

ZOICA ALEXANDRINA CENUȘE

# **ECHILIBRE DE FAZĂ**

**Curs pentru studenții secției Chimie Fizică**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI**



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota

III 471325

Inventar

C1999202668

**ZOICA ALEXANDRINA CENUȘE**

# **ECHILIBRE DE FAZĂ**

**Curs pentru studenții secției Chimie Fizică**

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI**  
**- 1999 -**





# CUPRINS

Notatii	9
Introducere	11
<b>Cap. I. CRITERII DE ECHILIBRU ȘI STABILITATE A FAZELOR</b>	<b>13</b>
1.1. Introducere	13
1.2. Criterii de echilibru termodinamic	13
1.3. Definirea fazei și stabilirea numărului de faze	14
1.4. Condiții de stabilitate a fazelor	16
1.4.1. Condiții de stabilitate termică	19
1.4.2. Condiții de stabilitate mecanică	24
1.4.3. Condiții de stabilitate derivate din condițiile termică și mecanică	27
1.4.4. Condiții de stabilitate în raport cu difuzia	32
1.4.5. Corelații între condițiile de stabilitate	37
1.5. Stabilirea numărului de componenți independenți	39
1.6. Legea fazelor	43
1.6.1. Clasificarea sistemelor eterogene în funcție de variantă	48
1.7. Ecuațiile generale diferențiale ale echilibrului eterogen	52
Bibliografie	58
<b>Cap. II. FAZA GAZOASĂ (în colaborare cu Șt. Perișanu)</b>	<b>59</b>
II.1. Ecuații de stare	59
II.1.1. Generalități	59
II.1.2. Ecuații cubice de stare	65
II.1.2.1. van der Waals	65
II.1.2.2. Redlich-Kwong	70
II.1.2.3. Soave	77
II.1.2.4. Peng-Robinson	80
II.1.2.5. Ecuații cubice de stare cu mai mult de doi parametri	82
II.2. Principiul stărilor corespondente	93
Bibliografie	100
<b>Cap. III. FAZA LICHIDĂ (în colaborare cu Șt. Perișanu)</b>	<b>103</b>
III.1. Generalități	103
III.2. Relații $P$ - $V$ - $T$ ale stării lichide	104
III.3. Ecuații de stare ale lichidelor bazate pe modele ale stării lichide	110
III.4. Funcții termodinamice ale lichidelor	113
III.5. Soluții de neelectroliți	119
III.5.1. Fugacitate, activitate și coeficient de activitate	120

III.5.1.1. Stan standard .....	124
III.5.1.2. Relații termodinamice între funcții de abatere de la idealitate .....	130
III.5.2. Metode de evaluare a coeficienților de activitate .....	137
III.5.2.1. Din teoria soluțiilor regulate folosind parametrii de solubilitate .....	137
III.5.2.2. Din proprietăți ale componentelor puri .....	147
III.5.2.2.1. Modelul ASOG .....	147
III.5.2.2.2. Modelul UNIFAC .....	149
III.5.2.2.3. Modelul DISQUAC al lui Kehiaian și Sandler .....	153
III.5.3. Ecuații de corelare a coeficienților de activitate .....	155
III.5.3.1. Generalități .....	155
III.5.3.2. Ecuația Margules .....	162
III.5.3.3. Ecuația van Laar .....	166
III.5.3.4. Ecuația Wilson .....	170
III.5.3.4.1. Evaluarea parametrilor .....	176
III.5.3.4.2. Forme modificate ale ecuației Wilson .....	181
III.5.3.5. Ecuația NRTL .....	184
III.5.3.5.1. Evaluarea parametrilor .....	186
III.5.3.6. Ecuația UNIQUAC .....	189
III.5.4. Metode experimentale de obținere a coeficienților de activitate .....	191
III.5.4.1. Măsurători de presiune osmotică .....	192
III.5.4.2. Măsurători de tensiuni electromotoare .....	193
III.5.4.3. Măsurători de scădere a punctului de îngheț al soluției ..	196
III.5.4.4. Măsurători de creștere a punctului de fierbere al soluției .....	197
III.5.4.5. Măsurători de presiuni de vapori .....	198
III.5.4.6. Măsurători de distribuție a unui solut între doi solvenți nemiscibili .....	198
III.5.4.7. Măsurători de echilibru de fază lichid-vapori .....	201
III.5.4.8. Coeficienți de activitate la diluție infinită .....	202
Bibliografie .....	207

## Cap. IV. ECHILIBRUL DE FAZĂ ÎN SISTEME MONOCOMPONENTE .....

IV.1. Teoria generală a transformărilor de fază .....	215
IV.2. Tranziții de fază de ordinul I .....	219
IV.2.1. Ecuații generale .....	219
IV.2.2. Ecuații ale presiunii de vapori .....	225
IV.2.3. Dependența punctului de fierbere de presiune .....	245

IV 2 4	Dependența presiunii de vapori a fazelor condensate de presiunea totală	248
IV 2 5	Efectul tensiunii superficiale asupra presiunii de vapori	252
IV 2 6	Transformări polimorfe (în colaborare cu Șt. Perişanu)	254
IV 2 7	Diagrame de fază $S, P, C, H_2O, SiO_2$	263
IV 3	Tranziții de fază de ordinul II	273
IV 3 1	Tranziții în $H_2O$ lichid	280
IV 4	Fenomene critice în sisteme monocomponente. Teorema Maxwell	282
	Bibliografie	293
Cap. V	ECHILIBRUL DE FAZĂ ÎN SISTEME BICOMPONENTE	297
V 1	Echilibrul lichid-vapori	297
V 1 1	Echilibrul lichid-vapori în sisteme binare cu componenți miscibili în ambele faze	297
V 1 1 1	Considerații generale	297
V 1 1 2	Date experimentale de echilibru lichid-vapori	298
V 1 1 3	Raportul de vaporizare la echilibru	303
V 1 1 4	Fugacitatea parțială a unui component al fazei lichide și metode de apreciere (din date experimentale, prin metoda Chao-Seader, din extrapolarea unei ecuații a presiunii de vapori, din combinarea diferitelor ecuații)	306
V 1 1 5	Fugacitatea parțială a unui component al fazei de vapori	310
V 1 1 6	Presiunea de convergență. Azeotropie	312
V 1 1 7	Soluții de gaze în lichide	320
V 1 1 8	Echilibrul lichid-vapori în condiții critice și supracritice	323
V 1 1 9	Diagrame de fază lichid-vapori	334
V 2	Echilibrul lichid-lichid	343
V 2 1	Miscibilitate și stabilitate termodinamică	343
V 2 2	Echilibrul lichid-lichid în sisteme binare	349
V 2 2 1	Condiții de stabilire a convexității	349
V 2 2 2	Determinarea parametrilor ecuațiilor de corelare ale coeficienților de activitate	350
V 2 2 3	Calcularea compozițiilor fazelor în echilibru (A. procedeu numeric Newton-Raphson; B. metoda diagramelor; C. metoda dublei tangente; D. metoda reprezentării rectangulare; E. metoda nodului de compoziție; F. metoda solubilității unilaterale)	351
V 2 2 4	Influența temperaturii	357
V 2 3	Diagrame de echilibru lichid-lichid	357
V 3	Echilibrul lichid-solid	360

V.3.1. Introducere .....	360
V.3.2. Echilibrul lichid-solid în soluție .....	361
V.3.2.1. Influența temperaturii asupra solubilității .....	365
V.3.2.2. Influența presiunii asupra solubilității .....	367
V.3.2.3. Influența coeficienților de activitate asupra solubilității .....	367
V.3.2.4. Solubilitatea solidelor în gaze supercritice .....	369
V.3.3. Echilibrul lichid-solid în topituri .....	373
V.3.3.1. Sisteme cu miscibilitate totală în faza lichidă și solidă .....	374
V.3.3.2. Sisteme cu miscibilitate parțială în fază lichidă sau solidă .....	378
Bibliografie .....	381
APENDIX A .....	385
APENDIX B .....	386
APENDIX C .....	390

# NOTAȚII

<i>a</i>	activitate
<i>A</i>	afinitate
<i>c</i>	molaritate, capacitate calorică specifică, viteza luminii
<i>C</i>	capacitate calorică
<i>d</i>	număr de componenți în legea fazelor
<i>D</i>	diferențială
<i>D</i>	determinant
<i>e</i>	sarcină electrică
<i>E</i>	intensitatea câmpului electric
<i>E</i>	forță electromotoare
<i>f</i>	fugacitate, varianță
<i>F</i>	energie liberă Helmholtz exprimată pe mol
<i>g</i>	faza gazoasă, coeficient osmotic
<i>G</i>	entalpia liberă Gibbs
<i>h</i>	constanta Planck
<i>H</i>	entalpie, constanta Henry
<i>H</i>	entalpia componentului pur, entalpie promol
<i>i</i>	componenți
<i>I</i>	constanta de integrare
<i>j</i>	echivalentul mecanic al caloriei
<i>k</i>	constanta Boltzman
<i>K</i>	constanta de repartiție Nernst, constanta de echilibru
<i>n</i>	constanta ebulioscopică, crioscopică
<i>l</i>	stare lichidă
<i>m</i>	masă, molalitate
<i>M</i>	masă moleculară
<i>n</i>	număr de moli
<i>N</i>	număr de molecule
<i>N</i>	numărul lui Avogadro
<i>P</i>	presiune, număr de faze
<i>Q</i>	căldură, funcția obiectiv
<i>r</i>	distanță
<i>R</i>	constanta universală a gazelor, stare inițială a sistemului
<i>s</i>	stare solidă
<i>S</i>	entropie
<i>S</i>	entropie molară
<i>T</i>	temperatură termodinamică în grade Kelvin
<i>U</i>	energie internă
<i>v</i>	viteză

$V$	volumul moli de substanță
$V$	volumul a $n$ moli de substanță
$V_i$	volumul molar al componentului $i$
$W$	lucru mecanic
$x$	fracție molară a fazei lichide
$y$	fracție molară a fazei gazoase
$Y$	mărimă termodinamică extensivă
$\bar{Y}$	mărimă molară parțială
$\bar{Y}$	mărimă molară medie
$z$	cifră de coordinație
$Z$	funcție de partiție, factor de compresibilitate
$\alpha$	coeficient de expansiune volumetrică, fază, volatilitate relativă
$\beta$	fază, coeficient de compresibilitate
$\Gamma$	energie potențială
$\gamma$	coeficient de activitate, tensiune superficială
$\delta$	operator de variație infinitesimală
$\Delta$	operator de variații integrale
$\epsilon$	constantă dielectrică
$\epsilon_0$	energie de interacție la distanță infinită
$\lambda$	grad de avansare a reacției, grad de perturbare
$\mu_i$	potențial chimic al componentului $i$
$\omega$	factor acentric
$\chi$	compresibilitate izotermă
$\theta$	temperatura caracteristică, creșterea punctului de fierbere al soluției față de solvent, scăderea punctului de îngheț al soluției
$\nu$	coeficient stoechiometric, frecvență
$\pi$	presiune osmotică, produs
$\varphi$	densitate, potențial de interacție
$\Sigma$	sumă
$\Phi$	potențial termodinamic Planck, coeficient de fugacitate al fazei de vapori
$\sigma$	diametrul sferei rigide, diametru molecular

# INTRODUCERE

Cursul "Echilibre de fază" este scris pentru studenții care vor să aprofundeze un domeniu restrâns al termodinamicii chimice și care au audiat un curs general de termodinamică chimică

Acest curs familiarizează studenții cu noțiuni specifice echilibrului de fază ca: noțiunea de component, fază, regula fazelor, condiții de stabilitate a fazelor. Aceste mărimi și legi odată introduse permit studierea echilibrelor de fază în sisteme mono și policomponente.

Ele permit calcularea mărimilor esențiale în echilibrul de fază ca: funcții de exces, fugacități și coeficienți de activitate și de fugacitate, precum și corelarea lor cu ecuații de stare sau empirice consacrate

Cursul oferă studenților un instrument operativ pentru calcularea funcțiilor termodinamice care pot caracteriza fazele, componenții, sistemele sau procesele.

Mărimile termodinamice obținute constituie mărimi de bază în proiectarea și operarea instalațiilor industriale.

Procese de inginerie chimică de primă importanță sunt procesele de amestecare, de conversie sau separare, implicând gaze, lichide și solide. Cartea, prezentând bazele teoretice termodinamice precum și aspectele practice ale calculării condițiilor de echilibru ale fazelor în diverse procese industriale constituie un material de referință dar și de autostudiu al domeniului echilibrelor de fază.

Datorită importanței subiectului și conexiunii cu alte domenii ale ingineriei chimice, cu cât se studiază mai multe aspecte ale echilibrelor de fază, cu atât mai mult recunoașterea este mai profundă, mai aproape de esența fenomenului de echilibru de fază.





# CRITERII DE ECHILIBRU ȘI STABILITATE A FAZELOR

## I.1. Introducere

Echilibrul de fază poate fi considerat un caz particular al condiției generale de echilibru termodinamic. În acest caz procesul în care se urmărește atingerea stării de echilibru este procesul în urma transferului componentelor dintr-o fază în alta.

Sistemele eterogene sunt sisteme polifazice. Pentru investigarea echilibrelor în aceste sisteme trebuiesc caracterizate din punct de vedere termodinamic, fazele.

Studiul sistemelor eterogene a fost fundamentat de Gibbs [1] pe baza mecanicii analitice a lui Lagrange.

## I.2. Criterii de echilibru termodinamic

Principiul II al termodinamicii introduce drept criteriu de echilibru al proceselor, relația:

$$TdS = \delta Q + \delta Q' \quad [1.1]$$

În procese reversibile, nu se generează căldură necompensată în interiorul sistemului, deci  $\delta Q' = 0$ .

În cazul sistemelor izolate adiabatic

$$TdS = \delta Q' \quad [1.2]$$

iar la echilibru

$$dS_{ad} = 0 \quad [1.2']$$

adică procesele adiabatic reversibile sunt izentropice; în schimb în procese spontane, desfășurate în sistem adiabatic, entropia crește, tinzând la valoarea maximă corespunzătoare stării de echilibru.

Dacă se corelează expresia diferențială a principiului unu al termodinamicii:

$$\delta Q = dU + PdV \quad [1.3]$$

cu expresia diferențială a principiului doi, se obține expresia

$$dU = TdS - PdV \quad \delta Q' \quad [1.4]$$

Deci starea de echilibru în procese care se desfășoară la entropie și volum constante este atinsă la valoarea minimă a energiei interne

$$dU_{S,V} = 0 \quad [1.4']$$

Practic, acest criteriu de echilibru se folosește înlocuind energia internă prin transformata sa Legendre

$$F = U - TS \quad [1.5]$$

În mod similar se introduce entalpia liberă Gibbs,  $G$ , ca transformata Legendre a entalpiei  $H$

$$G = H - TS \quad [1.6]$$

Ecuatia [1.1] se transformă, prin diferențierea și introducerea ecuațiilor [1.5] și [1.6] în

$$\delta Q' = (-dU + TdS + SdT)_{T,P} \quad [1.7]$$

respectiv

$$\delta Q' = (-dH + TdS + SdT)_{T,P} \quad [1.8]$$

În cazul proceselor izoterme-izobare

$$\delta Q = -dG_{T,P} \quad [1.9]$$

În studiul echilibrelor de fază se utilizează de obicei energia liberă Gibbs ca potențial termodinamic, așa că cea mai generală condiție de echilibru folosită este

$$dG_{T,P} = 0 \quad [1.10]$$

### 1.3. Definirea fazei și stabilirea numărului de faze

Faza ( $f$ ) în echilibru reprezintă partea omogenă a unui sistem eterogen ale cărei proprietăți fizice, chimice și compoziție sunt identice în toate punctele și care este separată de alte faze ale sistemului eterogen printr-o suprafață de separare (interfață). Faza, indiferent de masă, compactă sau separată în cantități mici, contribuie într-o aceeași măsură la stabilirea echilibrului în sistemul eterogen.

În sistemele termodinamice cu volume și mase apreciabile, proprietățile interfețelor între faze nu au o influență mare asupra proprietăților întregului

sistem motiv pentru care fenomenele de interfață sunt neglijate. Așa se procedează la deducerea legii fazelor când proprietățile suprafețelor de separare nu sunt luate în considerare.

În schimb, în cazul sistemelor constând dintr-un număr mic de molecule, acesta nu poate fi împărțit într-un strat superficial și marea masă a sistemului eterogen, din această cauză conceptul de fază nu se poate aplica sistemelor cu volum mic. Proprietățile unor astfel de sisteme depind apreciabil de proprietățile și dimensiunile interfețelor. Astfel de sisteme sunt studiate în chimia coloidală.

Într-un sistem eterogen fazele sunt aranjate în ordinea densității în câmp gravitațional. Tranziția de la o fază la alta se face printr-un salt în valoarea proprietăților fizice și uneori chimice ca de exemplu: densitatea, indicele de refracție, spectrele de absorbție, difractogramele cu raze X sau neutroni.

Faza unui sistem eterogen poate avea una din cele trei stări de agregare: gazoasă, lichidă sau solidă.

Gazele se amestecă complet între ele în orice proporție, constituind o singură fază gazoasă.

Lichidele [2] se pot amesteca sau nu în anumite domenii de concentrație formând soluții lichide care pot fi cu miscibilitate completă (de exemplu soluții de hidrocarburi lichide) sau cu miscibilitate limitată, când se formează soluții conjugate, fiecare substanță constituind o fază distinctă (de exemplu sistemul fenol - apă).

Se întâlnesc frecvent sisteme de 2-3 lichide nemiscibile (ca de exemplu sistemul apă - benzen - mercur) dar s-au găsit și sisteme polifazice lichide formate dintr-o succesiune de unsprezece lichide [3].

Solidul, din punct de vedere termodinamic, este caracterizat prin cristalinitate și fiecare formă (polimorfă) cristalină pură, constituită dintr-o singură specie chimică reprezintă o singură fază. Soluțiile solide corespund amestecurilor de constituenți chimici diferiți, cristalizați într-o anumită formă cristalină și constituie o singură fază; formarea soluțiilor solide impune condiții geometrice și energetice speciale constituenților sistemului eterogen.

Metodele de stabilire a numărului de faze ( $f$ ) distincte din sistemul eterogen precum și metodele de separare a lor sunt diferite ca principiu, depind de natura sistemului eterogen și pot fi de natură macroscopică sau structurală.

Astfel numărul de faze se poate stabili vizual în cazul echilibrelor lichid-vapori, lichid-lichid sau solid-lichid.

Metodele structurale cele mai utilizate pentru stabilirea numărului de faze sunt difractometria cu raze X, difuzia de neutroni care permite identificarea de tranziții de fază în solide datorită rotației unor fragmente ale unor macromolecule, calorimetrie dinamică diferențială, analiză termică diferențială, temperaturi de topire, presiuni de vapori, pierderi dielectrice, spectrometrie în infraroșu și Raman. Tranzițiile de fază rapide se pot studia într-un domeniu larg de temperatură prin măsurători de rezistență electrică, capacitate calorică, putere emisivă.

În ceea ce privește separarea fazelor, aceasta se poate face prin separare în câmp gravitațional ca în cazul sistemelor eterogene lichid-lichid (cu ajutorul pâlniei de separare) și prin filtrare în cazul sistemului eterogen solid-soluție sau prin separare în câmp centrifugal.

Mult mai complicată este operațiunea de separare a fazelor în sistemele eterogene solide pentru că în unele cazuri acestea sunt atât de intim amestecate încât suprafața de separare se poate observa numai microscopic. Acestea se pot separa în câmp magnetic, dacă prezintă proprietăți magnetice, prin flotație, adică prin adausul unor substanțe tensioactive care modifică tensiunea superficială a unor componenți ai sistemului în raport cu alți componenți sau pur și simplu mecanic.

Un exemplu de importanță excepțională, în ceea ce privește separarea de faze cristaline cu diferențe cristalografice mici, îl constituie separarea microscopică a antipozilor optici, cristalizați diferit, ai acidului tartric, realizată de Pasteur.

## **1.4. Condiții generale de stabilitate a fazelor**

Studiul termodinamic al stabilității cuprinde două etape [2].

În primul rând trebuie să se analizeze stabilitatea proprie, internă (întrinscă) a unui sistem omogen izolat și închis, iar în al doilea rând să se analizeze stabilitatea relativă a două sisteme care interacționează printr-un perete de contact cu anumite proprietăți (mobil, deci schimb de lucru mecanic; conductor termic sau izolant; permeabil, semipermeabil sau impermeabil la trecerea de substanță între cele două sisteme).

De aceea ecuațiile obținute, pentru faze omogene în echilibru, trebuiesc suplimentate cu ecuații noi care să indice condițiile în care o fază a unui

sistem omogen este stabilă sau în care un sistem eterogen în echilibru poate deveni omogen [4]

Condițiile de stabilitate de ordinul I (pentru sisteme omogene), exprimate în raport cu entropia  $dS > 0$  sau cu potențialele termodinamice:  $dV < 0$  ( $V = U, H, F, G$ ) sunt valabile atât pentru echilibrele stabile cât și pentru cele metastabile [5-6].

Condițiile de stabilitate a echilibrului de ordinul II, sau condiții de stabilitate a fazelor, redau situațiile în care o fază dată rămâne stabilă la anumite valori ale parametrilor de stare, fără trecerea ei în alte faze posibile.

În termodinamică, ca și în mecanică, se pot distinge trei tipuri de echilibru: un echilibru stabil, în care o perturbare infinit mică virtuală conduce la o schimbare infinit mică a stării de echilibru a sistemului, iar după înlăturarea cauzei care a provocat perturbarea, sistemul revine la starea de echilibru inițial, redată matematic prin ecuația  $dU > 0$ ; un echilibru metastabil, neutru sau nedeterminat, în care echilibrul sistemului este stabil în raport cu unele perturbări, adică  $dU > 0$  iar pentru toate celelalte perturbări  $dU = 0$  și, în fine, echilibrul este instabil dacă există o transformare cu  $dU < 0$ .

Pentru obținerea criteriilor de stabilitate de ordinul II considerăm un sistem termodinamic într-o stare  $R = R(T, P, \lambda)$ . Perturbând starea acestui sistem în raport cu compoziția (efectele acestei perturbări pot fi perturbarea configurației interne a fazei existente sau apariția unei noi faze în faza existentă), sistemul se regăsește într-o nouă stare  $R' = R'(T, P, \lambda')$ . Starea  $R$  este stabilă în raport cu perturbarea provocată dacă, conform condiției de stabilitate a echilibrului de ordinul I, variația de entropie asociată acestui proces, în sistem izolat, este:

$$dS < 0 \quad (1.11)$$

$$\text{sau} \quad TdS < 0 \quad (1.12)$$

$$\text{adică:} \quad \delta Q + \delta Q' < 0 \quad (1.13)$$

$$dH - VdP + Ad\lambda < 0 \quad (1.14)$$

care în condițiile impuse mai sus:  $T = ct$  și  $P = ct$  conduce la:

$$A_R < 0 \quad (1.15)$$

Căldura necompensată asociată acestei transformări se scrie:

$$Q'_{pp} = \int_{\lambda}^{\lambda'} A(\lambda) d\lambda < 0 \quad (1.16)$$

Se disting astfel două categorii de perturbații: perturbații unilaterale în care  $\lambda$  are un singur semn (pozitiv) și bilaterale în care  $\lambda$  poate fi pozitiv și negativ

În cazul perturbației unilaterale a lui  $\lambda$  este aplicabilă condiția  $A_R < 0$  în timp ce în cazul perturbațiilor bilaterale  $A_R = 0$ .

Pentru ca sistemul aflat în starea  $R$  să fie în echilibru stabil în raport cu  $\lambda$ , având în vedere că  $Q'_{RR'} < 0$  trebuie respectată și inegalitatea (funcție monoton descrescătoare)

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T,P} < 0 \quad [I.17]$$

ceea ce înseamnă că  $A_R$  este funcție descrescătoare dacă  $\left( \frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = 0$ .

Condițiile de stabilitate a echilibrului de ordinul I exprimate în raport cu potențialele termodinamice, pentru perturbații unilaterale, sunt:

$$\begin{aligned} A &= -\Delta G_{T,P} = -\Delta F_{T,P'} = -\Delta U_{S,P'} = -\Delta H_{S,P} = -\left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} = -\left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,P'} = \\ &= -\left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{S,P'} = -\left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{S,P} < 0 \end{aligned} \quad [I.18]$$

de unde:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{S,P'} > 0; \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{S,P} > 0; \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T,P'} > 0 \text{ și } \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} > 0 \quad [I.19]$$

în timp ce condițiile de stabilitate ale echilibrului de ordinul II se obțin din expresii de forma:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (A) = \frac{\partial}{\partial \lambda} (-\Delta G) = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right) = -\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} \quad [I.20]$$

și sunt:

$$-\left( \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} \right)_{S,P'} < 0; -\left( \frac{\partial^2 H}{\partial \lambda^2} \right)_{S,P} < 0; -\left( \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right)_{T,P'} < 0; -\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} \right)_{T,P} < 0 \quad [I.21]$$

ceea ce înseamnă că stabilitatea echilibrului unui sistem corespunde minimului potențialului termodinamic deoarece  $-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2}\right)_{S,P} < 0$  înseamnă

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2}\right)_{S,P} > 0, \text{ adică un minim.}$$

### 1.4.1. Condiții de stabilitate termică

Considerăm un sistem unicomponent aflat într-o singură fază,  $\alpha$ , care conține  $n$  moli de substanță. Sistemul este închis și izolat.

În sistemul inițial neperturbat  $n^\alpha = n$ .

Provocăm o perturbare a echilibrului sistemului prin modificarea compoziției fazei inițiale  $\alpha$  cu o cantitate infinitesimală  $d\lambda$  care conduce la apariția altei faze  $\beta$  în cantitate  $d\lambda$ .

Astfel în momentul inițial la  $t = 0$   $n = n^\alpha$  și  $n^\beta = 0$ , în timp ce, după perturbare, la timpul  $t$   $n^\alpha = n - d\lambda$  și  $n^\beta = d\lambda$ .

Volumul unui mol,  $V^\beta$ , și energia internă a unui mol,  $U^\beta$ , a noii faze  $\beta$  diferă infinitesimal față de valorile acestor mărimi din sistemul inițial considerat neperturbat, adică față de  $V$  și  $U$ , deci

$$U^\alpha = U + dU^\alpha; V^\alpha = V + dV^\alpha \quad [1.22]$$

$$U^\beta = U + dU^\beta; V^\beta = V + dV^\beta \quad [1.23]$$

Înainte de perturbării, volumul total al sistemului unifazic, unicomponent este  $V = nV$ , în timp ce în stare perturbată, volumul total al sistemului  $V^p$  este dat de suma dintre volumul fazei  $\alpha$ , în stare perturbată, la care se adaugă volumul noii faze formate  $\beta$ , adică:

$$V^p = (n - d\lambda)(V + dV^\alpha) + d\lambda(V + dV^\beta) \quad [1.24]$$

Variația de volum în urma procesului de perturbare este:

$$dV = V^p - V = V^p - nV \quad [1.25]$$

Cum sistemul este închis,  $V = cV$  și deci  $dV = 0$ , adică:

$$dV = nV + ndV^\alpha - Vd\lambda - d\lambda dV^\alpha + Vd\lambda + d\lambda dV^\beta - nV = 0 \quad [1.26]$$

de unde

$$dV^\alpha(n - d\lambda) + d\lambda dV^\beta = 0 \quad \text{sau}$$

$$dV^{\alpha} = \frac{d\lambda dV^{\beta}}{n - d\lambda} \quad [1.27]$$

Din această ecuație se vede că variația volumului molar al fazei inițiale  $\alpha$  este proporțională cu variația de volum a noii faze formate,  $dV^{\beta}$ , dar cu semn schimbat, ceea ce înseamnă că scăderea volumului molar al unei faze are loc pe seama creșterii volumului molar al celeilalte faze, volumul ansamblului menținându-se constant.

Aplicăm același procedeu de perturbare în raport cu funcția termodinamică - energie internă, impunând condiția ca energia internă totală a ansamblului să fie constantă, dacă sistemul se află în echilibru. Pentru sistemul neperturbat:  $U = nU$ ,  $U$  fiind energia internă a unui mol de substanță.

În stare perturbată, energia internă a sistemului este dată de suma energiei interne a fazei inițiale perturbate și a noii faze apărute  $\beta$ .

$$U^p = (n - d\lambda)(U + dU^{\alpha}) + d\lambda(U + dU^{\beta}) \quad [1.28]$$

Variația de energia schimbată în procesul perturbării, adică a apariției noii faze  $\beta$  este:

$$dU = U^p - U = U^p - nU = nU + ndU^{\alpha} - U d\lambda - d\lambda dU^{\alpha} + U d\lambda + d\lambda dU^{\beta} - nU$$

de unde, pentru că sistemul este izolat, rezultă:

$$dU^{\alpha} = - \frac{dU^{\beta} d\lambda}{n - d\lambda} \quad [1.29]$$

în care se observă că  $dU^{\alpha}$  și  $dU^{\beta}$  au semne contrare adică dacă energia internă molară a unei faze scade, a celeilalte faze crește, astfel încât numărul total de moli și energia internă totală în sistem să rămână neschimbate în ansamblu.

În cazul entropiei pentru sistemul neperturbat se obține valoarea  $S = nS$  în care  $S$  este entropia unui mol de substanță iar  $n$  numărul de moli.

Considerăm că  $S = S(U, V)$ . După perturbație

$$S^{\alpha} = S^{\alpha}(U + dU^{\alpha}, V + dV^{\alpha}) \quad \text{în timp ce} \quad S^{\beta} = S^{\beta}(U + dU^{\beta}, V + dV^{\beta})$$

Cum aceste perturbații de energie internă și volum sunt infinitesimale se face o dezvoltare în serie Taylor a funcțiilor de mai sus și se rețin termenii până la puterea a două a variațiilor  $dV$  și  $dU$ . Pentru entropia fazei  $\alpha$  rezultă:



$$\begin{aligned}
S^\alpha(V + dV^\alpha, U + dU^\alpha) = S(V, U) + & \left\{ \left[ \frac{\partial S(V, U)}{\partial V} \right]_U dV^\alpha + \left[ \frac{\partial S(V, U)}{\partial U} \right]_V dU^\alpha \right\} + \\
+ \frac{1}{2!} & \left\{ \left[ \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial V^2} \right]_U (dV^\alpha)^2 + 2 \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial V \partial U} dV^\alpha dU^\alpha + \left[ \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial U^2} \right]_V (dU^\alpha)^2 \right\} \\
& [1.30]
\end{aligned}$$

în timp ce entropia noii faze  $\beta$ , apărută în urma perturbației provocate, este:

$$\begin{aligned}
S^\beta(V + dV^\beta, U + dU^\beta) = S(V, U) + & \left\{ \left[ \frac{\partial S(V, U)}{\partial V} \right]_U dV^\beta + \left[ \frac{\partial S(V, U)}{\partial U} \right]_V dU^\beta \right\} + \\
+ \frac{1}{2!} & \left\{ \left[ \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial V^2} \right]_U (dV^\beta)^2 + 2 \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial V \partial U} dV^\beta dU^\beta + \left[ \frac{\partial^2 S(V, U)}{\partial U^2} \right]_V (dU^\beta)^2 \right\} \\
& [1.31]
\end{aligned}$$

După perturbație, entropia sistemului se calculează aditiv din entropia fazei inițiale,  $\alpha$ , perturbată și entropia fazei apărute  $\beta$ .

$$S^p = (n - d\lambda)S^\alpha + d\lambda S^\beta \quad [1.32]$$

Variația entropiei în urma procesului perturbațional este:

$$dS = S^p - S = S^p - nS = (n - d\lambda)S^\alpha + d\lambda S^\beta - nS \quad [1.33]$$

în care înlocuim  $S^\alpha$  și  $S^\beta$  din dezvoltările Taylor:

$$\begin{aligned}
dS = (n - d\lambda) & \left[ S + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV^\alpha + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU^\alpha + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (dV^\alpha)^2 + \right. \\
+ \frac{2}{2!} & \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV^\alpha dU^\alpha + \left. \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (dU^\alpha)^2 \right] + d\lambda \left[ S + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV^\beta + \right. \\
+ \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V & dU^\beta + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (dV^\beta)^2 + \frac{2}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV^\beta dU^\beta + \\
+ \frac{1}{2!} & \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (dU^\beta)^2 \left. \right] - nS \\
& [1.34]
\end{aligned}$$

în care înlocuim expresiile lui  $dV^\alpha$  și  $dU^\alpha$  din ecuațiile [1.27] și [1.28]. Se obține:

$$\begin{aligned}
dS = (n - d\lambda) \left[ S + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_r \frac{d\lambda dV^\theta}{n - d\lambda} + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_r \frac{d\lambda dU^\theta}{n - d\lambda} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_r \left( \frac{d\lambda dV^\theta}{n - d\lambda} \right)^2 \right. \\
\left. + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \frac{(d\lambda)^2 dV^\theta dU^\theta}{(n - d\lambda)^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \left( \frac{d\lambda dU^\theta}{n - d\lambda} \right)^2 \right] + d\lambda \left[ S + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_r dV^\theta + \right. \\
\left. + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_r dU^\theta + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_r (dV^\theta)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV^\theta dU^\theta + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_r (dU^\theta)^2 \right] - \\
-nS
\end{aligned} \quad [1.35]$$

Desfăcând parantezele și reducând termenii asemenea se observă că termenii care nu conțin derivate și cei conținând derivate de ordinul I dispar astfel că se obține:

$$\begin{aligned}
dS = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_r \left[ \frac{n(d\lambda dV^\theta)^2 - (d\lambda)^3 (dV^\theta)^2 - (n - d\lambda)^2 d\lambda (dV^\theta)^2}{(n - d\lambda)^2} \right] + \\
+ \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \left[ \frac{n(d\lambda)^2 - (d\lambda)^3 + d\lambda(n - d\lambda)^2}{(n - d\lambda)^2} \right] dU^\theta dV^\theta + \\
+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_r \left[ \frac{n(d\lambda)^2 (dU^\theta)^2 - (d\lambda)^3 (dU^\theta)^2 + (n - d\lambda)^2 d\lambda (dU^\theta)^2}{(n - d\lambda)^2} \right]
\end{aligned}$$

Efectuând calculele în parantezele pătrate se obține:

$$\begin{aligned}
dS = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_r \frac{nd\lambda (dV^\theta)^2}{n - d\lambda} + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \frac{nd\lambda}{n - d\lambda} dU^\theta dV^\theta + \\
+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_r \frac{nd\lambda (dU^\theta)^2}{n - d\lambda} \quad \text{sau}
\end{aligned}$$

$$dS = \frac{1}{2} \frac{nd\lambda}{n - d\lambda} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_r (dV^\theta)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} dV^\theta dU^\theta + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_r (dU^\theta)^2 \right] \quad [1.36]$$

Se împarte valoarea lui  $dS$  cu  $d\lambda$ , adică:

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{1}{2} \frac{n}{n - d\lambda} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (dV^\beta)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU^\beta dV^\beta + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (dU^\beta)^2 \right] \quad [1.37]$$

Deoarece  $d\lambda \ll n$ , se neglijează valoarea lui  $d\lambda$  comparativ cu  $n$  de la numitor, se simplifică cu  $n$  și se obține:

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (dV^\beta)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU^\beta dV^\beta + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (dU^\beta)^2 \right] \quad [1.38]$$

La entalpie constantă, afinitatea chimică este:

$$A = -\Delta G_{T,P} = -[\Delta H - T\Delta S] = T\Delta S$$

de unde  $A = T \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{U,T,P} \quad [1.39]$

Din combinarea ecuațiilor [1.38] și [1.39] rezultă:

$$A = \frac{T}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (dV^\beta)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU^\beta dV^\beta + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (dU^\beta)^2 \right] < 0 \quad [1.40]$$

deoarece pentru un sistem aflat într-o stare oarecare  $R$  trebuie respectat criteriul  $A_R < 0$  (ecuația [1.15]).

Respectarea acestui criteriu pentru orice valori ale lui  $dU^\beta$  și  $dV^\beta$ , pozitive sau negative, impune ca între derivatele parțiale din ecuația [1.40] să existe următoarele relații matematice prezentate în APENDIX A:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V < 0 \quad [1.41]$$

simultan cu:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U \cdot \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V > \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \quad [1.42]$$

Dar ecuația [1.41] se mai poate scrie în forma:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \right]_V = \left[ \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \right]_V < 0 \quad [1.43]$$

De unde rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \quad [1.44]$$

știind că  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

Dar ecuația [1.41] impune că:

$$-\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{C_V} < 0 \quad [1.45]$$

din care  $C_V > 0$  [1.46]

expresie care reprezintă condiția de stabilitate termică a oricărei faze a unui sistem eterogen.

Capacitatea calorică, la volum constant, a unui sistem omogen în stare de echilibru stabil este întotdeauna pozitivă. Sau cu alte cuvinte, în urma transferului izocor de căldură unui sistem omogen, în echilibru stabil, temperatura sa trebuie să crească. Dacă se provoacă creșterea izocoră a temperaturii unui sistem eterogen, în echilibru, este stabilă faza a cărei capacitate calorică, la volum constant, este mai mare.

O consecință imediată a relației [1.46] rezultă ținând seama că

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad [1.47]$$

Cum  $C_V > 0$  rezultă că și  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0$  [1.48]

adică entropia unei faze pure stabile crește cu creșterea temperaturii.

### 1.4.2. Condiții de stabilitate mecanică

Criteriul de stabilitate termică dat de ecuația [1.45] este integral satisfăcut dacă se respectă simultan și condiția introdusă de ecuația [1.42]. Termenii inegalității [1.42] au următoarele valori.

Primul factor se obține pornind de la expresia combinată a principiilor I și II ale termodinamicii pentru procese reversibile:

$$TdS = dU + PdV$$

care la energie constantă devine:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{T} \quad [1.49]$$

Rezultă că:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{P}{T}\right)\right]_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{P}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \quad [1.50]$$

Pentru evaluarea derivatelor parțiale din membrul drept al ecuației [1.50] se procedează la operațiile cunoscute de schimbare a variabilei. Astfel se obține:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \quad [1.51]$$

Pe de altă parte:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \quad [1.52]$$

sau ținând seama de semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}{C_V} \quad [1.53]$$

Înlocuind [1.51] și [1.53] în [1.50] rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] \right\} + \frac{P}{T^2} \cdot \frac{1}{C_V} \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] \quad [1.54]$$

Desfășcând parantezele și grupând termenii rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{C_V} \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T} \right]^2 \quad [1.55]$$

Derivata mixtă de ordinul 2 din ecuația [1.42] se calculează în mod similar

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

deci

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{1}{C_V T^2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \quad [1.56]$$

Introducând ecuațiile [1.44], [1.55] și [1.56] în [1.42] rezultă inegalitatea

$$-\frac{1}{T^2 C_V} \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{C_V} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T} \right]^2 \right\} > \frac{1}{C_V^2 T^2} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{P}{T} \right]^2 \quad [1.57]$$

Reducând termenii asemenea, rezultă imediat:

$$-\frac{1}{T^3 C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

ceea ce conduce la:

$$-\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \quad [1.58]$$

Această relație reprezintă condiția de stabilitate mecanică a unei faze care stipulează că pentru toate fazele stabile sau metastabile, coeficientul de

compresibilitate  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\lambda}$  este întotdeauna pozitiv, sau cu alte

cuvinte, pentru un sistem omogen de compoziție constantă în starea de echilibru stabil, micșorarea izotermă a volumului provoacă creșterea presiunii și invers.

Dacă coexistă două faze în echilibru și se provoacă creșterea izotermă a presiunii, va fi mai stabilă faza al cărei volum specific este mai mic.

Aceste două condiții, termică și mecanică, deci inegalitățile [1.46] și [1.58] stabilesc condițiile necesare și suficiente pentru ca o fază să fie stabilă în raport cu faza imediat învecinată. Trebuie menționat că pentru o fază compusă din diverși constituenți, aceste condiții de stabilitate sunt necesare dar nu și suficiente. În acest caz trebuie luată în considerare și stabilitatea în raport cu faza învecinată care diferă prin compoziție în raport cu faza inițială.

### 1.4.3. Condiții de stabilitate derivate din condițiile termică și mecanică

#### A. Condiție de stabilitate exprimată în raport cu $C_P$

Pornind de la schimbarea de variabilă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V'} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V'} \quad [1.59]$$

și ținând seama că  $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V'}$  și  $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  rezultă:

$$\frac{C_V}{T} = \frac{C_P}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V'}, \text{ din care}$$

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V'} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad [1.60]$$

Cum dintr-o relație de tip Maxwell  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ , iar dintr-o ecuație implicită de stare scrisă sub formă diferențială

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \text{ se extrage:}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V'} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad [1.61]$$

rezultă că:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad [1.62]$$

$$C_p - C_v = 0 \text{ pentru } c\lambda = T \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_p \right] \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_p > 0 \text{ și } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_p < 0$$

Ținând seama și de relația [1.46] rezultă  $C_p > 0$  adică  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p > 0$  [1.63]

Deci un sistem omogen, în echilibru stabil, are capacitatea calorică la presiune constantă în mod necesar pozitivă.

## B. Condiția de stabilitate exprimată în raport cu energia liberă Helmholtz

Putem deduce condiții de stabilitate a fazelor și prin utilizarea altor funcții termodinamice ca de exemplu potențialul termodinamic Helmholtz:  $F(T, V)$ . Considerăm că sistemul se află în stare de echilibru. Provoacă, la  $T=ct$ , o perturbație de volum de mărime  $dV$ , care se manifestă prin apariția unei noi faze  $\beta$  pe lângă faza inițială  $\alpha$ . Înaintea perturbării, energia liberă Helmholtz a fazei omogene unicomponente în cantitate de  $n$  moli este:  $F = nF$ . După perturbație va fi  $F^p = (n - d\lambda)F^\alpha + d\lambda F^\beta$ , iar variația de energie liberă Helmholtz în urma perturbării:

$$dF = F^p - F = (n - d\lambda)F^\alpha + d\lambda F^\beta - nF \quad [1.64]$$

Conform modalității de calcul prezentată în capitolul I.5 (ecuația [1.38]) se obține o expresie de forma:

$$\frac{dF}{d\lambda} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV^\alpha)^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} dV^\alpha dT^\alpha + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V (dT^\alpha)^2 \right] \quad [1.65]$$

dar cum  $T=ct$ , ecuația [1.65] se reduce la:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV^\alpha)^2 \right] \quad [1.66]$$

Cum condițiile de stabilitate de ordinul II impun ca  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T > 0$  rezultă

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right) \right]_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0, \text{ regăsindu-se condiția de}$$

stabilitate mecanică a fazelor.



### C. Condiția de stabilitate exprimată în raport cu energia internă

Energia internă este potențial termodinamic dacă parametrii asociați sunt  $S$  și  $V$ . Considerăm că se provoacă o perturbăție de volum și entropie. Energia sistemului neperturbat este  $U = nU$  iar a celui perturbat  $U^p = (n - d\lambda)U^a + d\lambda U^p$ , dar  $U^a$  este:

$$U^a(S + dS^a, V + dV^a) = U(S, V) + \frac{1}{1!} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS^a + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV^a \right] + \frac{1}{2!} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (dS^a)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dV^a dS^a + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (dV^a)^2 \right] \quad [1.67]$$

$$U^p(S + dS^p, V + dV^p) = U(S, V) + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS^p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV^p \right] + \frac{1}{2!} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (dS^p)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dV^p dS^p + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (dV^p)^2 \right] \quad [1.68]$$

S-a arătat că  $dV^a = -\frac{d\lambda dV^p}{n - d\lambda}$  (ecuația [1.27]); în mod similar și

$dS^a = -\frac{d\lambda dS^p}{n - d\lambda}$ , și prin urmare variația de energie internă în urma perturbării de volum și entropie produsă este:

$dU = U^p - U = (n - d\lambda)U^a + d\lambda U^p - nU$  care conduce la expresia:

$$dU = \frac{1}{2} \frac{nd\lambda}{n - d\lambda} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (dV^p)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS^p dV^p + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (dS^p)^2 \right] \quad [1.69]$$

Una din condițiile de stabilitate [1.19] este  $\left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{S,V} > 0$  [1.70]

care arată că variația de energie internă trebuie să fie pozitivă pentru ca starea inițială a sistemului să fie o stare stabilă.

Condiția este satisfăcută dacă toate derivatele de ordinul doi din expresia [1.69] sunt pozitive, adică:

$$a) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \right]_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0 \quad [1.71]$$

$$\text{deoarece } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

Inegalitatea [1.71] reprezintă o nouă condiție de stabilitate mecanică, în care parametrul menținut constant este parametrul extensiv entropia.

Ecuatia [1.71] stabilește că în starea de echilibru stabil a unei faze creșterea izentropă a presiunii este însoțită de micșorarea volumului și invers. Dacă se provoacă creștere izentropă a presiunii într-un sistem eterogen în echilibru, faza cea mai stabilă este cea cu volumul mai mic.

$$b) \text{ Dar și } \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \right]_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad [1.72]$$

regăsindu-se condiția de stabilitate termică [1.46].

$$c) \text{ În același timp: } \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \right] = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S > 0 \quad [1.73]$$

ceea ce înseamnă că pentru un sistem omogen în stare de echilibru stabil creșterea temperaturii, la entropie constantă, determină creșterea volumului.

În cazul coexistenței mai multor faze ale unui sistem eterogen, în echilibru stabil, la ridicarea izentropă a temperaturii faza mai stabilă este faza cu variația de volum mai mare.

Din condițiile de stabilitate obținute până acum, se desprind două categorii de reguli de stabilitate și anume:

**1. Regulile de stabilitate conform cărora derivatele parțiale ale variabilelor intensive  $T$  și  $(-P)$  în raport cu variabilele extensive conjugate sunt pozitive:**

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0, \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P > 0 \text{ adică } C_V > 0, C_P > 0 \text{ pentru } T > 0 \quad [1.74]$$

$$\left[ \frac{\partial (-P)}{\partial V} \right]_S > 0, \left[ \frac{\partial (-P)}{\partial V} \right]_T > 0 \quad [1.75]$$

**2. Regulile de stabilitate conform cărora derivatele parțiale ale variabilelor intensive în raport cu mărimea extensivă conjugată, considerând**

un anumit parametru extensiv constant, sunt egale sau mai mari decât derivatele omologe în care se menține constant parametrul intensiv conjugat.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_P \geq \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_P \text{ rezultată din } C_P \geq C_V \quad [1.76]$$

$$\left(\frac{\partial (-P)}{\partial V}\right)_S \geq \left(\frac{\partial (-P)}{\partial V}\right)_S \quad [1.77]$$

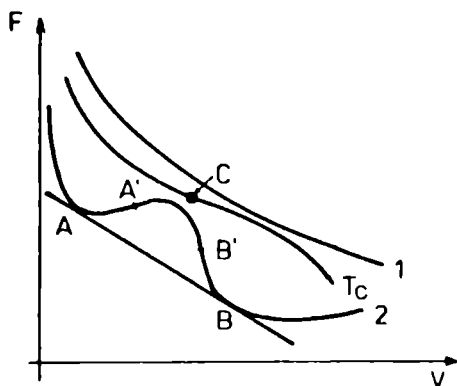


Fig. 1.1. Dependenta izotermă a energiei libere,  $F$ , de volumul molar,  $V$ .

Pentru a interpreta geometric o condiție de stabilitate să examinăm reprezentarea grafică din figura 1.1.

Deasupra temperaturii critice,  $T_c$ , se obține în reprezentarea  $F = F(V)$ , izoterma continuă 1, care arată că sistemul este stabil pentru orice valoare a volumului [7].

Sub valoarea temperaturii critice se obține izoterma 2 cu punctele de inflexiune  $A'$  și  $B'$  care corespund relațiilor

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad [1.78]$$

Domeniul  $A'B'$  este domeniul de instabilitate al sistemului, pentru că aici curba are un maximum nerespectând condiția de stabilitate  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0$ .

Punctele  $A$  și  $B$  sunt situate pe o tangentă comună adică

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_A = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_B = -P \text{ și reprezintă două faze în echilibru (spre exemplu}$$

faza lichidă și gazoasă) având o aceeași presiune și potențiale chimice egale.

Porțiunile  $AA'$  și  $BB'$  corespund stărilor de metastabilitate ale sistemului, punctele  $A'$  și  $B'$  fiind limitele metastabilității pentru care

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_T = 0 \text{ și implicit } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_T = 0.$$

#### 1.4.4. Condiții de stabilitate în raport cu difuzia

Un sistem binar omogen poate prezenta, în urma unei perturbații de concentrație, o eterogenitate în compoziția sa. Stabilitatea sistemului față de o astfel de perturbație se numește stabilitate față de difuzie.

Pentru a ajunge la expresia matematică a condiției de stabilitate în raport cu difuzia să considerăm un sistem omogen alcătuit din componentii 1 și 2, de fracții molare  $x_1$  și  $x_2$  și caracterizat de parametrii intensivi  $T, P$  constanți. Considerăm elementele de volum  $a$  și  $b$  din masa componentilor 1 și 2. Se notează cu  $\lambda$  gradul de perturbare provocat de trecerea unui mol de component 1 din elementul de volum  $a$  în  $b$ .

Se notează cu  $-dn_1^a$  scăderea numărului de moli din specia 1 din volumul elementar  $a$  și cu  $dn_1^b$  creșterea numărului de moli de specia 1 din volumul elementar  $b$ , cu  $-dn_2^b$  scăderea numărului de moli ai speciei moleculare 2 din volumul elementar  $b$  și cu  $dn_2^a$  creșterea numărului de moli din specia 2 în volumul elementar  $a$ .

Prin pierderea unui mol al componentului 1 din volumul  $a$  și a  $n_2$  moli ai componentului 2 din volumul  $b$  se stabilesc următoarele dependențe de parametrul de perturbare  $\lambda$ :

$$-dn_1^a = d\lambda \quad [1.79]$$

$$-dn_2^b = n_2 d\lambda \quad [1.80]$$

Apariția acestor moli în elementele de volum  $a$  și  $b$  este semnalată de ecuațiile:

$$dn_1^b = d\lambda \quad [1.81]$$

$$dn_2^a = n_2 d\lambda \quad [1.82]$$

$$\text{Din care se obține: } -dn_1^a = dn_1^b = \frac{dn_2^a}{n_2} = -\frac{dn_2^b}{n_2} = d\lambda \quad [1.83]$$

Dacă se notează cu  $\mu$  și  $\mu'$  potențialele chimice ale celor doi componenți, afinitatea chimică de transfer de substanță, în urma perturbației provocate, este:

$$A = -\Delta G = -\left[(\mu_1^h - \mu_1^v) - n_2(\mu_2^h - \mu_2^v)\right] = (\mu_1^v - n_2\mu_2^v) - (\mu_1^h - n_2\mu_2^h) \quad [1.84]$$

Pentru ca sistemul aflat în starea inițială,  $R$ , să fie stabil în raport cu perturbarea provocată trebuie ca  $A_R < 0$  și  $\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,P} < 0$  adică

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_1^v}{\partial \lambda} - n_2 \frac{\partial \mu_2^v}{\partial \lambda}\right) - \left(\frac{\partial \mu_1^h}{\partial \lambda} - n_2 \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \lambda}\right) < 0 \quad [1.85]$$

Prelucrarea acestei inegalități conduce la obținerea criteriilor de stabilitate în raport cu difuzia.

Inițial se introduc variațiile potențialelor chimice în raport cu fracțiile molare:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_1^v}{\partial x_1^v} - n_2 \frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v}\right) \frac{\partial x_1^v}{\partial \lambda} - \left(\frac{\partial \mu_1^h}{\partial x_1^h} - n_2 \frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h}\right) \frac{\partial x_1^h}{\partial \lambda} < 0 \quad [1.86]$$

Membrul stâng al inegalității se restrânge, dacă, pe baza ecuației Gibbs-Duhem, se exprimă  $\frac{\partial \mu_1^v}{\partial x_1^v}$  și  $\frac{\partial \mu_1^h}{\partial x_1^h}$  în funcție de  $\frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v}$  și  $\frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h}$  adică:

$$x_1^v \frac{\partial \mu_1^v}{\partial x_1^v} + x_2^v \frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v} = 0 \quad \text{și} \quad x_1^h \frac{\partial \mu_1^h}{\partial x_1^h} + x_2^h \frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h} = 0 \quad \text{din care se obțin}$$

expresiile:

$$\frac{\partial \mu_1^v}{\partial x_1^v} = -\frac{x_2^v}{x_1^v} \cdot \frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v} \quad \text{și} \quad \frac{\partial \mu_1^h}{\partial x_1^h} = -\frac{x_2^h}{x_1^h} \cdot \frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h} \quad [1.87]$$

care introduse în inegalitatea [1.86] conduc la:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(-\frac{x_2^v}{x_1^v} - n_2\right) \frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v} \cdot \frac{\partial x_1^v}{\partial \lambda} - \left(-\frac{x_2^h}{x_1^h} - n_2\right) \frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h} \cdot \frac{\partial x_1^h}{\partial \lambda} < 0 \quad [1.88]$$

Tinând seama de faptul că masa se conservă, adică  $x_1^v = -x_1^h$  și

$$dx_1^v = -dx_1^h \quad \text{și} \quad \frac{dx_1^v}{d\lambda} = -\frac{dx_1^h}{d\lambda} \quad \text{inegalitatea [1.88] devine:}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \left(-\frac{x_2^v}{x_1^v} - n_2\right) \frac{\partial \mu_2^v}{\partial x_1^v} \cdot \frac{\partial x_1^v}{\partial \lambda} + \left(\frac{x_2^h}{x_1^h} - n_2\right) \frac{\partial \mu_2^h}{\partial x_1^h} \cdot \frac{\partial x_1^v}{\partial \lambda} < 0 \quad [1.89]$$

$$-\frac{x_2^a}{x_1^a} \frac{\partial \mu_2^a}{\partial x_1^a} - n_2 \frac{\partial \mu_2^a}{\partial x_1^a} - \frac{x_2^b}{x_1^b} \frac{\partial \mu_2^b}{\partial x_1^b} - n_2 \frac{\partial \mu_2^b}{\partial x_1^b} < 0 \quad [1.90]$$

$$-\frac{x_2^a}{x_1^a} \frac{\partial \mu_2^a}{\partial x_1^a} - n_2 \frac{\partial \mu_2^a}{\partial x_1^a} + \frac{x_2^b}{x_1^b} \frac{\partial \mu_2^b}{\partial x_1^b} + n_2 \frac{\partial \mu_2^b}{\partial x_1^a} < 0 \quad [1.91]$$

$$-\frac{x_2^a}{x_1^a} \frac{\partial \mu_2^a}{\partial x_1^a} - \frac{x_2^b}{x_1^b} \frac{\partial \mu_2^b}{\partial x_1^b} < 0 \quad [1.92]$$

care se poate scrie de asemenea în forma:

$$-\frac{x_1^a}{x_2^a} \frac{\partial \mu_1^a}{\partial x_1^a} - \frac{x_1^b}{x_2^b} \frac{\partial \mu_1^b}{\partial x_1^b} < 0 \quad [1.93]$$

Conform ecuațiilor Gibbs și Gibbs-Duhem:

$$\frac{\partial G}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2 \text{ și } \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \quad [1.94]$$

Sau

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + \frac{x_1}{x_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \left( 1 + \frac{x_1}{x_2} \right) = \frac{1}{x_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \quad [1.95]$$

de unde:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = x_2 \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}, \quad [1.96]$$

expresie pe care o înlocuim în [1.93]

$$-\frac{x_1^a}{x_2^a} x_2^a \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^{a^2}} \right)_{T,P} - \frac{x_1^b}{x_2^b} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^{b^2}} \right)_{T,P} x_2^b < 0 \quad [1.97]$$

Dacă se renunță la exponenții  $a, b$

$$-2x_1 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad [1.98]$$

adică condiția de stabilitate în raport cu difuzia devine:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} > 0 \text{ și } \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad [1.99]$$

Aceste condiții se pot scrie și în raport cu potențialele chimice:

$$\left[ x_2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right) \right]_{T,P} = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} > 0 \quad [1.100]$$

$$\text{și } \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad [1.101]$$

Această condiție de stabilitate sau metastabilitate a fazelor între limitele de stabilitate arată că potențialul chimic al fiecărui component într-o fază stabilă crește la adăugarea componentului respectiv.

Geometric, condiția  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0$  înseamnă că derivata a doua este pozitivă, deci că funcția  $G = G(x_2)$  înregistrează o valoare minimă ca în figura 1.2.

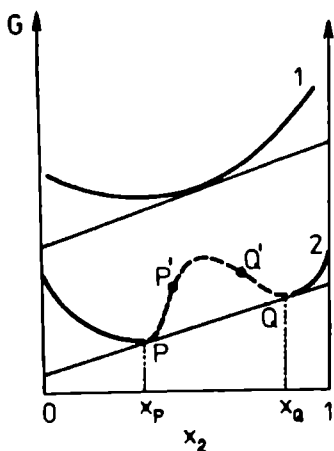


Fig. 1.2. Stabilitate, metastabilitate și instabilitate în reprezentarea  $G = G(x_2)$

Pe curba PP'QQ', faza considerată nu mai este în echilibru stabil, nerespectându-se criteriul [I.99] și în punctele P și Q are loc separarea în două faze.

Cele două faze nou formate nu au compoziții întâmplătoare, iar legătura compozițiilor celor două faze la echilibru se stabilește în modul următor.

Ecuția Gibbs corelează potențialele chimice cu entalpia liberă Gibbs:  $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$ , din care, prin derivare, se obține:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \mu_2 - \mu_1 \text{ de unde } \mu_2 = \mu_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad [1.102]$$

Deci  $G$  se poate scrie:

$$G = x_1\mu_1 + x_2 \left( \mu_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} \right) = \mu_1 + x_2 \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad [1.103]$$

$$\text{de unde: } \mu_1 = G - x_2 \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad [1.104]$$

În mod similar:

$$\mu_2 = G - x_1 \left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad [1.105]$$

Pentru ca cele două faze formate să fie în echilibru, trebuie ca potențialul chimic al fiecărui component în fiecare fază să aibă aceeași valoare:

$$\mu_1^a = \mu_1^\beta \text{ și } \mu_2^a = \mu_2^\beta \quad [1.106]$$

Astfel, pentru componentul 1, introducând această condiție în ecuația [1.105], se obține:

$$G^a - x_2^a \left( \frac{\partial G^a}{\partial x_2^a} \right)_{T,P} = G^\beta - x_2^\beta \left( \frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} \right)_{T,P} \quad [1.107]$$

iar pentru componentul 2:

$$G^a - x_1^a \left( \frac{\partial G^a}{\partial x_1^a} \right)_{T,P} = G^\beta - x_1^\beta \left( \frac{\partial G^\beta}{\partial x_1^\beta} \right)_{T,P} \quad [1.108]$$

Se înlocuiește  $x_1^a = 1 - x_2^a$  și  $x_1^\beta = 1 - x_2^\beta$ , respectiv  $\frac{\partial G^a}{\partial x_1^a} = -\frac{\partial G^a}{\partial x_2^a}$  și

$$\frac{\partial G^\beta}{\partial x_1^\beta} = -\frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} \text{ și se obține:}$$

$$G^a - (1 - x_2^a) \left( -\frac{\partial G^a}{\partial x_2^a} \right)_{T,P} = G^\beta - (1 - x_2^\beta) \left( -\frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} \right)_{T,P} \quad [1.109]$$

din care se scade relația [1.107] și se obține:

$$\frac{\partial G^a}{\partial x_2^a} = \frac{\partial G^\beta}{\partial x_2^\beta} \quad [1.110]$$

Care introdusă în relația [1.107] conduce la:

$$G^a - G^\beta = (x_2^a - x_2^\beta) \left( \frac{\partial G^a}{\partial x_2^a} \right)_{T,P} \quad [1.111]$$

$$\text{decî: } x_2^a - x_2^\beta = \frac{G^a - G^\beta}{\left( \frac{\partial G^a}{\partial x_2^a} \right)_{T,P}} \quad [1.112]$$



relație care arată că fracțiile molare ale celor două faze în echilibru,  $x_1''$  și  $x_1'''$ , au astfel de valori încât entalpiile libere molare,  $G''$  și  $G'''$ , ale celor două faze, au o tangentă comună  $\frac{\partial G''}{\partial x_2''}$ , adică dreapta PQ din figura 1.2.

În punctele de inflexiune P' și Q',  $\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} = 0$ ; porțiunile PP' și QQ' corespund echilibrului metastabil.

Din reprezentarea grafică și din valoarea  $\mu_1 = G - x_2 \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}$  se constată că potențialul chimic al componentului 1 este mai mic în porțiunea PQ decât entalpia liberă a amestecului și este mai mare numai pentru o curbă cu maximum pentru care  $\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} < 0$ .

#### 1.4.5. Corelații între condițiile de stabilitate

Pentru ca un sistem multifazic să fie în echilibru stabil trebuie să satisfacă simultan condiția de stabilitate mecanică și condiția de stabilitate în raport cu difuzia.

Pentru stabilirea aceste corelații, adică între condiția mecanică redată de inecuația  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T > 0$  care conduce la  $-\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$  și condiția în raport cu difuzia redată matematic de inecuația  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0$ , se diferențiază relația:

$G = F + PV$ , adică  $dG = dF + VdP + PdV$  în care se impune  $V=ct$ ; ecuația se reduce la:

$$dG = dF + VdP; \quad dF = dG - VdP$$

Se derivă a doua expresie în raport cu  $x_2$  la  $T=ct$  și  $V=ct$  și se obține:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P} - V \left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

în care se înlocuiește  $V$  prin  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, x_2}$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T, P} - \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, x_2} \left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, V} \quad [I.113]$$

Însă:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T, P} + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, x_2} \left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, V} \quad [I.114]$$

care înlocuită mai sus conduce la:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T, P} \quad [I.115]$$

care se derivă încă odată în raport cu  $x_2$  la  $T=ct$  și  $P=ct$ :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{T, V} + \frac{\partial^2 F}{\partial x_2 \partial V} \left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T, P} \quad [I.116]$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T, P} \text{ din ecuația [I.116] se poate explicita dintr-o ecuație de stare,}$$

scrisă în forma generală  $V = V(T, P, x_2)$ :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T, P} = - \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, x_2} \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, V} = - \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, V}}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, x_2}} \quad [I.117]$$

și ținând seama că  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$ , deci:  $\frac{\partial}{\partial x_2} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, V}$  rezultă:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T, P} = - \frac{- \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2} \right)_T}{- \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, x_2}} = - \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2} \right)_T}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, x_2}} \quad [I.118]$$

expresie care se înlocuiește în ecuația [I.116] și se obține:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} - \frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,x_2}} > 0 \quad [I.119]$$

În relația [I.119] condiția mecanică de stabilitate impune ca:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,x_2} > 0, \text{ iar condiția de stabilitate în raport cu difuzia ca}$$

$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} > 0$ . Inecuația [I.119] conduce la inecuația [I.120] care trebuie

respectată pentru ca fazele să fie stabile în raport cu perturbarea de compoziție și de volum, adică:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,x_2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial x_2}\right)_T^2 \quad [I.120]$$

Dacă în cazul sistemelor constituite dintr-un singur component condiția de stabilitate mecanică are un rol esențial în delimitarea zonelor stabile de cele metastabile și instabile, în sistemele binare tratarea completă a stabilității implică și cunoașterea condițiilor de stabilitate la difuzie.

## I.5. Stabilirea numărului de componenți independenți

În multe cazuri, dificultățile de stabilire a numărului de componenți independenți sunt mari și din această cauză se impune o atenție deosebită în alegerea acestora.

Prin număr de componenți independenți se înțelege în termodinamică numărul minim necesar și suficient de componenți a căror masă, în fiecare fază în parte, determină compoziția acesteia.

În cazul în care presiunea și temperatura sunt cunoscute, aceste mase, respectiv concentrații molare, determină complet starea fizică a sistemului.

Acest număr minim de componenți este suficient pentru reprezentarea compoziției chimice a fiecărei faze în condițiile sistemului.

Pentru stabilirea numărului de componenți independenți trebuie respectate următoarele reguli:

a) compoziția fiecărei faze din sistem, la echilibru, și deci compoziția sistemului, calculată ca medie ponderată, este reprezentată matematic prin numărul minim, necesar și suficient de cantități din componenții independenți. Aceste cantități pot fi cuprinse între 0 și 100% pentru fiecare fază.

b) în cazul în care între constituenții chimici, respectiv speciile moleculare în sistemul studiat, se stabilește un echilibru chimic, deci constituenții se pot transforma unii în alții, numărul de componenți independenți rezultă din diferența între numărul de constituenți chimici și numărul de echilibre chimice independente. Într-adevăr, pentru fiecare echilibru chimic  $\sum \nu_A A \Leftrightarrow \sum \nu_B B$  se poate scrie ecuația suplimentară  $\sum \nu_A \mu_A \Leftrightarrow \sum \nu_B \mu_B$ , ceea ce arată posibilitatea de reprezentare a compoziției fiecărei faze, deci a numărului de componente independente, printr-un număr mai mic de constituenți, ca urmare a relațiilor între concentrații.

c) în cazul în care constituenții chimici sunt ioni, numărul de componenți independenți scade cu numărul de relații de electroneutralitate care se pot stabili în sistem.

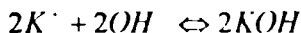
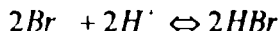
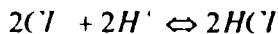
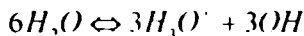
d) dacă între mase, respectiv concentrațiile componenților, există corelații, numărul de componenți independenți se diminuează prin numărul acestor relații, adică  $C$  (constituenți chimici) – numărul de ecuații de legătură între cantitățile constituenților din sistem.

Astfel, numărul de componenți,  $C$ , se poate calcula ca în exemplele următoare.

1) Cel mai simplu procedeu pentru calculul lui  $C$  constă în determinarea numărului de elemente (atomi) a căror cantitate determină și cantitatea din celelalte elemente legate prin legile chimiei. De exemplu, sistemul  $H_2SO_4 + H_2O$  are trei elemente:  $H$ ,  $S$  și  $O$ . Dacă se cunosc cantitățile  $H$  și  $S$ , cantitatea de  $O$  este calculabilă - deci sistemul  $H_2SO_4 + H_2O$  este binar,  $C = 2$ . În acest caz, nu se ține seama de constituenții chimici posibili, adică de toate speciile moleculare sau ionice posibile, atât timp cât aceste specii au posibilitatea de a se transforma una în alta ca de exemplu:  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ ,  $nH_2O$ ,  $H_3O^+$ ,  $HSO_4^-$ ;

2) Un alt exemplu se referă la condiția de electroneutralitate: în cazul unei soluții de  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $NaBr$ ,  $NaCl$  în  $H_2O$ , se remarcă existența a cel puțin cinci constituenți, respectiv specii ionice:  $H_2O$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ . Nu se ia în considerare (într-o primă aproximație) disocierea apei  $2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$  și prezența altor specii moleculare provenite din

apă, deoarece numărul acestora se elimină prin numărul ecuațiilor suplimentare introduse



Deci în acest caz se consideră numai  $H_2O$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , cu ecuația de legătură corespunzătoare electroneutralității exprimată în molalități:  $m_{Na^+} + m_{K^+} = m_{Cl^-} + m_{Br^-}$  și rezultă astfel  $C = 4$  componenți independenți.

3) Orice apariție a unor noi specii moleculare rezultate în urma unei reacții (cu atingerea echilibrului) reprezintă o relație nouă între cantitățile constituenților și se va scădea din numărul acestora pentru calculul numărului de constituenți independenți. Astfel, în cazul sistemului cu 3 constituenți  $2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$  (apă pură), se pot scrie două ecuații de legătură:

a) una de electroneutralitate  $m_{H_3O^+} = m_{OH^-}$  și respectiv b)

$$2\mu_{H_2O} = \mu_{H_3O^+} + \mu_{OH^-} \quad \text{- care de fapt conduce la o nouă relație între}$$

concentrațiile constituenților, corespunzătoare ecuației echilibrului chimic

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} \quad \text{de unde rezultă } C = 3 - 2 = 1, \text{ deci apa pură corespunde}$$

unui sistem monocomponent.

4) Un exemplu important este cazul sistemului cu echilibru chimic eterogen:  $CaCO_3(s) \Leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ .

Se observă imediat că sistemul are trei constituenți chimici dar existența unui echilibru chimic conduce la  $C = 3 - 1 = 2$  deci la un sistem cu doi componenți independenți. Problema alegerii celor doi componenți independenți depinde de cazul concret al echilibrului. În cazul sistemului  $CaCO_3$ ,  $CaO$  și  $CO_2$ , în condiții care permit atingerea echilibrului chimic, se poate alege principal orice pereche de constituenți, fiecare permițând succesiv reprezentarea matematică a compoziției fiecărei faze din cele trei ale sistemului.

Tabelul alăturat permite înțelegerea imediată a acestor afirmații, dar arată că perechile care introduc coeficienți negativi în exprimarea matematică sunt aplicate în mod formal.

Tabelul 1.1 Reprezentarea succesivă a compoziției în sistemul  
 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  aflat la echilibru

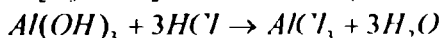
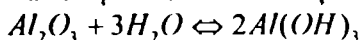
Compoziții arbitrare alese	Faza $\text{CaCO}_3$	Faza $\text{CaO}$	Faza $\text{CO}_2$
$\text{CaCO}_3, \text{CaO}$	$\text{CaCO}_3 + \text{OCaO}$	$\text{OCaCO}_3 + \text{CaO}$	$\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$
$\text{CaO}, \text{CO}_2$	$\text{CaO} + \text{CO}_2$	$\text{CaO} + \text{OCO}_2$	$\text{OCaO} + \text{CO}_2$
$\text{CaCO}_3, \text{CO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{OCO}_2$	$\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2$	$\text{OCaCO}_3 + \text{CO}_2$

Se repetă importanta observație că reacțiile chimice trebuie să corespundă echilibrului chimic pentru a fi luate în considerare la calculul numărului de compoziții din sistem.

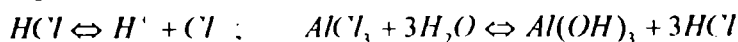
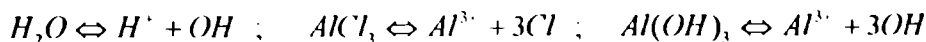
5) Un alt exemplu îl constituie sistemul  $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$ . Numărul de compoziții este  $C = 3$  constituenți – o relație de echilibru – o relație de compoziție suplimentară.

În cazul când în faza de gaz compoziția este oarecare, respectiv se pornește de la  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$ :  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ , desigur că  $C = 3 - 1 = 2$ , cantitățile de  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$  sunt independente și compoziția fazei gazoase la echilibru se poate cunoaște în anumite condiții de temperatură și presiune numai prin cunoașterea cantităților de  $\text{NH}_3$  și  $\text{HCl}$  din sistem.

6) Un alt exemplu îl constituie cazul sistemului  $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  care apare în urma reacțiilor de hidroliză și neutralizare



În soluție se găsesc următoarele 8 specii chimice:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Al}^{3+}$  între care pot exista următoarele echilibre chimice:



între care se stabilesc următoarele ecuații de echilibru:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{OH}^-} ; \quad \mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{Cl}^-} ; \quad \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{OH}^-}$$

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} ; \quad \mu_{\text{AlCl}_3} + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} + 3\mu_{\text{HCl}}$$

Ultima ecuație de echilibru se deduce din celelalte patru, deci nu este o ecuație independentă.

În plus, sistemul respecta principiul electroneutralității, care scris în raport cu concentrațiile molare are forma

$$C_{Ca} + C_{Mg} = C_{Cl} + C_{OH}$$

Ținând seama de toate aceste relații restrictive, numărul de componenți independenți este  $C^* = 8 - 4 - 1 = 3$ .

## 1.6. Legea fazelor

Considerăm un sistem eterogen cu  $P$  faze și  $C$  componenți independenți, schematizat în figura I.3.

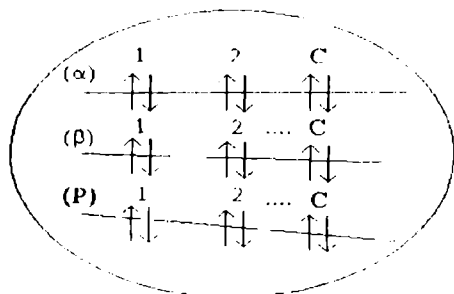


Fig. I.3.

Cazul cel mai general îl reprezintă transferul liber de substanță prin interfețele sistemului, transfer însoțit întotdeauna de transfer de energie până la atingerea echilibrului.

Acest echilibru înseamnă atingerea echilibrului termic, mecanic și de distribuție a substanțelor prin difuzie într-un timp mai lung sau mai scurt, în funcție și de condițiile cinetice de

transfer caloric și de substanță (temperatură, agitare, posibilitate de apariție a unor noi faze, difuzie de substanță, etc.).

În cazul în care unele interfețe nu permit transferul de substanță (membrane impermeabile și semipermeabile) sau de energie (pereți immobili, izolanți termici), o parte din condițiile corespunzătoare echilibrului termodinamic vor trebui modificate.

În sistem pot avea loc simultan și reacții chimice; în cazul în care aceste reacții evoluează până la atingerea echilibrului, numărul de reacții simultane independente intervine în calculul numărului de componenți independenți. În cazul în care aceste reacții chimice nu ating echilibrul, ele nu vor fi implicate în relațiile de echilibru de ansamblu.

Se știe că  $\mu = H - TS$  pentru un sistem unicomponent și ideal, format dintr-un mol de substanță, sau  $\mu = U + PV - TS$ ; dacă se diferențiază corect expresia scrisă pentru  $m$  moli, se obține:

$$\mu dm + m d\mu = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad [1.121]$$

și dacă considerăm condiții de echilibru izoterme și izobare,  $T = ct$ ,  $P = ct$ , expresia se simplifică în:

$$\mu dm + m d\mu = dU + PdV - TdS \quad [1.122]$$

Într-un sistem multicomponent:

$$\sum_i \mu_i dm_i + \sum_i m_i d\mu_i = dU + PdV - TdS \quad [1.123]$$

Dar conform ecuației Gibbs-Duhem:

$$\left[ \sum_i m_i d\mu_i \right]_{T,P} = 0 \quad [1.124]$$

și prin urmare:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dm_i \quad [1.125]$$

Dacă se exprimă concentrația sub forma numărului de moli, conform ecuației de mai sus, variația de energie internă pentru fiecare fază ( $\alpha$ ) într-un proces infinitesimal este:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots \quad [1.126]$$

iar variația de entropie a fazei  $\alpha$  este:

$$dS^\alpha = \frac{dU^\alpha}{T^\alpha} + \frac{P^\alpha dV^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_1^\alpha dn_1^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_2^\alpha dn_2^\alpha}{T^\alpha} \quad [1.127]$$

ecuație valabilă pentru fiecare din cele  $P$  faze

Considerăm sistemul, în ansamblu, izolat și închis, deci fără variații de energie  $U$ , volum  $V$ , și de număr de moli din fiecare component  $i = 1, \dots, C$ ; condițiile matematice de izolare corespund următoarelor ecuații:

energie internă constantă:  $dU = dU^\alpha + dU^\beta + \dots + dU^P = 0$

volum constant:  $dV = dV^\alpha + dV^\beta + \dots + dV^P = 0$

compoziție chimică globală  $dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta + dn_i^\gamma + \dots + dn_i^P = 0$

constantă:  $dn_2 = dn_2^\alpha + dn_2^\beta + dn_2^\gamma + \dots + dn_2^P = 0$

$$dn_C = dn_C^\alpha + dn_C^\beta + dn_C^\gamma + \dots + dn_C^P = 0 \quad [1.128]$$

Condițiile de izolare impuse sistemului studiat arată că pentru stabilirea echilibrului trebuie să se aplice criteriul maxim în raport cu entropia totală, calculată ca suma entropiilor subsistemelor, deci



$$\begin{aligned}
 dS^{\alpha} + dS^{\beta} + \dots + dS^P &= \frac{dU^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{dU^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{dU^P}{T^P} + \dots + \frac{dU^P}{T^P} + \\
 &+ \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} dV^{\alpha} + \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} dV^{\beta} + \dots + \frac{P^P}{T^P} dV^P - \frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn_1^{\alpha} - \frac{\mu_1^{\beta}}{T^{\beta}} dn_1^{\beta} - \dots - \frac{\mu_1^P}{T^P} dn_1^P - \\
 &\dots - \frac{\mu_C^{\alpha}}{T^{\alpha}} dn_C^{\alpha} - \frac{\mu_C^{\beta}}{T^{\beta}} dn_C^{\beta} - \dots - \frac{\mu_C^P}{T^P} dn_C^P = 0 \quad [I.129]
 \end{aligned}$$

Echilibrul în acest sistem izolat și închis este atins prin mărirea volumului unor faze pe seama micșorării altor volume ale fazelor, respectiv prin dispariția parțială sau completă a unor faze și apariția altora, prin schimb de energie internă și substanță între faze.

Matematic, problema corespunde extremelor legate, care se rezolvă prin metoda Lagrange, înmulțindu-se ecuațiile de condiție cu multiplicatori nedeterminați:  $X, Y, \dots, Z_1, Z_2, \dots, Z_C$  astfel aleși încât:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T^{\alpha}} + X &= 0; & \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Y &= 0; \\
 -\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Z_1 &= 0; & -\frac{\mu_2^{\beta}}{T^{\alpha}} + Z_2 &= 0 \dots & -\frac{\mu_C^P}{T^{\alpha}} + Z_C &= 0
 \end{aligned}$$

și respectiv prin adunarea ecuațiilor de condiție înmulțite cu ecuația de condiție de extrem a entropiei

$$\begin{aligned}
 dU^{\alpha} \left( \frac{1}{T^{\alpha}} + X \right) &+ dU^{\beta} \left( \frac{1}{T^{\beta}} + X \right) + \dots + dU^P \left( \frac{1}{T^P} + X \right) + \\
 &+ \left( \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Y \right) dV^{\alpha} + \left( \frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} + Y \right) dV^{\beta} + \dots + \left( \frac{P^P}{T^P} + Y \right) dV^P + \\
 &\left( -\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Z_1 \right) dn_1^{\alpha} + \left( -\frac{\mu_1^{\beta}}{T^{\beta}} + Z_1 \right) dn_1^{\beta} + \dots + \left( -\frac{\mu_1^P}{T^P} + Z_1 \right) dn_1^P + \\
 &\left( -\frac{\mu_2^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Z_2 \right) dn_2^{\alpha} + \left( -\frac{\mu_2^{\beta}}{T^{\beta}} + Z_2 \right) dn_2^{\beta} + \dots + \left( -\frac{\mu_2^P}{T^P} + Z_2 \right) dn_2^P + \\
 &\dots + \\
 &\left( -\frac{\mu_C^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Z_C \right) dn_C^{\alpha} + \left( -\frac{\mu_C^{\beta}}{T^{\beta}} + Z_C \right) dn_C^{\beta} + \dots + \left( -\frac{\mu_C^P}{T^P} + Z_C \right) dn_C^P = 0 \quad [I.130]
 \end{aligned}$$

Prin condiția impusă multiplicatorilor  $X, Y, \dots, Z_1, Z_2, \dots, Z_r$  și deoarece variațiile  $dU, dH, dH', dH'', \dots, dH^r$  cu  $\alpha = 1, P$  sunt arbitrare pozitive, negative sau zero, se obțin condițiile matematice de extrem ale entropiei, independent de valorile variabilelor mărimilor  $U, H, n_1, n_2, \dots, n_i$  în toate fazele și anume

$$\frac{1}{T^\alpha} + X = 0, \quad \frac{1}{T^\beta} + X = 0, \quad \dots, \quad \frac{1}{T^P} + X = 0 \quad [1.131]$$

adică:

$$a) \quad T^\alpha = T^\beta = \dots = T^P = T \quad [1.132]$$

adică sistemul atinge la echilibru o valoare identică a temperaturii în toate fazele

$$\frac{P^\alpha}{T^\alpha} + Y = 0 \quad \text{adică:} \quad [1.133]$$

$$\frac{P^\alpha}{T} + Y = 0; \quad \frac{P^\beta}{T} + Y = 0; \quad \dots \quad \frac{P^P}{T} + Y = 0 \quad [1.134]$$

respectiv

$$b) \quad P^\alpha = P^\beta = \dots = P^P \quad [1.135]$$

adică sistemul atinge la echilibru o anumită valoare a presiunii identică în toate fazele și

$$-\frac{\mu_1^\alpha}{T} + Z_1 = 0; \quad -\frac{\mu_1^\beta}{T} + Z_1 = 0; \quad \dots \quad -\frac{\mu_1^P}{T} + Z_1 = 0 \quad [1.136]$$

adică

$$c) \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^P = \mu_1 \quad [1.137]$$

$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^P = \mu_1$ , adică, la echilibru, potențialele chimice pentru fiecare component în fiecare fază sunt identice.

După cum se știe, fiecare din aceste mărimi intensive este regăsită într-o ecuație de stare: deci avem  $C+2$  ( $T$  și  $P$ ) ecuații de stare, respectiv parametri intensivi necesari pentru definirea stării de echilibru.

Pentru fiecare din cele  $P$  faze sunt valabile  $P$  ecuații de tip Gibbs-Duhem între parametri intensivi:  $\sum_i \mu_i dn_i = 0$ .

Rezultă că numărul de parametri (variabile) independenți, varianța sistemului,  $F$ , sau numărul de grade de libertate se calculează ca:

$$F = C - P + 2 \quad [1.138]$$

și arată că variația unui sistem eterogen, în care presiunea și temperatura sunt aceleași în fiecare fază, depășește cu două unități diferența  $C - P$  a numărului de componenți și a numărului de faze.

Din expresie se observă că variația  $F$  crește cu numărul de componenți și se micșorează cu creșterea numărului de faze.

Legea se numește legea fazelor și a fost stabilită de Gibbs în 1876. Se poate întâmpla ca presiunile de deasupra fazelor să fie diferite [8].

În cazul general în care presiunile diferă (dar nu chiar pentru toate fazele), să admitem că  $\pi$  reprezintă numărul presiunilor diferite care pot înregistra valori  $P \geq \pi \geq 1$ . Spre exemplu:

1) în sistemul gheață + soluție de sare în apă + vapori de apă, presiunea deasupra tuturor fazelor poate fi aceeași, deci  $\pi = 1$ , dar este posibil ca presiunea vaporilor să fie mai mică decât presiunea de deasupra gheții și soluției adică  $\pi = 2$ ;

2) în sistemul soluție de sare + apă + vapori de apă, apa fiind separată de soluție printr-o membrană semipermeabilă, presiunea de deasupra soluției trebuie să depășească presiunea apei și deci  $\pi = 3$  și  $P \geq \pi \geq 1$ .

În aceste condiții, legea fazelor se retranscrie într-o formă mai generală

$$F = C - P + \pi + 1 \quad [I.139]$$

și se enunță așa: variația sistemului eterogen în care numărul de presiuni diferite de deasupra fazelor este egal cu  $\pi$ , depășește cu  $\pi + 1$  unități diferența  $C - P$  a numărului de componenți și a numărului de faze.

Sau se poate utiliza o altă formă extremă a legii fazelor și anume în cazul sistemelor condensate, adică cu faze solide sau lichide, se poate considera presiunea constantă și din această cauză legea fazelor se aplică sub forma redusă:

$$F = C - P + 1$$

Legea fazelor indică deci numărul de parametri intensivi care pot fi modificați arbitrar și independent în cazul unui sistem în echilibru, fără a conduce la apariția sau dispariția de faze, dar cu modificări ale compozițiilor fazelor în sistemele cu mai mulți componenți, adică  $C > 1$ . Ea nu precizează valoarea parametrilor sau natura fazelor.

### 1.6.1. Clasificarea sistemelor eterogene în funcție de varianță

Cel mai frecvent se examinează sistemele caracterizate printr-o valoare unică a presiunii în fiecare fază. De aceea, încercând să clasificăm sistemele după varianță, vom considera că  $\pi = 1$ , deci se folosește expresia:

$$F = C - P + 2$$

1. În cazul sistemelor invariante,  $F = 0$  deci  $F = C - P + 2 = 0$  de unde  $P = C + 2$ .

Deci sistemele sunt invariante când numărul fazelor depășește cu 2 numărul componenților. Trei stări de agregare sau alotrope ale unei și aceleiași substanțe ( $C = 1$ ,  $P = 3$ ) formează întotdeauna un sistem invariant. În diagrama  $P = P(T)$  echilibrul invariant este reprezentat printr-un punct denumit punct triplu.

*Exemple.*

a)  $H_2O(s) \Leftrightarrow H_2O(l) \Leftrightarrow H_2O(g)$  la  $t = 0,0098^\circ\text{C}$  și  $P = 4,579 \text{ mmHg}$ .

La orice altă temperatură sau presiune echilibrul invariant nu este posibil.

b)  $I(s) \Leftrightarrow I(l) \Leftrightarrow I(g)$  la  $t = 114^\circ\text{C}$  și  $P = 90 \text{ mmHg}$ .

c)  $S(\text{rombic}) \Leftrightarrow S(\text{monoclinic}) \Leftrightarrow S(l)$

d)  $NaCl(s) \Leftrightarrow NaCl \cdot H_2O(sol) \Leftrightarrow H_2O(s) \Leftrightarrow H_2O(g)$ ;

$$F = 2 - 4 + 2 = 0$$

e)  $KNO_3(s) \Leftrightarrow KNO_3 \cdot H_2O(sol) \Leftrightarrow H_2O(s) \Leftrightarrow H_2O(g)$ ;

$$F = 2 - 4 + 2 = 0$$

În sistemele invariante nu există nici o proprietate independentă, adică o proprietate intensivă prin a cărei alegere arbitrară să fie posibilă realizarea echilibrului.

2. În cazul în care  $F = 1$  sistemul se numește univariant sau monovariant, adică  $C - P + 2 = 1$ , deci  $C = P - 1$ , într-un asemenea sistem numărul fazelor depășește cu o unitate numărul componenților:  $P = C + 1$ .

a) pentru sistemul unicomponent ( $C = 1$ , sistemul va fi univariant în cazul a două faze ( $P = 2$ ), ca de exemplu: echilibrele lichid-vapori, solid-vapori, solid-lichid, sulf rombic + sulf monoclinic. În aceste cazuri, echilibrele sunt reprezentate prin curbe de fierbere, sublimare, topire, etc., în diagrama  $P - T$

b) pentru sisteme bicomponente univariante ( $C = 2$ ; sistemul va fi univariant în cazul a ( $1 = 2 - P + 2$ ;  $P = 3$ ) trei faze, ca de exemplu:

-  $CaCO_3 + CaO + CO_2$  (două faze solide și una gazoasă)

-  $CuO + Cu_2O + O_2$  (două faze solide și una gazoasă)

-  $NaCl + NaCl \cdot H_2O(sol) + H_2O(g)$  - în care compoziția soluției este variabilă. Dacă faza de vapori este un amestec de vapori de apă și sare atunci și compoziția fazei de vapori va fi variabilă. Deci sunt  $C \cdot P = 3 \cdot 2 = 6$  fracții gravimetrice; fracțiile gravimetrice ale sării și apei în soluție și în faza de vapori sunt variabile. Astfel, din cele  $P + 2$  mărimi variabile există 4 fracții gravimetrice, presiunea și temperatura. Oricare din aceste 6 mărimi poate fi aleasă ca variabilă independentă, celelalte cinci vor fi funcții de această ultimă mărime.

c) pentru orice sistem univariant este aplicabilă ecuația lui Clapeyron:

$$\Delta H = T(V_f - V_i) \frac{dP}{dT} \quad [1.140]$$

în care căldura latentă corespunzătoare variației izoterme reversibile a volumului sistemului univariant este proporțională cu creșterea volumului prin coeficientul de proporționalitate  $T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)$ , care depinde numai de temperatură.

3. Dacă  $F = 2$ , sistemul se numește bivariant,  $2 = C - P + 2$ ;  $C = P$ , deci numărul fazelor este identic cu numărul componentelor.

În cazul în care  $C = 1 \rightarrow P = 1$  și un exemplu îl oferă lichidul a cărui presiune este mai mare decât presiunea vaporilor saturați la temperatura considerată. În acest caz, nu vor exista vapori deasupra lichidului, adică lichidul este monofazic.

4. În cazul în care  $F = 3$  sau  $F = 4$ , sistemele se numesc trivariante sau tetravariante sau în general plurivariante. Spre exemplu, dacă  $(3 = C - P + 2$ ;  $C = P + 1$ ;  $P = C - 1)$ , sărurile  $A_2$  și  $A_3$  sunt dizolvate în lichidul  $A_1$  și deasupra soluției există vapori formați din unul sau doi din acești componenți sau din toți componenții, atunci avem un sistem trivariant  $C = 3$  și  $P = 2$ ;  $F = C - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$ .

Clasificarea sistemelor în raport cu varianța este foarte comodă, deoarece independent de natura fizică și chimică, sistemele de aceeași varianță au întotdeauna multe însușiri comune. Astfel, în sistemele univariante:  $CuO + Cu_2O + O_2$  și gheață + apă, toate proprietățile intensive

se determină prin temperatură, deși atât din punct de vedere al numărului de faze cât și sub raport chimic aceste sisteme diferă mult între ele

Sistemele invariante, al căror echilibru este posibil numai pentru o presiune absolut determinată (toate celelalte proprietăți fiind absolut determinate) și sistemele univariante, al căror echilibru este posibil numai pentru presiuni care corespund condiției  $P = f(T)$ , nu sunt stabile la variația izotermă a presiunii exterioare. Aceasta rezultă din faptul că în sistemele menționate  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  (în timp ce condiția de stabilitate este  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ )

și se exprimă prin aceea că o variație izotermă infinit mică a presiunii provoacă variații finite foarte mari, iar în cazul trecerii la valoarea de echilibru a presiunii, sistemul nu revine în starea pe care a avut-o înainte de perturbarea echilibrului.

În sistemele bivariate și în cele cu varianță mare,  $P$  și  $T$  pot fi considerate întotdeauna mărimi independente; de aceea,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  nu este egal cu zero și poate fi negativ. Datorită acestui fapt, condiția de stabilitate a echilibrului la variația presiunii exterioare, în astfel de sisteme, este satisfăcută.

Regula fazelor stabilește numărul  $F$  de proprietăți intensive, independente, însă nu precizează deloc că orice  $F$  proprietăți intensive pot fi considerate independente. Astfel, când compozițiile fazelor sunt constante (de exemplu, în sistemul  $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ ), fracțiile volumetrice nu pot fi considerate ca variabile independente. Dar uneori, fracțiile gravimetrice (sau molare) depind de temperatură; prin urmare, temperatura și aceste fracții molare nu pot fi considerate în același timp ca independente.

1) De exemplu, pentru sistemul bivariant:

$\text{FeO}(s) + \text{Fe}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{H}_2(g)$ , componenții sunt  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_2$ , iar fazele sunt: două faze solide  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}$  și o fază gazoasă formată din amestecul de  $\text{H}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ ; deci  $C = 3$ ,  $P = 3$ ,  $F = 3 - 3 + 2 = 2$ .

Să precizăm care sunt cele două variabile independente știind că  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ .

În faza gazoasă, fracțiile molare se determină în întregime prin temperatură  $\left[ \ln K_f, f(T), \ln \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2O}} \right]$ . Deci una din proprietățile intensive independente poate fi considerată temperatura sau una din fracțiile molare  $x_{H_2O}$ ,  $x_{H_2}$ . Dar sistemul este bivariant și de aceea trebuie să existe cea de a doua proprietate intensivă independentă care poate fi numai presiunea  $P$  a sistemului.

2) Un alt exemplu este sistemul

$Fe_3O_4(s) + FeO(s) + Fe(s) + H_2O(g) + H_2(g)$  format din patru faze dintre care trei sunt solide ( $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $Fe$ ) și una este gazoasă (amestecul de  $H_2O$  și  $H_2$ ) iar drept componenți se consideră  $Fe$ ,  $H_2O$  și  $H_2$  pentru că în acest sistem sunt posibile două reacții:  $FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$  și  $3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2$ . Varianța este:  $F = 3 - 4 + 2 = 1$ .

Dacă ar avea loc numai prima reacție, fracțiile molare  $x_1$  și  $x_2$  ale vaporilor de  $H_2O$  și  $H_2$  ar fi funcții numai de temperatură - curba ACB din figura I.4.

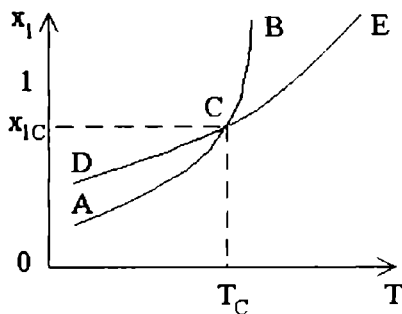


Fig. I. 4.

Dacă ar avea loc numai reacția a doua, fracțiile molare ale  $H_2O$  și  $H_2$  ar fi funcții numai de temperatură (curba DCE). În realitate, merg amândouă reacțiile și echilibrul se instalează la intersecția celor două curbe, adică în punctul C.

Deci echilibrul acestui sistem este posibil numai la o singură temperatură,  $T_c$ , și la o singură compoziție a fazei gazoase ( $x_{1c}$ ).

Dar sistemul este uninvariant, deci trebuie să fie o singură proprietate intensivă care poate lua (în anumite limite) orice valori numerice și de aceea poate fi considerată o proprietate independentă. O asemenea proprietate poate fi numai presiunea - dar ea nu poate afecta nici temperatura și nici compoziția fazei gazoase în starea de echilibru.

## 1.7. Ecuațiile generale diferențiale ale echilibrului eterogen

După cum s-a văzut, pentru că starea de echilibru în sistem eterogen izolat să nu se perturbe, și deci fazele să fie stabile, trebuie ca  $dU \geq 0$ , în timp ce, în aceleași condiții, adică în sistem izolat, variația de entropie este caracterizată de inecuația  $dS \leq 0$ , sau altfel zis, dacă un sistem eterogen izolat atinge echilibrul, orice modificare care are loc tinde să aducă sistemul la o stare cu energie internă minimă și cu entropie maximă și din aceasta decurg și egalitățile. Datorită faptului că sistemul este închis,  $dU = 0$  și  $dm = 0$ .

Pentru orice modificare, în timpul căreia sistemul rămâne în starea de echilibru, inegalitățile de mai sus dispar și rămân egalitățile.

Într-un sistem închis și multifazic, în care fazele [9] sunt notate prin indicii  $\alpha, \beta, \gamma, \dots, P$ , ecuația de conservare a masei ia forma:

$$dn^\alpha + dn^\beta + \dots + dn^P = 0 \quad [1.141]$$

în care:

$$dn^\alpha = \sum_{i=1}^C dn_i^\alpha \quad [1.142]$$

$C$  fiind numărul de componente conținute de o fază.

La echilibru, în urma deplasării libere a interfețelor, a schimbului de căldură și substanță între faze, se ating valori uniforme pentru temperatură, presiune și potențialele chimice ale fiecărui component în fiecare fază, adică.

$$\begin{aligned} P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^P \\ T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^P \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \dots = \mu_C^P \end{aligned} \quad [1.143]$$

care scrise într-o formă diferențială arată că

**A.** Variațiile infinitezimale de temperaturi, presiuni și potențiale chimice pentru fiecare component sunt identice în toate fazele.

$$\begin{aligned} dP^\alpha &= dP^\beta = \dots = dP^P \\ dT^\alpha &= dT^\beta = \dots = dT^P \\ d\mu_1^\alpha &= d\mu_1^\beta = \dots = d\mu_1^P \\ &\dots \\ d\mu_C^\alpha &= d\mu_C^\beta = \dots = d\mu_C^P \end{aligned} \quad [1.144]$$



**B. Ecuația Gibbs-Duhem** Dacă se aleg  $S, T, n_1, n_2, \dots, n_c$  ca variabile independente, și se exprimă variația de energie internă ca

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{T, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{S, n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, T} dn_i$$

$$TdS - PdV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, T} dn_i \quad [1.145]$$

care reprezintă ecuația lui Gibbs și cum

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, T} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P} \quad \text{rezultă}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad [1.146]$$

Cum una din condițiile de stabilitate înseamnă  $dU \geq 0$  se obține o altă ecuație Gibbs-Duhem:

$$TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dx_i = 0 \quad [1.147]$$

Dacă se alege  $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$  și se consideră funcția omogenă de gradul unu în raport cu  $n_1, n_2, \dots, n_c$ , conform ecuației Gibbs la  $T$  și  $P = \text{ct}$   $G = \sum_i n_i \mu_i$

Dacă se diferențiază, se obține:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad [1.148]$$

Pe de altă parte

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i = SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$[1.149]$$

și comparând cele două ecuații [1.148] și [1.149]

$$SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad [1.150]$$

sau

$$SdT + VdP + \sum_{i=1}^c x_i d\mu_i = 0 \quad [1.151]$$

Așa că pentru fiecare fază a unui sistem omogen la echilibru se poate aplica o ecuație diferențială de tip Gibbs-Duhem de această formă

$$S''dT - V''dP + \sum_{i=1}^C x_i'' d\mu_i'' = 0 \quad [1.152]$$

### C. Teoremele Gibbs-Konovalov

Ecuția Gibbs-Duhem scrisă mai sus se poate scrie [10] pentru fiecare fază a sistemului eterogen la echilibru și sub forma unui sistem de  $P$  ecuații liniare cu  $P$  necunoscute  $dP, d\mu_1, \dots, d\mu_{P-1}$ , adică

$$\begin{aligned} V^a dP - x_1^a d\mu_1 - x_2^a d\mu_2 \dots - x_{P-1}^a d\mu_{P-1} &= S^a dT + \sum_{i=P}^C x_i^a d\mu_i \\ V^b dP - x_1^b d\mu_1 - x_2^b d\mu_2 \dots - x_{P-1}^b d\mu_{P-1} &= S^b dT + \sum_{i=P}^C x_i^b d\mu_i \\ &\vdots \\ V^P dP - x_1^P d\mu_1 - x_2^P d\mu_2 \dots - x_{P-1}^P d\mu_{P-1} &= S^P dT + \sum_{i=P}^C x_i^P d\mu_i \end{aligned} \quad [1.153]$$

Dacă transcriem acest sistem de  $P$  ecuații cu  $P$  necunoscute sub formă matricială, se obține:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} V^a & x_1^a & x_2^a & \dots & x_{P-1}^a \\ V^b & x_1^b & x_2^b & \dots & x_{P-1}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V^P & x_1^P & x_2^P & \dots & x_{P-1}^P \end{vmatrix} dP = \begin{vmatrix} S^a & x_1^a & x_2^a & \dots & x_{P-1}^a \\ S^b & x_1^b & x_2^b & \dots & x_{P-1}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S^P & x_1^P & x_2^P & \dots & x_{P-1}^P \end{vmatrix} dT + \\ + \sum_{i=P}^C \begin{vmatrix} x_i^a & x_1^a & x_2^a & \dots & x_{P-1}^a \\ x_i^b & x_1^b & x_2^b & \dots & x_{P-1}^b \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_i^P & x_1^P & x_2^P & \dots & x_{P-1}^P \end{vmatrix} d\mu_i \end{aligned} \quad [1.154]$$

Se observă că determinanții de sub semnul sumă corespund de fapt la minorii de ordinul  $C - P + 1$  formați din matricea  $(M)$

$$M = \begin{pmatrix} x_1^a & x_1^b & \dots & x_1^P \\ x_2^a & x_2^b & \dots & x_2^P \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_C^a & x_C^b & \dots & x_C^P \end{pmatrix} \quad [1.155]$$

Pentru echilibrele monovariante ( $C - P = 1$ ), determinanții de sub semnul sumă se anulează întotdeauna, suma lor se anulează și pentru cazul când pentru echilibrele bivariate și multivariante coeficienții diferențialelor  $d\mu_i$  ( $i = P - P + 1, \dots, C$ ) sunt zero.

Aceasta corespunde de fapt cazului indicat când toți determinanții minori de ordinul  $P$  ai matricei  $M$  se anulează (deci când echilibrul este indiferent).

Deoarece coeficienții  $dP$  și  $dT$  sunt valori mici arbitrare, negative sau pozitive, conform semnificației lor fizice, condiția necesară și suficientă pentru echilibrul indiferent pentru  $C' > P - 1$  ( $C' \geq P$ ) este:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_T = 0 \quad (i = P, P+1, \dots, C') \text{ la } T = \text{ct} \quad [I.156]$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \mu_i} \right)_P = 0 \quad (i = P, P+1, \dots, C') \text{ la } P = \text{ct} \quad [I.157]$$

$$\text{respectiv } \left( \frac{\partial P}{\partial x_i^a} \right)_T = 0 \text{ și } \left( \frac{\partial T}{\partial x_i^a} \right)_P = 0 \quad [I.158]$$

Conform legii fazelor, un sistem eterogen, la o valoare fixată a presiunii sau temperaturii, are  $F = C - P + 1$  grade de libertate, deci presiunea de echilibru se poate reprezenta în condiții izoterme ca o funcție de  $C - P + 1$  variabile independente, deci de  $\mu_P, \mu_{P+1}, \dots, \mu_{C'}$ , respectiv concentrațiile componenților corespunzători,  $x_i^a$ , ...

În mod similar pentru temperatură se poate stabili o funcție de cele  $C - P + 1$  variații de compoziții independente.

Această concluzie matematică poartă denumirea de teorema lui Gibbs și Konovalov și se enunță în felul următor:

*Într-o stare de echilibru indiferent, la presiune sau la temperatură constantă, sistemele bivariante sau multivariante prezintă un punct extrem (maxim sau minim); în acest punct sistemul formează amestecuri azeotrope pentru care compozițiile celor două faze în echilibru sunt identice.*

Desigur că regula lui Gibbs-Konovanov se poate stabili imediat observând că pentru un sistem binar:  $P_{total} = P(T, x)$ , adică:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_T / \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_x \quad [I.159]$$

deoarece presiunea crește cu temperatura, la compoziții constante întodeauna  $(\partial P / \partial T) > 0$ , extremele corespunzătoare pentru  $T$ , respectiv  $P$ , în funcție de compoziții coincid; dar pentru un maxim în curba  $T$ - $x$ , în condiții izobare, corespunde un minim în curba  $P$ - $x$ , în condiții izoterme, și invers.

Echilibrele de acest tip se pot exemplifica prin sistemele binare soluție lichidă - vapori cu compoziție identică sau prin sistemele binare soluție solidă - soluție lichidă cu compoziție identică

#### D. Ecuația generalizată Clausius - Clapeyron

Ecuațiile diferențiale indicate mai sus permit stabilirea ecuației diferențiale a curbelor de echilibru indiferent.

Dacă starea de echilibru într-un sistem închis eterogen format din  $C$  componente repartizate în  $P$  faze ( $C > P$ ) se instalează în urma unor mici variații de compoziție  $dn^{\alpha}$ ,  $dn^{\beta}$ , ...,  $dn^P$  între faze, sistemul de ecuații liniare

$$x_1^{\alpha} dn^{\alpha} + x_1^{\beta} dn^{\beta} \dots + x_1^P dn^P = 0$$

[I.160]

$$x_C^{\alpha} dn^{\alpha} + x_C^{\beta} dn^{\beta} \dots + x_C^P dn^P = 0$$

poate fi satisfăcut numai pentru anumite relații între compozițiile de fază  $x_1^{\alpha}$ ,  $x_2^{\alpha}$ , ...,  $x_C^P$ . Aceste relații se numesc condiții de indiferență ale stărilor sistemului.

Condiția necesară și suficientă pentru compatibilitatea celor  $C$  ecuații liniare omogene corespunde condiției algebrice corespunzător căreia toți determinanții de ordin inferior sau egali cu  $P$  care pot fi formați din matricea ( $M$ ) a coeficienților ecuației de mai sus trebuie să fie nuli, adică:

$$M = \begin{pmatrix} x_1^{\alpha} & x_1^{\beta} & \dots & x_1^P \\ x_2^{\alpha} & x_2^{\beta} & \dots & x_2^P \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_C^{\alpha} & x_C^{\beta} & \dots & x_C^P \end{pmatrix} = 0$$

Conform celor arătate mai sus, ecuația [I.154], după definirea noțiunii de echilibru indiferent, devine:

$$D_P dP = D_S dT \quad [I.161]$$

ceea ce reprezintă ecuația diferențială de variație a presiunii de echilibru cu temperatura pentru sistemele monovariante, respectiv de variație a presiunii punctului extrem (maxim sau minim) cu temperatura pentru sisteme bi- și multivariante de echilibre indiferente.

Ecuația a fost stabilită de Gibbs în 1876, dar este cunoscută în special pentru cazul simplu ( $C = 1$ ,  $P = 2$  sub denumirea de ecuație Clausius - Clapeyron).

Simbolizând prin  $D^1, D^2, \dots, D^P$  minorii determinanților din ecuația de mai sus, se observă imediat conform proprietăților obișnuite că:

$$D_{T'} = D''T'' + D''T'' + \dots + D''T'' = \sum_{i=1}^P D'T'' \text{ și}$$

$$D_S = D''S'' + D''S'' + \dots + D''S'' = \sum_{i=1}^P D'S' \quad [1.162]$$

Din condițiile de închidere ale sistemului indiferent  $\sum_i x_i'' dn_i'' = 0$ ,  $\alpha = 1, \dots, P$ ;  $i = 1, \dots, C$  rezultă imediat că pentru echilibrul monovariant ( $C = P - 1$ ) se rezolvă  $C$  ecuații liniare pentru  $C$  valori  $dn^\alpha$ ,  $dn^\beta$ , ...,  $dn^{P-1}$ , iar pentru echilibrele bi- și multivariante sunt rezolvate numai primele  $P-1$  ecuații din condiția de închidere.

Se obțin astfel ecuațiile:

$$\frac{dn^\alpha}{D_0^\alpha} = \frac{dn^\beta}{D_0^\beta} = \dots = \frac{dn^P}{D_0^P} \text{ în care } D_0^i \text{ sunt minorii determinantului}$$

$$\begin{vmatrix} x_1^\alpha & x_1^\beta & x_1^P \\ x_2^\alpha & x_2^\beta & x_2^P \\ \dots & \dots & \dots \\ x_P^\alpha & x_P^\beta & x_P^P \end{vmatrix} \text{ rezolvat în raport cu elementele } x_P^\alpha, x_P^\beta, \dots \quad [1.163]$$

Se obțin astfel relațiile  $|D^\alpha| = |D_0^\alpha| = |D_0^\beta| \dots$  și  $|D^P| = |D_0^P|$  între minorii determinantilor definiți mai sus, deoarece diferă prin semn, dar raportul minorilor  $D_0$  corespunde la

$$\frac{D_S}{D_{T'}} = \frac{\sum_i D_0^i}{\sum_i D_0^i V^i} \text{ respectiv la}$$

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{indiferent}} = \frac{D_S}{D_{T'}} = \frac{\sum_i D_0^i S^i}{\sum_i D_0^i V^i} = \frac{\sum_i S^i dn^i}{\sum_i V^i dn^i} = \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad [1.164]$$

în care  $\Delta S$  și  $\Delta U$  reprezintă variația de entropie, respectiv de volum, în transformarea indiferentă de fază. Variația de entalpie în acest caz corespunde la  $\Delta H = \sum_i H^i dn^i$  în care  $H^i$  este entalpia fazei  $i$  iar

transformarea de fază decurgând reversibil la  $P$ ,  $T$  constante;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  sau  $\Delta H = T\Delta S$  și deci se obține:

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{indiferent}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad [1.165]$$

ecuație generalizată Clausius-Clapeyron, care corespunde ecuației diferențiale a curbei de echilibru  $P - T$ .

Ecuația [I 165] se poate citi așa: căldura latentă a unui proces izoterm reversibil, în decursul căruia masa fazei  $i$  a sistemului univariant crește cu unitatea, este proporțională cu variația de volum  $\left[ \Delta H = \Delta V \cdot T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_r \right]$ , coeficientul de proporționalitate fiind  $T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_r$ .

## Bibliografie

1. J. W. Gibbs, *Collected Works*, vol. 1, Thermodynamics, New York, Dover Publications, 1961.
2. D. Săndulescu, *Chimie Fizică*, vol. 1, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1979, p.328, p.365.
3. J. H. Hildebrand și R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice Hall Inc., New York, 1962.
4. I. Prigogine, R. Defay, *Chemische Thermodynamik*, VEB Dtsch. Verlag f. Grundstoffind., Leipzig, 1962.
5. L. Tisza, *On the General Theory of Phase Transition in Phase Transformation in Solids*, Wiley, New York, 1951.
6. O. Rice, *Critical Phenomena of Thermodynamics and Physics of Matter*, Princeton University Press, 1955.
7. V. K. Semencenko, *Dokl. Akad. Nauk.*, 99, 1045 (1954) și 33, 1440 (1969).
8. A. A. Akopian, *Termodinamică chimică*, Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1968.
9. B. H. Sage, *Thermodynamics of Multicomponent Systems*, Reinhold Publishing Co., New York, 1965.
10. D. Săndulescu, *Chimie Fizică*, vol. 1, Edit. Științifică și Enciclopedică, București, 1979.

## FAZA GAZOASĂ

### II.1. Ecuații de stare

#### II.1.1. Generalități

Starea mecanică a unei substanțe, sau a unui sistem, spre deosebire de starea termodinamică, este perfect determinată dacă se cunosc valorile temperaturii, presiunii, volumului și, în sisteme, și valorile compoziției. Aceste proprietăți sunt corelate printr-o ecuație care se numește ecuația de stare, a cărei formă implicită este:

$$f(P, V, T) = 0 \quad \text{[II.1]}$$

Ecuația de stare a unui gaz real trebuie să redea comportarea acestuia și în condiții limită, adică la  $P \rightarrow 0$  ( $V \rightarrow \infty$ ) dar și la presiuni ridicate.

Deducerea ecuațiilor teoretice de stare a gazelor se face fie pe baza teoriei cinetico-moleculare, utilizând teorema virialului, fie statistic utilizând potențialele intermoleculare.

Martin și colaboratorii [1-2] au precizat care ar trebui să fie corelația între diferitele mărimi termodinamice pentru elaborarea unei bune ecuații de stare. S-a stabilit de asemenea că un test de acuratețe a unei ecuații de stare este reproducerea curbei de inversie în efectul Joule-Thomson.

Există un număr foarte mare de ecuații de stare; o trecere în revistă a primelor ecuații de stare elaborate este prezentată în tabelul II.1.

Cum presiunea este variabila explicitabilă, ecuațiile de stare urmăresc dependența acesteia de temperatură și volum.

În cazul ecuațiilor de stare de tip van der Waals, corecțiile de presiune și volum sunt tratate separat.

Volumul este corectat, considerând moleculele de gaz sfere rigide, prin scăderea volumului de excludere - adică a covolumului, respectiv constanta  $b$  a ecuației 7 din tabelul II.1.

Corecția de presiune se face prin adausul presiunii interne  $P_i = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  la valoarea presiunii externe. Această presiune internă este funcție de volum și temperatură.

Tabel II.1. Ecuații de stare

1. $p v = R T$ unde $R$ este constantă	Boyle și Gay Lussac
2. $p v = R T - a/T v$ unde $a$ este constantă	Rankine
3. $p v = R T + a p/T^2$ unde $a$ este constantă	Joule și Thomson
4. $p = \frac{A T}{v + c} + \frac{f(T)}{v^2}$ unde $c$ este covolumul și $A$ este constantă	Dupré
5. $(p + a)(v - b) = R T$ unde $a$ = suma acțiunilor interne (presiunea internă) și $b$ = suma volumelor moleculelor	Hirn
6. $p v = R T \left(1 - \frac{b}{v}\right)$ unde $b = f(T)$	Recknagel
7. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$ unde $a, b$ și $R$ sunt constante	van der Waals
8. $\left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v - b) = R T$ unde $a, b, c$ și $R$ sunt constante	Clausius
9. $p = \frac{R T}{(v - b)} \left[1 - \frac{(A T^n - B')(v - b)}{(v + c)^2}\right]$ unde $A, b, B', c, R$ și $n$ sunt constante	Clausius
10. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = R T \left(1 + \frac{b}{v}\right)$ unde $a, b$ și $R$ sunt constante	Lorentz
11. $(p + f(T))v e^{-b/v} = R T$ unde $e$ este baza logaritmiilor naturali și $b = f'(T)$	Walter
12. $p(v - \alpha) = f(v) \left[T - \frac{M(v - a)}{v^m + \alpha v^{m-1} + \dots + k}\right]$ unde $\alpha$ = volumul atomic; $m, k, a$ etc. sunt constante	Amagat
13. $p = \frac{R T}{(v - \alpha)} - \frac{K \varepsilon'}{(v + \beta)^2}$ unde $R, \alpha, \beta, K$ și $\varepsilon$ sunt constante; cf. ec. (8) de mai sus	Sarrau



Tabel II.1. Ecuații de stare (continuare)

14. $pv = RT \left( 1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v} + \dots \right)$ unde $T_1, T_2$ , etc. sunt funcții de $T$ .	Thiesen
15. $pv = RT(1 + a_1 + a_2 + a_3 + \dots + b_1 + b_2 + b_3 + \dots)$ unde $a_1, a_2, \dots$ sunt funcții de $T$ depinzând de natura gazului și $b_1, b_2, \dots$ sunt integrale	Natanson
16. $\left[ p + \frac{1}{v(v+k)} \right] v = RT \left[ 1 + \frac{2k}{v+k} \right]$ Aceasta este identică cu ecuația (8) de mai sus cu $f(T) = 1 - cT$ și $F(T) = b/\sqrt{T}$ . Ecuația a fost dedusă pentru $\text{CO}_2$ .	Sutherland
17. $p = \frac{aT}{b} \cdot \frac{(r/b)^2}{1 - (r/b)^3} - A$ unde $a$ este constantă independentă de gaz, $r$ = raza atomilor de gaz și $2b$ = distanța medie dintre centrele lor; $A$ = const. depinzând de atracția moleculară	Lagrange
18. $\left[ \frac{p + 0.000004568At^3\sqrt{np} - \frac{1}{13596p}}{2\{(v-b)(1+\alpha)\}^2} \right] (v-b) = RT$ unde $n$ = numărul de atomi din molecule	Violi
19. $pv = f(v)[A + T - B\sqrt{p}]$ unde $A$ și $B$ sunt constante	Antoine
20. $p(v-b) = RT - \frac{A}{v-c} + \frac{E}{v-d}$ unde $A, b, c, d$ și $E$ sunt constante	Tait
21. Foarte complexă; dedusă pentru gaze disociate	Swart
22. $\left( p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v+\beta)^2} \right) (v - \gamma T) = RT$ unde $\lambda, \mu, \beta$ și $\gamma$ sunt constante depinzând de gaz.	Schiller
23. $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( v - \frac{b}{4} \right) = RTv^3$ unde $a$ și $b$ sunt constante	Jäger
24. $p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{ml^{\mu} - nT^{\nu}}{(v+\beta)^2}$	Battelli

Tabel II.1. Ecuații de stare (continuare)

25. $p = \frac{1}{v} \frac{1}{\alpha} + \frac{R}{v} \frac{1}{\beta} + \frac{C}{v^2} \frac{1}{\gamma}$	Brillouin
26. Foarte complexă	Weinstein
27. $p v = R T \left( 1 + \frac{c}{v + k - g v^2} \right) - \frac{a v}{v + k}$ unde $R, c, k, g$ și $a$ sunt constante	Rose Innes
28. $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( v - b + \frac{17}{32} \frac{b^2}{v} \right) = R T$ sau $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( v - \frac{b}{3} \right) = R T \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{b}{v} + \frac{7}{24} \frac{b^2}{v^2} \right)$ unde $a, b$ și $R$ sunt constante	Boltzmann
29. $\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( v - b + \frac{c}{v^2 + d} \right) = R T$	Boltzmann și Maché
30. $\left[ p + \frac{v - T \left[ a + m(v - b) + c(v - b)^4 \right]}{k v^{2.85} - a + n \sqrt{(-\beta)^2 + d^2}} \right] v = R T$ dedusă pentru $\text{CO}_2$ ; $a, b, c, m, n, k, d, \alpha$ și $\beta$ sunt constante	Amagat
31. $\left( p + \frac{\theta}{v^2} \right) (v - b e^{C/T}) = R T$ unde $\theta = f(T)$ și $b, C, R$ sunt constante	Reinganum
32. $\left( p + \frac{a}{v^{5/3}} \right) (v - b) = R T$ unde $a, b$ și $R$ sunt constante	Dieterici
33. $p(v - b) = R T e^{-c/R T v}$ unde $b, c$ și $R$ sunt constante	Dieterici
34. $\left[ p + \frac{1}{T v^{3/2} (v^{1/2} + \gamma)} \right] (v - b) = R T$	Starkweather
35. $\left( p + \frac{a}{T v^2} \right) (v - b) = R T$	Berthelot
36. $\left[ p + \frac{k}{v^2} \left( 1 - \sqrt{\frac{b^2}{4 \sqrt{2} v^2}} \right) \right] (v - b) = R T$	Tumiriz

Tabel II.1. Ecuații de stare (continuare)

37. La fel ca (7), dar $b = b_0 \left( 1 - k_1 \frac{b_0}{v} + k_2 \frac{b_0^2}{v^2} \right)$	van der Waals
38. $p = CRTe^{-Q/RT}$	Mie
39. $\left( p + \frac{a}{(v-\alpha)^2} \right) (v-b) = RT$	Goebel
40. $\left( p + \frac{a}{(v-\alpha)^2} \right) (v-b_0 + b_1 p) = RT$	Goebel; pentru $\text{CO}_2$
41. $\left( p + ap^2 + \frac{\rho}{A + B\rho + C\rho^2 + D_T\rho^3} \right) (v-b) = RT$ unde $\rho =$ densitatea	Smoluchowski
42. $pv = RT - \frac{\left( A + \frac{B}{v} \right) \left( \frac{v}{k} - 1 \right)}{v^2 - s}$ unde $A, B, k, s = f(T)$	Batschinski; pentru izopentan
43. $pv = a(T-\beta) - \frac{sT^{1/2}(v-k)}{v(v-\lambda)}$	Batschinski; pentru eter
44. $p = -\frac{kT}{\beta} \log \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) - \frac{\alpha}{v^2}$ unde $\alpha, k$ și $\beta$ sunt constante	Planck
45. $pv^2 = f_1(T) - Tf_2(T)$	Leduc
46. $pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}$ sau, redusă, $\pi\phi = k\theta \left[ 1 + \beta \frac{k}{\phi} + \gamma \left( \frac{k}{\phi} \right)^2 + \delta \left( \frac{k}{\phi} \right)^4 + \varepsilon \left( \frac{k}{\phi} \right)^6 + \eta \left( \frac{k}{\phi} \right)^8 \right]$ unde $k = RT_c/p_{cV_c}$ și $\beta = b_1 + b_2/\theta + b_3/\theta^2 + b_4/\theta^4 + b_5/\theta^6$	Onnes
47. $pv = Ae^{ap+bp^2+cp^3+\dots}$ unde $A, a, b, c, \dots$ sunt constante	Peczalski
48. $\left( \pi + 3 \frac{e^{1/\phi}}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta$	Dalton

Tabel II.1. Ecuații de stare (continuare)

49. $\left(p + \frac{2a}{(v+b)^2}\right) = \frac{RT}{v}$	Kam
50. $\left(p + \frac{a}{Tv(v-b)} - \frac{c}{T^2v^3}\right)(v-b) = RT$	Wohl
51. $p = \frac{RT}{2b} \log \frac{v-2b}{v}$ unde $b$ este constantă (cf. (44) de mai sus)	Shaha și Basu, Chapman și Appleby
52. $v = \frac{RT}{p} - \frac{c}{T} + \frac{kp^2}{T} + b$ unde $c, k, R$ și $b$ sunt constante	Schrieber
53. $\pi = \frac{\theta}{\phi^{\frac{1}{4}}} e^{\left(\frac{a}{\phi} - \frac{b}{\phi^2} + \frac{c}{\phi^3}\right)}$ unde $\pi$ este presiunea redusă, $\theta$ este temperatura redusă, $\phi$ este volumul redus și $a, b, c$ constante	Porter
54. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \left(1 + \frac{\psi^2}{T^2}\right)^{-1}$ unde $\psi$ este temperatura caracteristică	Boynton și Bramley
55. $\left[p + \frac{\phi}{(v+n)^2}\right](v-b) = RT$ unde $\phi = f(T)$ și $n, b$ sunt constante; dedusă pentru aer	Fouché
56. Pentru azot pur, Smith și Taylor sugerează $p = 2 \cdot 92855T / (v - \delta) - 1623 \cdot 63 / (v + 0 \cdot 2954)^2$ unde $\delta = 0 \cdot 18683 - 0 \cdot 3113/v$	

De foarte multe ori, presiunea internă s-a folosit ca o funcție factorizabilă

$$P_i = f(V)f(T) \quad [\text{II.2}]$$

în care  $f(T)$  este o putere negativă a temperaturii absolute ca de exemplu -1 pentru ecuația Berthelot:

$$\left(p + \frac{a}{T^2v^2}\right)(V-b) = RT \quad [\text{II.3}]$$

sau -0,5 pentru ecuația Redlich-Kwong

$$\left( P + \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)} \right) (V-b) = RT \quad [\text{II.4}]$$

## II.1.2. Ecuații cubice de stare

### II.1.2.1. Ecuația van der Waals

Cea mai cunoscută, utilizată și modificată ecuație de stare a gazelor, care are o fundamentare teoretică, este ecuația van der Waals, ecuație de ordinul 3 în raport cu volumul.

Forma standard a ecuației se scrie:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT \quad [\text{II.5}]$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad [\text{II.6}]$$

Forma polinomială se scrie:

$$V^3 - \left( b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0 \quad [\text{II.7}]$$

sau în raport cu  $Z$

$$Z^3 - \left( \frac{bP}{RT} + 1 \right) Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2} Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0 \quad [\text{II.8}]$$

Forma virială a acestei ecuații se scrie:

$$Z = 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \left( \frac{b}{V} \right)^2 + \left( \frac{b}{V} \right)^3 + \dots \quad [\text{II.9}]$$

în timp ce forma redusă este:

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r \quad [\text{II.10}]$$

în care:  $a = 3P_c V_c^2 = 27R^2 T_c^2 / 64P_c$ ;  $b = V_c/3 = RT_c/8P_c$ ;  
 $R = 8P_c V_c / 3T_c$  și  $Z_c = 0,375$ .

În această ecuație,  $a$  a fost denumit de van der Waals termen atractiv iar  $b$  - parametru repulsiv, volum molar efectiv sau covolum.

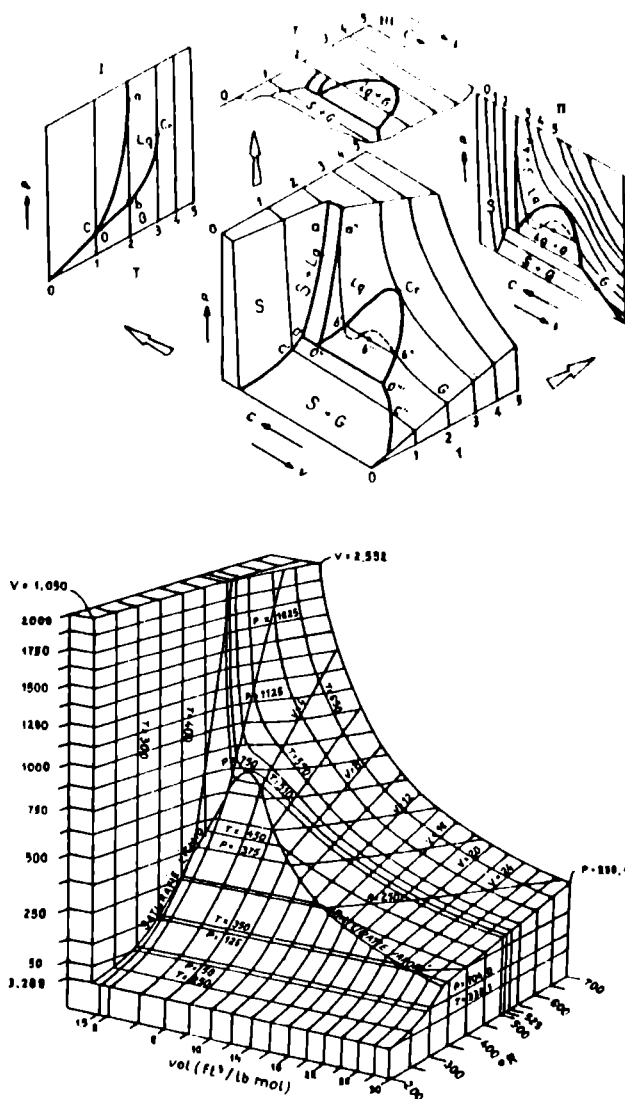


Fig. 11.1 Comportarea etilenei după ecuația de stare van der Waals

Reprezentarea spațială a acestei ecuații pentru etilenă este prezentată în figura 11.1

Forma  $S$  a izotermei demonstrează continuitatea fazei lichide și a fazei de vapori semnalate de Thomson chiar înaintea publicațiilor lui van der

Waals. Acest lucru (continuitatea) este o caracteristică a tuturor ecuațiilor cubice de stare, dar și a câtorva ecuații care nu au formă cubică, ca de exemplu ecuația BWR

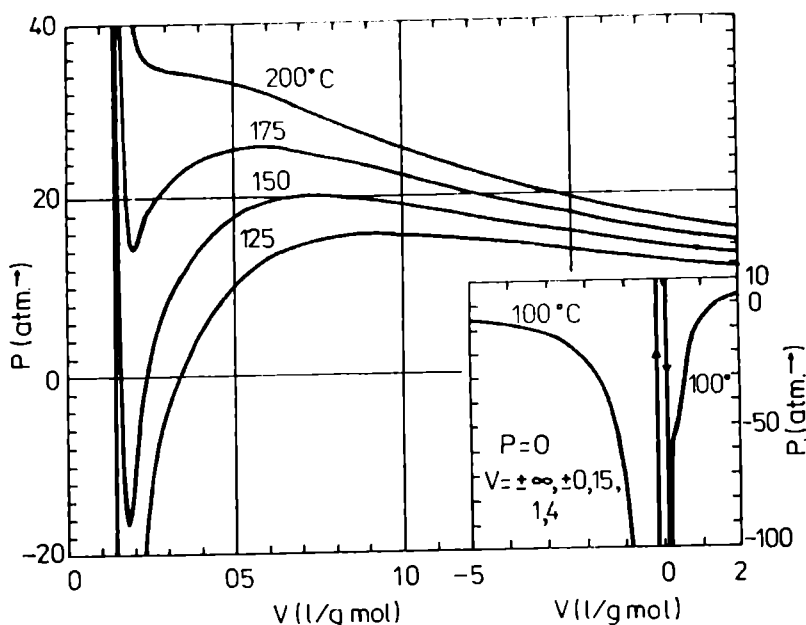


Fig. 11.2. Izoterme ale pentanului calculate cu ecuația BWR la 100, 125, 150, 175 și 200 °C

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - C_0/T^2\right) + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + c\rho^3/T^2 \left(1 + \gamma\rho^2\right) \exp(-\gamma\rho^2)$$

S-a demonstrat încă de către Maxwell în 1875 că lucrul izoterm reversibil al ciclului DMONCD din figura 11.3. este zero, și în consecință cele două arii dintre curbele situate deasupra și dedesubtul liniei orizontale DOC sunt egale. Presiunea de saturație și volumul celor două faze la saturație, pentru o temperatură dată, pot fi determinate din intersecția liniei orizontale cu diagrama de fază în coordonate  $P - V$ , poziționată în așa fel încât cele două arii să fie egale. Din punct de vedere matematic această condiție corespunde la

$$A = \int_{V^L}^{V^S} P dV = P^{sat} (V^S - V^L) = - \int_{P^{sat}}^{P^s} V dP = 0 \quad [11.11]$$

Acest lucru este consecința imediată a faptului că la echilibru fugacitățile celor două faze sunt egale, adică

$$f^g - f^l = \int_{p^{**}}^{p^*} V dp = 0 \quad [II.12]$$

În figura II.3 punctele C și D reprezintă volumele specifice ale fazei de gaz și lichide la echilibru la o anumită temperatură și presiune.

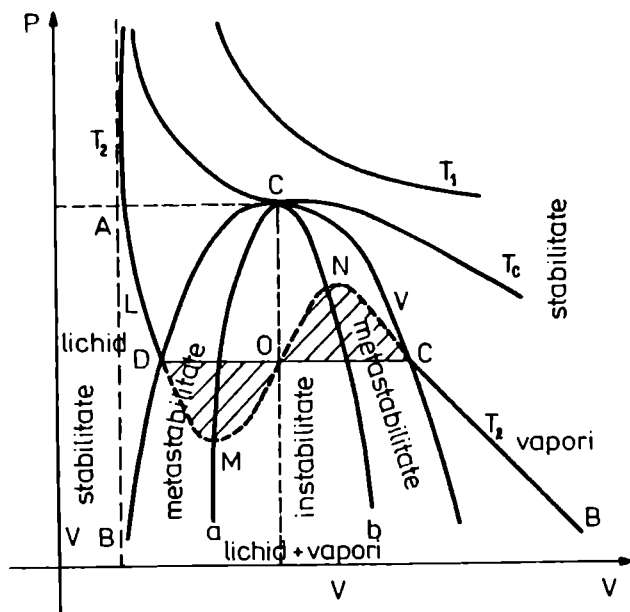


Fig. II.3. Familie de izoterme sub și supracritice

Analiza dependenței funcționale  $P = f(V)$  conduce la următoarele concluzii, ilustrate de figura II.3. Diagrama reprezintă ecuația van der Waals, dar concluziile sunt mult mai general aplicabile.

- valorile volumului sunt cuprinse între covolumul  $b$  și  $+\infty$ .
- valorile presiunii pornesc din domeniul negativ (curba 1) pentru

izotermele corespunzătoare temperaturilor joase ( $T < \frac{27}{32} T_c$  în cazul gazului

van der Waals), limita superioară a intervalului fiind  $+\infty$ . Presiunile negative corespund lichidelor supraîntinse, fenomen corelat cu supraîncălzirea lichidelor.



e. ecuația permite prezicerea punctului critic, pe izoterma  $T_c$ , punctul C este un punct de inflexiune, deci ecuația admite o rădăcină triplă

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad [11.13]$$

d. pentru  $T < T_c$  și presiunea cuprinsă între valorile corespunzătoare celor două puncte extreme M și N de pe izoterma  $T_2$ , ecuația are trei rădăcini reale distincte. Rădăcina cea mai mică corespunde lichidului, iar cea mai mare gazului.

Pentru a stabili ce tip de fază corespunde unei anumite rădăcini, se folosește un criteriu empiric propus de Poling în 1981 [3] stabilit în raport cu coeficientul de compresibilitate. Astfel, pentru o ecuație de tip Redlich-Kwong, acesta se calculează cu ecuația

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V(V^2 - b^2)^2}{RTV^2(V+b)^2 - a(2V+b)(V-b)^2/\sqrt{T}} \quad [11.14]$$

Dacă presiunea se exprimă în *atm*, criteriul Poling este:  $\beta < 0,005 / atm$  pentru faza lichidă și  $0,9 / P < \beta < 3 / P$  pentru faza de vapori. Deși criteriul nu este riguros, el este satisfăcător pe un larg interval de presiune și temperatură, mai puțin zona critică.

e. pentru  $T < T_c$  și  $P$  în afara domeniului de la punctul d., ecuația admite o rădăcină reală (corespunzătoare gazului dacă  $P < P_N$  sau lichidului dacă  $P > P_M$  și două rădăcini complexe.

f. același tip de rădăcini se întâlnesc pentru temperaturi  $T > T_c$ , rădăcina reală corespunzând volumului gazului supracritic (izoterma  $T_1$ ).

g. se observă că pe segmentul MN al izotermei  $T_2$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ , ceea ce contravine condiției de stabilitate termodinamică, deci această porțiune a graficului nu poate reprezenta stări ale unui sistem monofazic; ea ar corespunde sistemului eterogen lichid-vapori. Mulțimea punctelor pentru care  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$  se află sub o curbă denumită spinodă

h. dacă lichidul corespunzător punctului D se află în echilibru cu vaporii reprezentați de punctul B (fluide saturate), atunci segmentele DM și NB de pe izoterma 2 corespund respectiv lichidului supraîncălzit (sau supraîntins

dacă presiunea este parametrul variat) și vaporilor suprasaturați. Locul geometric al punctelor reprezentând fazele în echilibru este o curbă denumită conodă.

Unul din testele privind acuratețea unei ecuații de stare este prezicerea de aceasta a factorului de compresibilitate. În tabelul II.2 este prezentată valoarea acestuia obținută cu diferite ecuații de stare.

Tabel II.2. Compresibilități critice reale ale unor substanțe precum și valori calculate cu diferite ecuații de stare

Substanța	$Z_c$ măsurat	Ecuația	$Z_c$ calculat
He	0,3141	ideală	1
H <sub>2</sub>	0,3049	ideală	1
CO <sub>2</sub>	0,2869	van der Waals	0,375
SO <sub>2</sub>	0,2774	Redlich-Kwong	0,333
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,2678	Soave	0,333
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	0,2634	Ecuația virială III	0,333
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,2243	Peng-Robinson	0,307
H <sub>2</sub> O	0,229	Dieterici	0,271

În anul 1973, Rowlinson [4], la omagierea lui van der Waals și sărbătorirea centenarului ecuației sale, arăta cât de mult este și va fi încă folosită această ecuație în teoriile moderne ale fluidelor.

Faptul că, în această ecuație, factorul repulsiv este separat de cel atractiv, a permis ca prin corectarea acestor două contribuții și ajustarea lor în raport cu datele experimentale să se elaboreze ecuații de stare care beneficiază atât de o bună fundamentare teoretică cât și de o reprezentare corectă a valorilor experimentale.

### II.1.2.2. Ecuația Redlich-Kwong

În anul 1949 Redlich și Kwong [5] au propus prima ecuație cubică de stare unanim acceptată în calculele ingineresti; ea a adus îmbunătățiri substanțiale și a fost considerată cea mai bună ecuație cubică de stare, timp de trei decenii. Ecuația are forma:

$$\left( P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right) (V-b) = RT \quad [\text{II.15}]$$

sau

$$Z = \frac{V'}{V' - b} - \frac{a}{RT^{1.5}(V' + b)} \quad [\text{II.16}]$$

O formă mai lucrativă a ecuației este:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - \frac{4,934}{T_r^{1.5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad [\text{II.17}]$$

cu

$$h = \frac{b}{V'} = \frac{bP}{ZRT} = \frac{0,08664RT_c}{VP_c} = \frac{0,08664P_r}{ZT_r} \quad [\text{II.18}]$$

Ecuația a fost propusă în ideea de a satisface condițiile limită pentru domeniile de mică și mare densitate.

În domeniul de densitate mică ecuația permite obținerea unei valori bune pentru al doilea coeficient virial:

$$B = b - \frac{ct}{T^{3/2}} \quad [\text{II.19}]$$

La densități mari, la  $P \rightarrow \infty$ , volumul redus este egal cu 0,26, ceea ce a sugerat că valoarea covolumului este  $b = 0,26V_c$ .

Ecuația satisface, de asemenea, condiția de punct critic.

În anul 1984, Vidal [6] a demonstrat că pentru orice ecuație cubică de stare, neglijarea constrângerii de punct critic conduce la o supraevaluare a temperaturii critice cu până la 5 K și a presiunii critice cu până la 6 bar (de exemplu în cazul  $\text{CO}_2$ ).

Dar, așa cum a recunoscut chiar Redlich în 1975, ecuația nu are nici un fel de bază teoretică, astfel că ea a fost privită ca o ecuație empirică oarecare, este drept foarte inspirată.

Prin aplicarea condițiilor de punct critic ecuației [II.13], se obțin parametrii  $a$  și  $b$  funcție de parametrii critici:

$$\begin{aligned} a &= \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c \\ b &= \Omega_b RT_c / P_c \end{aligned} \quad [\text{II.20}]$$

cu  $\Omega_a = 1/9(2^{3/2} - 1) = 0,427480$  și

$$\Omega_b = (2^{1/2} - 1)/3 = 0,086640 \quad [\text{II.21}]$$

Dar pentru potrivirea ecuației de stare datelor experimentale, de cele mai multe ori coeficienții  $\Omega_a$  și  $\Omega_b$  sunt diferiți de la substanță la substanță.

Prausnitz și Chueh [7] calculează valori limită pentru  $\Omega_a$  și  $\Omega_b$ , așa cum se vede în figura II.4.

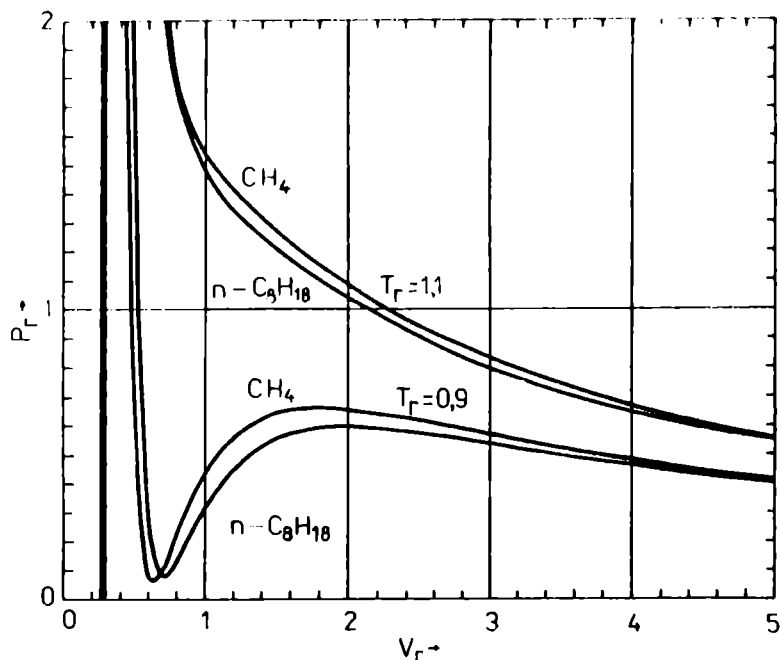


Fig. 11.4 Sensibilitatea ecuației Redlich-Kwong la diverse valori ale coeficienților  $\Omega_a$  și  $\Omega_b$

	$\Omega_a$	$\Omega_b$
$\text{CH}_4$	0.4278	0.0867
$n\text{C}_8\text{H}_{18}$	0.4760	0.0968
curba teoretică	0.42748	0.08664

Actualmente, acești coeficienți sunt considerați funcții de temperatura redusă și de factorul acentric.

Pentru utilizarea ecuației în vederea corelării datelor experimentale ale presiunii de vapori, Tsonopoulos și Prausnitz [8], Wichterle [9] și Abbott [10] au folosit parametrii ajustați

În 1964, Wilson [11] a introdus o formă generală a dependenței de temperatură a parametrului  $a$  pentru ambele faze, lichidă și gazoasă; în același timp, Medani și Hasan, în 1978 [12], au arătat că efectul temperaturii asupra lui  $\Omega_b$  este mult mai mare decât asupra lui  $\Omega_a$ .

Wilson folosește pentru parametrul  $a$  expresia

$$a = a_1 \cdot \alpha$$

$$\text{cu } \alpha = T_c \left[ 1 + (1.57 + 1.62\omega)(1 - T_r^{-1}) \right] \quad [11.22]$$

unde  $a_c$  este valoarea lui  $a$  în punctul critic, iar  $T_c = T/T_c$  și  $\omega$  este factorul acentric definit de expresia lui Pitzer

$$\omega = -\log\left(\frac{P^{sat}}{P_c}\right)_{T_c, 0,7} \quad 1,000 \quad (II.23)$$

În formă polinomială, ecuația Redlich-Kwong se poate scrie

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P}\left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2\right)V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad (II.24)$$

în timp ce în raport cu factorul de compresibilitate ecuația este:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (II.25)$$

cu  $A = aP/R^2T^{2,5} = 0,42748P_r/T_r^{2,5}$

și  $B = bP/RT = 0,08664P_r/T_r$  (II.26)

Valorile lui  $A$  și  $B$  înlocuite în ecuația [II.25] conduc la\*

$$Z^3 - Z^2 + \frac{P_r}{T_r}\left[\frac{0,42748}{T_r^{1,5}} - 0,08664 - 0,007506\frac{P_r}{T_r}\right]Z - 0,03704\frac{P_r^2}{T_r^{3,5}} = 0 \quad (II.27)$$

Forma redusă a ecuației Redlich-Kwong este:

$$P_r = \frac{3T_r}{V_r - 3\Omega_b} - \frac{9\Omega_a}{T_r^{0,5}V_r(V_r + 3\Omega_b)} \quad (II.28)$$

Firește că s-au propus o multitudine de variante, prezentate într-o monografie a lui Horvath [13], dar au existat două tendințe precise: una din ele a încercat să adopte cea mai bună soluție pentru dependența de temperatură a parametrilor, în timp ce a doua a încercat să găsească cea mai bună formă funcțională a dependenței  $P = P(V)$ .

Un număr de ecuații de tip Redlich-Kwong sunt prezentate în tabelul II.3. Fiecare ecuație conține alți parametri ajustabili.

Cu aceste modificări operate asupra ecuației cubice de-a lungul anilor, uneori este greu de spus dacă ecuația poate fi numită ecuația Redlich-Kwong modificată, ori ecuația van der Waals modificată ori poate fi considerată, pur și simplu, o nouă ecuație de stare. Dar majoritatea cercetătorilor se pare că înțeleg prin formă modificată a ecuației Redlich-Kwong, acea formă a ecuației cu un termen atractiv de forma:  $\alpha = (T_r, \omega, \dots)/V(V + b)$ .

---

\* Rezolvarea ecuației este mai rapidă când este scrisă în raport cu compresibilitatea decât cu volumul. Se pornește de regulă cu valori inițiale pentru cele două faze  $Z = 0$  și respectiv  $Z = 1$ .

Tabel II.3. Variante ale ecuației Redlich-Kwong  
conținând diferiți parametri ajustați, la  $T_r < 1$

Autor	Parametri ajustați	Condiții ajustate	Cantități sacrificate	Comentariu
Wilson 1964 [11]	$a$	$f_{calc}^R = f_{exp}^R$	$I^g, I^l$	$\Omega_h = 0,0876$ ; $f_{\infty}^R$ din tabelele generalizate de fugacități. $a$ este generalizat
Soave 1972 [14]	$\alpha$	$f_{calc}^l = f_{calc}^R$	$I^g, I^l$	$\Omega_h = 0,08664$ ; $\alpha = a/T^{0,5}$ este generalizat
Prausnitz și Chuch 1968 [7]	$\Omega_a^l, \Omega_h^l$ $\Omega_a^g, \Omega_h^g$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ $I_{calc}^g = I_{exp}^g$	$f_{calc}^l = f_{calc}^R$	parametrii independenți de temperatură sunt optimizați pentru densități de saturație între punctul normal de fierbere și punctul critic
Zudkevitch și Joffe 1970 [15]	$\Omega_a, \Omega_h$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ $f_{calc}^l = f_{exp}^l$	$I^g$	$f_{exp}^l$ calculat din tabele generalizate
Joffe și Zudkevitch 1970 [16]	$\Omega_a, \Omega_h$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ ,	$I^g$	
Chang și Lu 1977 [17]	$\Omega_a, \Omega_h$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ $f_{calc}^R = f_{calc}^l$	$I^g$	valoarea lui $\Omega$ este generalizată
Kato, Nagahama, Hirata [18]	$\Omega_a, \Omega_h$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ $f_{calc}^l = f_{calc}^R$	$I^g$	se ajustează proprietățile critice
Djordjević 1977 [19]	$\Omega_a, \Omega_h$	optimizarea tuturor parametrilor	$I^g, I^l$ $f^l = f^g$	$\Omega$ nu este corelat în raport cu temperatura reduasă
Wenzel și Rupp 1978 [20]	$a, b$	$I_{calc}^l = I_{exp}^l$ $f_{calc}^R = f_{calc}^l$	$I^g$	parametrii au fost ajustați de la densitatea lichidului și presiunea de vapori la temperatura sistemului

Ecuția Redlich-Kwong nu este satisfăcătoare pentru faza lichidă, astfel că în general nu poate fi folosită singură, ci numai în combinație cu corelații suplimentare ale fazei lichide. Ea constituie un succes al procedurii Chao-Seader pentru evaluarea echilibrului lichid-vapori (metoda  $\gamma - \varphi$ ).

Compararea unor rezultate obținute cu ecuația Redlich-Kwong și cu alte ecuații de stare sunt prezentate în figurile II 5 și II 6.

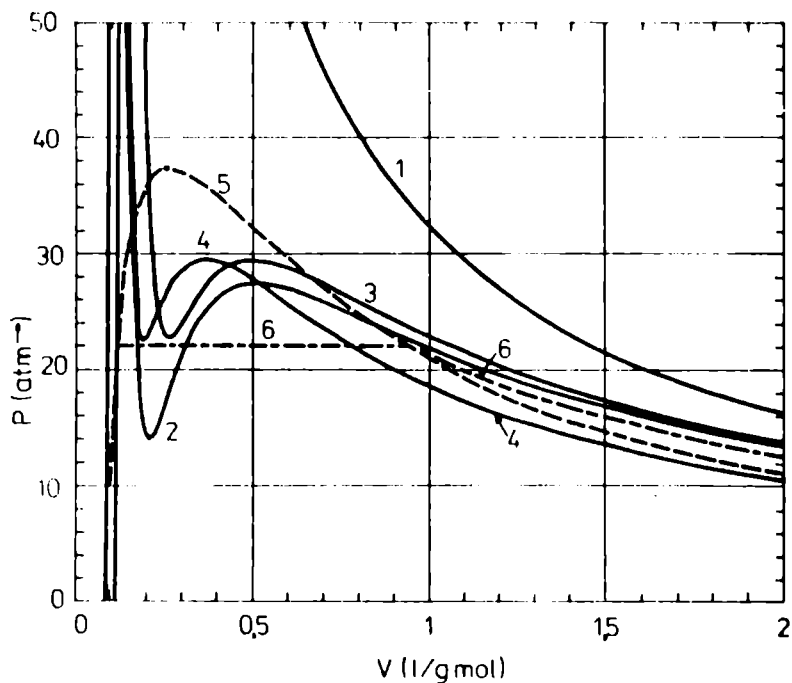


Fig. II 5. Curba de saturație, precum și izotermele de 394,2 K pentru  $nC_4H_{10}$ , calculate cu ecuația gazului ideal, Redlich-Kwong și van der Waals

1. Curba gazului ideal  $P = 0,0825 T / V$ ; 2. Curba Redlich-Kwong

$$P = \frac{0,08205 T}{V - 0,0806} \left[ \frac{286,1}{T^{1,25} (V + 0,0806)} \right]; \quad 3. \text{ Curba van der Waals } P = \frac{0,08205 T}{V - 0,1163} - \frac{13,693}{V^2}$$

$$4. \text{ Curba van der Waals cu } R = \frac{8P_1}{3T_1} = 0,060, \quad a = 7,322 \text{ și } b = 0,0850;$$

5. Curba de saturație; 6. Izoterma reală

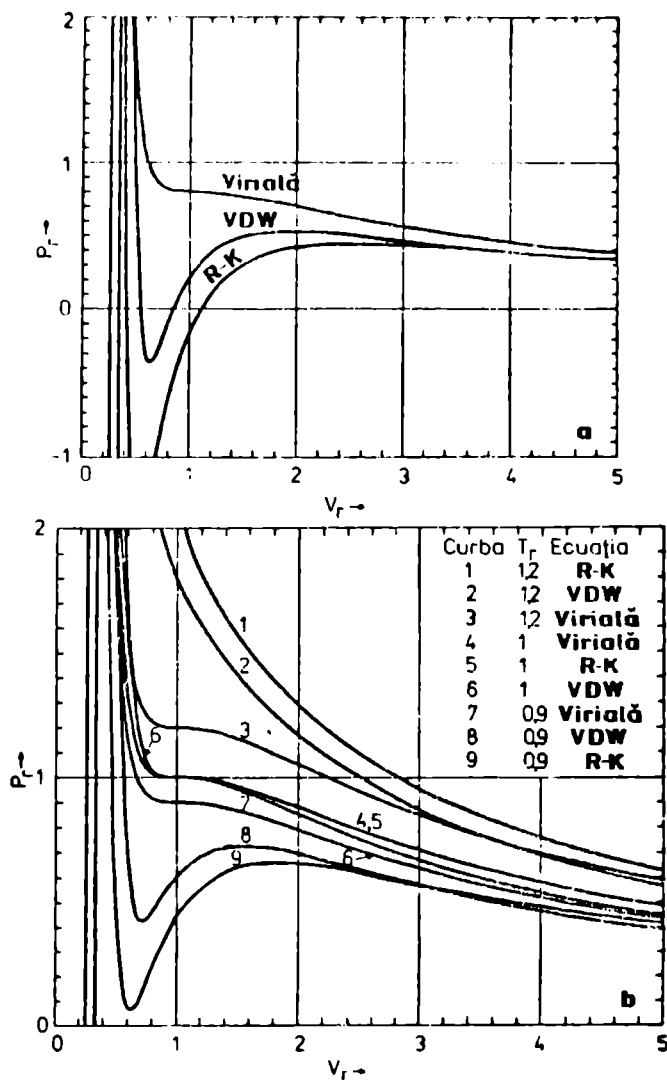


Fig. 11.6. Reprezentarea formei reduse a ecuației van der Waals, a ecuației viriale și Redlich-Kwong. a)  $T_r = 0.8$  van der Waals:  $P_r = 8T_r / (3V_r - 1) - 3/V_r^2$ ;

virială:  $P_r = 3T_r \left( 1/V_r - 1/V_r^2 + 1/3V_r^3 \right)$ ; Redlich-Kwong:

$$P_r = \frac{3T_r}{V_r - 0.2599} - \frac{1}{0.2599T_r^{0.5}V_r(V_r + 0.2599)} \quad \text{b) } T_r = 0.9; 1.0 \text{ și } 1.2$$



### II.1.2.3. Ecuația Soave

Termenul dependent de temperatură al ecuației Redlich-Kwong  $a/\sqrt{T}$  este înlocuit de Soave [14] cu o funcție  $\alpha(T, \omega)$  de temperatură și factorul acentric de forma:

$$\alpha = \left[ 1 + \left( 0,48508 + 1,55171\omega - 0,1561\omega^2 \right) \left( 1 - T_r^{0,5} \right) \right]^2 \quad [\text{II.29}]$$

Acești termeni înlocuiți în ecuația cubică de stare, o transformă în:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b)} \quad [\text{II.30}]$$

cu parametrii  $a$  și  $b$ :

$$\begin{aligned} a &= 0,42747 R^2 T_c^2 / P_c \\ b &= 0,08664 RT_c / P_c \end{aligned} \quad [\text{II.31}]$$

Scrisă sub formă polinomială, ecuația Soave este:

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \frac{1}{P} (a\alpha - bRT - Ph^2) V - \frac{a\alpha b}{P} = 0 \quad [\text{II.32}]$$

În raport cu factorul de compresibilitate, ecuația ia forma [II.25] cu  $A$  funcție de  $T_r$ ,  $P_r$  și  $\omega$  și  $B$  doar de  $T_r$  și  $P_r$  în timp ce în formă redusă expresia ei este:

$$P_r = \frac{3T_r}{V_r - 0,2599} - \frac{3,8473\alpha}{V_r(V_r + 0,2599)} \quad [\text{II.33}]$$

Parametrul  $\alpha(T, \omega)$  a fost introdus inițial în ideea de a forța ecuația să redea cu mai mare precizie datele presiunilor de vapori pentru hidrocarburi nepolare la  $T_r = 0,7$ , în forma:

$$a(T, \omega) = a\alpha = 0,42748 (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha \quad [\text{II.34}]$$

în care:

$$\alpha^{0,5} = 1 + \left( 1 - T_r^{0,5} \right) \left( 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \right) \quad [\text{II.35}]$$

Funcția  $\alpha$  introdusă de Soave a fost utilizată de mulți alți cercetători printre care Peng și Robinson [21], Schmidt și Wenzel [22], Patel și Teja [23], Adachi, Lu și Sugie [24], Watson în 1986 [25].

Harmens și Knapp [26] au introdus un al treilea parametru în ecuația Soave, pentru a îmbunătăți utilizarea acesteia în domeniul de temperatură joasă:

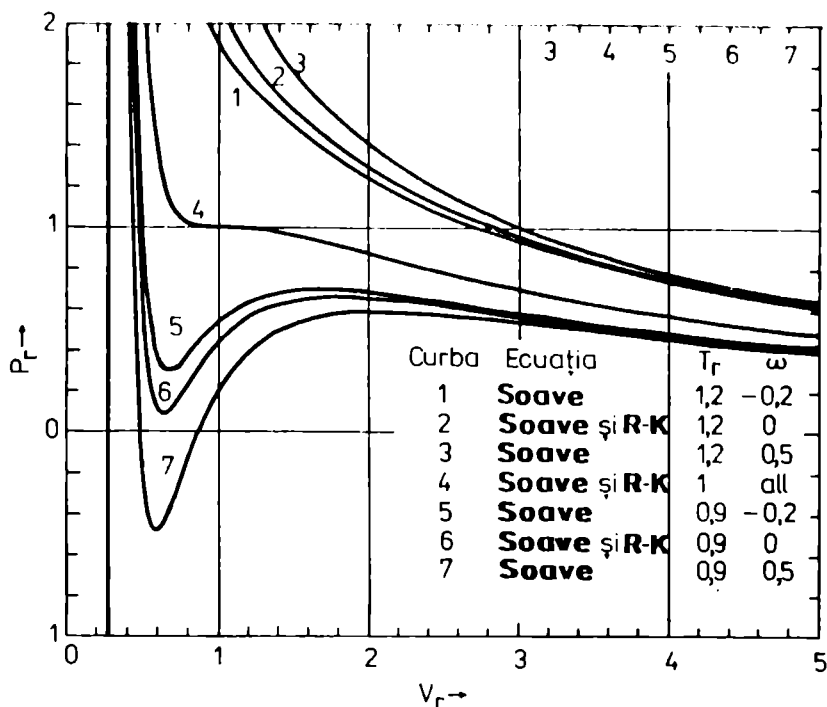


Fig. II.7. Compararea ecuațiilor Soave și Redlich-Kwong la diferite temperaturi reduse și factori acentrici

Curba	Ecuția	$T_r$	$\omega$
1	Soave	1,2	0,2
2	Soave și R-K	1,2	0
3	Soave	1,2	0,5
4	Soave și R-K	1	toți
5	Soave	0,9	0,2
6	Soave și R-K	0,9	0
7	Soave	0,9	0,5

$$\alpha = \left[ 1 + A(\omega) \left( 1 - T_r^{0,5} \right) - B(\omega) \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]^2 \quad [\text{II.36}]$$

Funcția Soave descrisă la ecuația [II.29] nu poate fi folosită la temperaturi reduse ridicate așa că Graboski și Daubert [27] au recomandat o expresie exponențială a funcției Soave de forma:

$$\alpha' = C_1 \exp(-C_2/T_r) \quad [11.37]$$

În 1980 Heyen [28] recomandă o funcție similară

$$\alpha = \exp\left[C'(1 - T_r^n)\right] \quad [11.38]$$

dar Patel și Teja [23] au demonstrat că soluțiile oferite de ecuațiile [11.36] - [11.38] nu prezintă nici un avantaj suplimentar comparativ cu ecuația Soave originală, în special când se utilizează la calcularea presiunilor de vapori în domenii restrânse de temperatură redusă.

Efectul factorului acentric asupra formei reduse a ecuației, precum și compararea acesteia cu ecuația Redlich-Kwong este bine ilustrată de figura 11.7, în timp ce figura 11.8 compară rezultatele obținute cu ecuația Peng-Robinson.

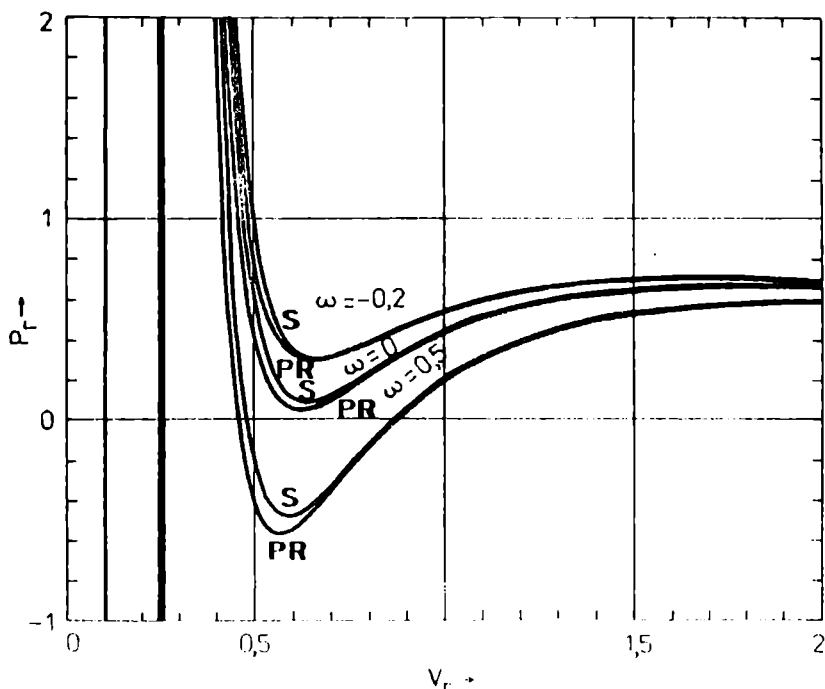


Fig. 11.8. Compararea ecuațiilor Soave și Peng-Robinson, la  $T_r = 0.9$  și  $T_r = 1.2$  pentru diverse valori ale factorului acentric.

Altă formă exponențială a dependenței de temperatură a parametrului  $\alpha$ , este cea propusă în 1987 de Yu și Lu [29]:

$$\alpha = 10^{M \cdot \ln(A_0 + A_1 \cdot T_c + A_2 \cdot T_c^2) / T_c} \quad [11.39]$$

în care  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  sunt parametrii ajustabili, iar  $M(\omega)$  este funcție numai de factorul acentric.

Twu și colaboratorii [30] măresc flexibilitatea ecuației de stare propunând un parametru  $\alpha(T)$  de forma:

$$\alpha(T) = T_c^{N(M-1)} e^{L(1 - T_c^{MN})} \quad [11.40]$$

unde  $L$ ,  $N$ ,  $M$  sunt parametrii ajustabili. Cu această ecuație s-au calculat presiuni de vapori pentru substanțe cu temperaturi de fierbere ridicate, ca glicolii.

O îmbunătățire substanțială a prezicerii densității fazei lichide a fost făcută de Fuller în 1976 [31] care a exprimat parametrii  $a$  și  $b$  ai ecuației Soave ca funcții de temperatură și i-a calculat pe baza volumelor critice și a parachorului. Această corelație este capabilă să acopere chiar substanțe cu molecule polare ca apa sau amoniacul.

#### 11.1.2.4. Ecuația Peng-Robinson

Dacă o dependență funcțională de temperatură cât mai adecvată a parametrului  $a$  al unei ecuații cubice conduce la obținerea unor valori precise ale presiunii de vapori, în schimb pentru prezicerea unor valori volumetrice cât mai apropiate de datele experimentale trebuie îmbunătățită dependența funcțională  $P(T)$ . Se pare că cea mai simplă cale a fost să se modifice forma termenului "atractiv" al ecuației Redlich-Kwong fără să se adauge un al treilea parametru.

Acest lucru a fost realizat de Peng și Robinson [21], care au elaborat o ecuație cubică în raport cu volumul, cu numai doi parametri, arătând că factorul critic de compresibilitate al ecuației Redlich-Kwong ( $Z_c=0,333$ ) este supraestimat, împiedicând calcularea corectă a volumului lichidului.

Ecuația propusă de Peng și Robinson are forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad [11.41]$$

în care parametrii  $a$  și  $b$  sunt exprimați ca funcții de  $P_c$ ,  $T_c$  și factorul acentric,  $\omega$ .

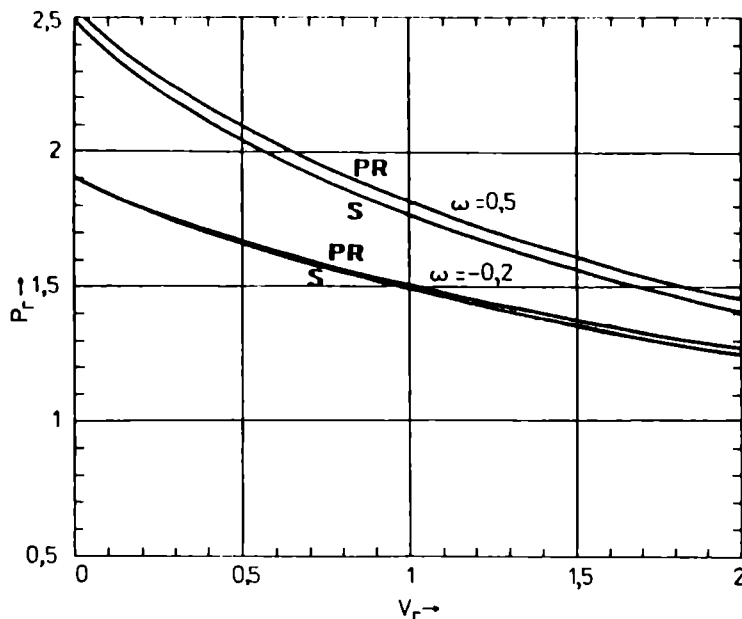


Fig. II.9. Compararea ecuațiilor Soave și Peng-Robinson la  $T_r = 1,2$  pentru diverse valori ale lui  $\omega$ .

Modelul a îmbunătățit performanțele ecuațiilor cubice de stare în vecinătatea punctului critic pentru calcularea lui  $Z_c$  și a densității fazei lichide.

Aplicând condițiile de punct critic, parametrii  $a$  și  $b$  se calculează cu ecuațiile:

$$\begin{aligned} a(T_c) &= 0,45724 R^2 T_c^2 / P_c \\ b(T_c) &= 0,07780 R T_c / P_c \end{aligned} \quad [\text{II.42}]$$

cu  $Z_c = 0,307$ .

Pentru alte temperaturi, parametrul  $a(T)$  este corectat ca și în ecuația Soave

$$\begin{aligned} a(T) &= a(T_c) \alpha(T, \omega) \\ \text{cu } \alpha^{0,5} &= 1 + (1 - T_r^{0,5}) (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) \end{aligned} \quad [\text{II.43}]$$

Dacă se notează:

$$\begin{aligned} A &= aP / R^2 T^2 = 0,45724 \alpha P_r / T_r^2 \\ B &= bP / RT = 0,07780 P_r / T_r \end{aligned} \quad [\text{II.44}]$$

ecuația Peng-Robinson scrisă în formă polinomială este

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + (A - 3B' - 2B)Z - (AB - B' - B^2) = 0 \quad [11-45]$$

Domeniul de aplicabilitate al ecuației de stare este precizat de Robinson în 1977 [32]. Compararea izotermelor, în vecinătatea punctului critic, descrise de ecuația Soave și Peng-Robinson este bine ilustrată în figurile 11.8 și 11.9.

Așa cum se vede din tabelul 11.2, valoarea  $Z_c = 0,307$  este destul de apropiată de valorile factorilor de compresibilitate critici ale unei serii întregi de substanțe, în special nepolare și mult mai apropiată decât pentru majoritatea ecuațiilor cubice de stare cu doi parametri.

Aceasta ar constitui o explicație parțială a faptului că ecuația Peng-Robinson poate prezice densitățile lichidelor mai precis decât o face ecuația Soave, care de altfel este similară în performanțe.

### 11.1.2.5. Ecuații cubice de stare cu mai mult de doi parametri

Abbott [10] a arătat că diferitele ecuații cubice de stare sunt forme particulare ale ecuației generale:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V' - \eta)}{(V' - b)(V'^2 + \delta V' + \varepsilon)} \quad [11.46]$$

În diversele variante ale ecuațiilor cubice de stare, parametrii  $b$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  pot fi sau nu dependenți de temperatură. S-a stabilit că, pentru ca o ecuație să redea cu acuratețe proprietățile volumetrice, atât pentru faza lichidă cât și pentru gaz, ea trebuie să conțină cel puțin trei parametri ajustabili, dintre care cel puțin unul să fie funcție de temperatură.

Câteva monografii [1, 2, 10, 33-35] au analizat formele generalizate ale ecuațiilor cubice de stare, dar și formele mai puțin comune, folosite în cazuri speciale de echilibru, atenția lor fiind îndreptată și asupra ecuațiilor cu numai doi parametri de bază ca spre exemplu ecuația Soave, Redlich-Kwong ori Peng-Robinson.

Majoritatea ecuațiilor cu doi parametri sunt construite în așa fel încât să satisfacă condiția de punct critic, iar factorul critic de compresibilitate,  $Z_c$ , se presupune a fi constant, pentru că  $V'_c$  se obține prin înlocuirea lui  $a_c$  și  $b_c$  în ecuația de stare.

Inițial, s-a introdus un al treilea parametru în scopul de a prezice un factor critic de compresibilitate individual pentru fiecare component, oferind în acest fel o flexibilitate mai mare ecuației

Dar rezultatele nu au fost cele scontate, decât în cazul în care s-a calculat așa numitul factor critic aparent de compresibilitate,  $\zeta_c$ , care este mai mare decât  $Z_c$  real.

Heyen [28] a propus trei variante pentru factorul aparent de compresibilitate critic și anume:  $Z_c$  experimental, un  $Z_c$  ajustabil și un  $Z_c$  funcție de factorul acentric  $\omega$ .

Patel și Teja [23] au folosit ideea lui Heyen cu  $\zeta$  drept parametru ajustabil, dar dependent de temperatură pentru temperaturi cuprinse în domeniul  $0,9 < T_r < 1$ , pentru a obține valori corecte ale densităților.

Abbott [10] și Martin [1-2, 36-37], pe parcursul mai multor ani, au analizat abaterile între valorile experimentale și cele calculate pentru proprietăți volumetrice și echilibrul de fază, în funcție de structura matematică a ecuației cubice de stare și valorile parametrilor. Un prim aspect urmărit a fost redarea izotermei critice. Ambii cercetători au arătat că trebuie făcut un compromis între valoarea corectă a factorului de compresibilitate critic și redarea izotermei critice, în special în domeniul de mare densitate.

Spre deosebire de Abbott, Martin pornește inițial de la o formă generală a ecuației cubice de stare cu patru parametri (nu cinci)

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha(T) - \delta(T) \cdot T}{(V + \beta)(V + \gamma)} \quad [11.47]$$

El arată că diferența  $Z - \left( \frac{\partial Z}{\partial P_c} \right)_{T_r, \omega, \dots}$  (derivata respectivă reprezentând coeficientul al doilea virial generalizat, corespunzător izotermei critice  $B_c(T_c) = \frac{B(T_c)P_c}{RT_c}$ ) trebuie să aibă o valoare constantă. Din analiza

datelor experimentale a rezultat că această valoare este de circa 0,62.

Vera și colaboratorii [35] au arătat însă că impunerea acestei condiții unei ecuații de stare, poate introduce inconveniente în prevederea regiunii de coexistență a fazelor în echilibru

Martin a mai arătat că introducerea unei dependențe de temperatură a parametrilor  $\beta$  și  $\gamma$  nu conduce la ameliorări esențiale și în analiza sa a utilizat de regulă valoarea zero pentru parametrul  $\delta$

Pentru găsirea formei optime a ecuațiilor cubice de stare cu trei parametri (sau cu doi parametri, al treilea fiind factorul acentric) s-a analizat de asemenea ecuația generală

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + ub) + wb^2} \quad [\text{II.48}]$$

inițial de către Schmidt și Wenzel [22]. Ei au găsit că parametrii  $u$  și  $w$  trebuie să îndeplinească condițiile:

$$u + w = 1 \text{ și } w = -3\omega \quad [\text{II.49}]$$

În cazul ecuațiilor de stare cu doi parametri,  $w$  are o valoare constantă (independentă de  $\omega$ ). Cu excepția ecuației van der Waals (cu  $u = w = 0$ ), condiția  $u + w = 1$  este respectată de celelalte ecuații: astfel  $u = 1$ ,  $w = 0$  pentru ecuația Redlich-Kwong și  $u = 2$ ,  $w = -1$  pentru ecuația Peng-Robinson. Yu și colaboratorii [38], analizând deviațiile proprietăților volumetrice pe diagrame  $u - w$ , au găsit o altă corelație optimă între parametrii  $u$  și  $w$  (nu neapărat incompatibilă cu ecuația [II.49], vezi cazul ecuației Peng-Robinson), și anume:

$$u - w = 3 \quad [\text{II.50}]$$

Ecuația propusă de ei este:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + c) + b(3V + c)} \quad [\text{II.51}]$$

în care  $c = wb$  iar  $a(T)$  este calculat ca în capitolul II.1.2.2.

Cu această ecuație s-au calculat cu destulă precizie proprietățile fluidelor, în zonele de mică și mare densitate, folosind ideea că  $\zeta$  este un parametru empiric.

O altă metodă inițiată pentru a obliga o ecuație cubică de stare să fie utilizabilă în calcularea, cu precizie, a proprietăților unui lichid, este așa-numita metodă a volumului de translație. Ea a fost introdusă în scopul separării calculelor de echilibru de fază de calculele de densitate. Conceptul a fost propus de Martin [32] în 1979 și metoda a fost dezvoltată de Peneloux în 1982 [39].

Corespunzător acestuia, se definește un volum de translație de forma

$$V_i^* = V_i^{\text{original}} - c_i \quad [\text{II.52}]$$

În cazul unui amestec, parametrul de translație,  $c_i$ , este corelat cu compoziția printr-o regulă de amestecare liniară ca de altfel și volumele molare parțiale, în timp ce fugacitățile sunt corectate printr-un factor



independent de compoziție, așa că aprecierea proprietăților fazelor în echilibru nu este afectată de translația de volum.

Pencloux a demonstrat că metoda îmbunătățește remarcabil precizia volumului lichidului, exceptând vecinătatea imediată a punctului critic.

Prima tentativă a lui Martin de introducere a volumului de translație datează de fapt din 1967 [1] când a arătat că o ecuație de tip Clausius:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + c)^2} \quad [11.53]$$

cu parametrul  $a$  funcție de temperatură prezintă performanțe destul de bune. Ea poate fi obținută din ecuația [11.47] printr-o translație cu  $b = c - \beta$  impunând de asemenea  $\gamma = \beta$  și  $\delta = 0$ .

Aplicând condițiile de punct critic ecuației [11.47] (acest lucru se poate face într-un mod simplu impunând condiția ca volumul critic să fie rădăcină triplă a ecuației de stare) se obțin relații între parametrii acesteia și constantele critice. Se compară forma polinomială

$$V^3 + \left( \beta + \gamma - \frac{RT}{P} \right) V^2 + \left[ \beta \gamma - \frac{RT}{P} (\beta + \gamma) + \frac{\alpha}{P} \right] V - \frac{\beta \gamma RT}{P} - \frac{\delta}{P} = 0 \quad [11.54]$$

cu dezvoltarea  $(V - V_c)^3 = 0$  și se obțin relațiile:

$$\begin{aligned} \frac{(\beta + \gamma)P_c}{RT_c} &= 1 - 3Z_c \\ \frac{\beta \gamma P_c^2}{R^2 T_c^2} &= 3Z_c^2 - \frac{\alpha P_c}{R^2 T_c^2} + \frac{(\beta + \gamma)P_c}{RT_c} \\ \frac{\beta \gamma P_c^2}{R^2 T_c^2} &= Z_c^3 - \frac{\delta P_c^2}{R^3 T_c^3} \end{aligned} \quad [11.55]$$

Eliminând între cele trei ecuații parametrii  $\beta$  și  $\gamma$  se obține relația:

$$\frac{\delta P_c^2}{R^3 T_c^3} - \frac{\alpha P_c}{R^2 T_c^2} = Z_c^3 - 3Z_c^2 + 3Z_c - 1 = (Z_c - 1)^3 \quad [11.56]$$

Martin a considerat în continuare  $\delta = 0$ , a calculat celelalte trei constante în funcție de parametrii critici și a introdus o translație de volum  $l$ . S-a obținut o ecuație de stare redusă de forma:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - B} - \frac{0,4219}{T_r (Z_c V_r + 0,125 - B)^2} \quad [\text{II.57}]$$

Valoarea optimă a parametrului de translație  $t$  (sau a parametrului  $B = \frac{tP_c}{RT_c}$ ) se introduce în funcție de domeniul de densitate în care se dorește obținerea de performanțe mai bune. De fapt, practic toate ecuațiile cubice de stare dau erori pe izoterma critică pentru  $\rho_r > 1,2$ , fapt pentru care Martin sugerează că o ecuație de gradul patru ar fi mai potrivită.

Odată optimizată izoterma critică, autorul trece la introducerea dependenței de temperatură a constantelor (în speță a lui  $\alpha(T)$ ). Cea mai simplă dependență care conduce la rezultate rezonabile este  $\alpha(T) = aT^{-n}$ , astfel că ecuația [II.57] devine:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - B} - \frac{0,4219}{T_r^n (Z_c V_r + 0,125 - B)^2} \quad [\text{II.58}]$$

Valoarea exponentului  $n$  se poate determina din panta dependenței  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_r$ , în punctul critic fiind egală cu panta presiunii de vapori în același punct,  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{sat, P_c}$ . Valorile parametrilor ecuației [II.58], pentru câteva substanțe, sunt prezentate în tabelul II.4.

Tabel II.4. Parametrii ecuației Martin

Substanța	$Z_c$	$B$	$n$
Argon	0,291	0,082	0,55
Etilenă	0,281	0,074	0,62
Perfluorociclobutan	0,278	0,071	1,20
Izopentan	0,270	0,064	1,10
Trifluormetan	0,259	0,055	1,00
Amoniac	0,242	0,040	1,10

Ecuația lui Martin a fost găsită satisfăcătoare și pentru faza lichidă, pentru multe substanțe, chiar mai bună decât ecuația Soave, de exemplu. Joffe [16] a aplicat-o cu mare succes pentru amestecuri binare, dar ea nu poate fi considerată ca general aplicabilă pentru amestecuri.

Soave [40] a folosit pentru parametrul de translație, c, o valoare constantă, în timp ce Kubic [41] a folosit un parametru de translație dependent de temperatură. Mathias în 1989 [42] propune o altă formă pentru volumul de translație, care reproduce chiar și valorile volumelor critice și o aplică pe ecuația Peng-Robinson, ca de altfel și Sheng și Lu [43]. Salerno, Watson, Czerwinski și Androulakis [44-47], au contribuit la elaborarea unei ecuații van der Waals translatate, numită v.d.W-711, care conține un volum de translație dependent de temperatură.

Funcția de translație a fost potrivită valorilor experimentale ale volumelor de lichid, incluzând volumul critic, și a fost generalizată în funcție de factorul acentric,  $\omega$ .

O altă ecuație remarcabilă este ecuația cu trei parametri a lui Harmens și Knapp [26] derivată din cea a lui Schmidt și Wenzel [22] [II.48] de forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + bcV + b^2(c - 1)} \quad [\text{II.59}]$$

în care constantele sunt funcții de parametrii critici, de factorul de compresibilitate critic, precum și de factorul acentric, iar abaterile calculate pentru 831 de substanțe pure sunt jumătate din abaterile obținute cu o ecuație de tip Soave. Dar ecuația nu funcționează pentru amestecuri.

În formă polinomială, ecuația Harmens-Knapp [26] are forma:

$$V^3 + \left( bc - b - \frac{RT}{P} \right) V^2 + \left[ \frac{a}{P} + b^2(1 - 2c) - bc \frac{RT}{P} \right] V + b^3(c - 1) + \frac{b^2(c - 1)RT}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad [\text{II.60}]$$

sau în raport cu factorul de compresibilitate devine:

$$Z^3 + \frac{AP}{RT^2} Z^2 + B \left( \frac{P}{RT} \right)^2 Z + C \left( \frac{P}{RT} \right)^3 = 0 \quad [\text{II.61}]$$

în care

$$\begin{aligned} A &= \left( bc - b - \frac{RT}{P} \right) \\ B &= \left[ \frac{a}{P} + b^2(c - 1) - bc \frac{RT}{P} \right] \\ C &= b^3(c - 1) + \frac{b^2(c - 1)RT}{P} - \frac{ab}{P} \end{aligned} \quad [\text{II.62}]$$

Comparativ cu ecuația Soave sau Peng-Robinson, ecuația atinge performanțe deosebite în calcularea volumelor pe izoterma critică, a temperaturilor de fierbere, a volumelor de lichid pe curba de saturație, așa cum se vede din figura II 10

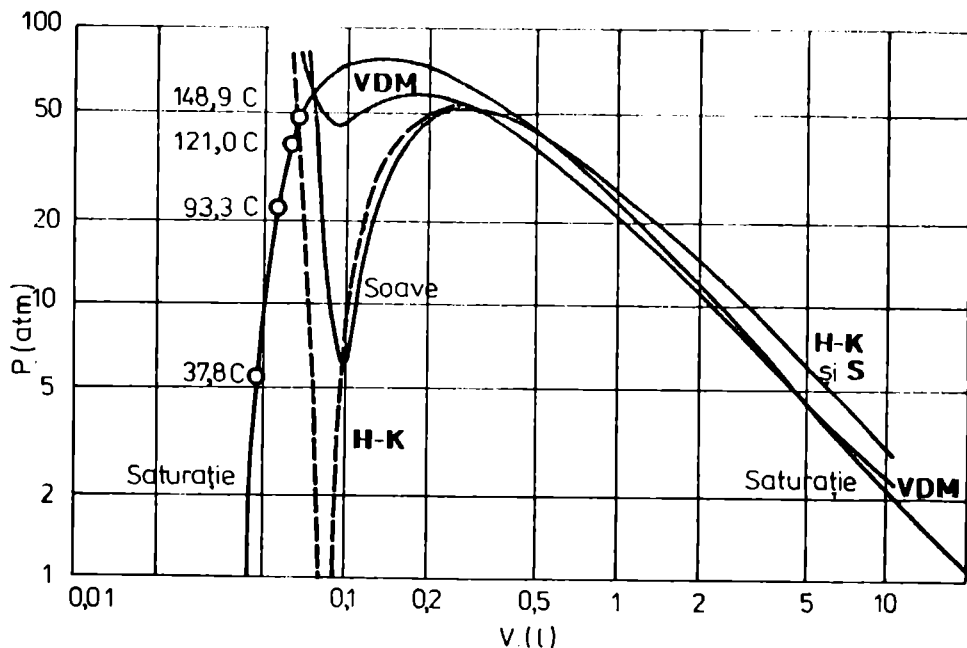


Fig. II.10. Reprezentarea grafică a izotermelor de 121°C pentru  $\text{SO}_2$  cu ecuațiile van der Waals, Soave, Harmens-Knapp, precum și compararea cu curba reală de saturație

	$P$	$V^L$	$V^G$
Valori reale	41.1	0.063	0.516
van der Waals	54.6	0.0765	0.258
Soave	41.96	0.0756	0.5187
Harmens-Knapp	41.98	0.0597	0.4826

Firește că s-a încercat îmbunătățirea flexibilității ecuațiilor cubice de stare prin introducerea a patru, cinci parametri.

Astfel, ecuația lui Adachi [24] are forma:

$$P = \frac{RT}{V - b_1} - \frac{a(T)}{(V - \bar{b}_1)(V + b_2)} \quad [\text{II.63}]$$

El folosește un factor de compresibilitate aparent  $\zeta_c$  mai mare decât  $Z_c$ , optimizând și izoterma critică.

În 1989, Sugie [48] îmbunătățește precizia de calculare a densităților lichidelor pe curba de saturare folosind o ecuație cubică în care introduce două valori particulare ale densității unui sistem monocomponent.

Trebbles și Bishnoi [49] au utilizat o ecuație cu patru parametri, optimizând valoarea lui  $\zeta_c$  ca fiind egală cu  $Z_c$ , precum și covolumul critic  $b_c$ , care determină performanțele oricărei ecuații cubice de stare la presiuni înalte

(de exemplu prezicerea pantei  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ ). Forma ecuației este:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - (bc+d^2)} \quad [\text{II.64}]$$

O ecuație cubică de stare cu patru parametri a propus și Geană în 1986 [50]. Forma ecuației este:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \quad [\text{II.65}]$$

Dependența de temperatură a coeficientului  $a$  este de tip putere negativă.

$$a(T) = a\beta(T_r) \text{ cu } \beta(T_r) = T_r^{-m}$$

Autorul propune ca formă redusă a ecuației [II.65] expresia:

$$P_r = \frac{T_r}{Z_c V_r - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \beta(T_r)}{(Z_c V_r - \Omega_d)^2 + \Omega_c} \quad [\text{II.66}]$$

obținută prin înlocuirea constantelor  $a, \dots, d$  cu valorile:

$$\begin{aligned} a &= \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \beta(T_r) \Omega_a \\ b &= \frac{RT_c}{P_c} \Omega_b \\ c &= \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \Omega_c \\ d &= \frac{RT_c}{P_c} \Omega_d \end{aligned} \quad [\text{II.67}]$$

Valorile coeficienților  $\Omega_a, \dots, \Omega_d$  se obțin cu ajutorul ecuațiilor utilizate în mod obișnuit în acest scop și anume folosind ecuația de stare însăși, aplicată

în punctul critic și condițiile ca aceasta din urmă să fie un punct de inflexiune. A patra relație este absolut necesară având în vedere numărul de parametri, autorul a ales criteriul lui Riedel:

$$\alpha_c = \left( \frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{V_r, T_r} \quad [11.68]$$

În mod firesc, dacă dependența  $P = P(V)$  conține patru parametri, funcția  $P_r = P_r(V_r)$  conține doi parametri, plus exponentul  $m$  din dependența lui  $a$  de temperatură. Valorile  $\Omega_a, \dots, \Omega_d$  sunt:

$$\begin{aligned} \Omega_a &= \left( \frac{\alpha_c - 1}{\alpha_c + m} \right)^3 & \Omega_b &= Z_c - \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \\ \Omega_c &= \frac{(\alpha_c - 1)^2 (3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3} & \Omega_d &= Z_c - \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)} \end{aligned} \quad [11.69]$$

Utilizând pentru  $Z_c$  valori experimentale, Geană și Feroiu [50] și-au pus în continuare problema găsirii unor corelații pentru  $\alpha_c$  și  $m$ . Factorul lui Riedel,  $\alpha_c$ , a fost introdus de acesta ca un al treilea parametru de corelare pentru aplicarea principiului stărilor corespondente. Deci în mod firesc autorii menționați au căutat să-l coreleze cu alte mărimi mult mai larg utilizate actualmente în acest scop și anume cu  $\omega$  - factorul acentric și  $Z_c$ . Exponentul  $m$  a fost de asemenea corelat cu aceiași parametri, cunoscut fiind că dependența de temperatură a coeficientului  $a$  în ecuațiile Redlich-Kwong modificate include factorul acentric.

Ecuația dă rezultate deosebit de bune (precizie mai bună de 1%) în evaluarea volumului în fază lichidă, corelarea fiind de obicei considerabil mai bună, uneori doar similară cu cea obținută cu cele mai bune ecuații de stare cu trei parametri pentru o gamă largă de proprietăți (presiuni de vapori, funcții termodinamice, date de echilibru lichid-vapori în sistem multicomponent, curba de inversiune în efectul Joule-Thomson, coeficienți de transport).

În ceea ce privește ecuațiile cu cinci parametri, Adachi [51], analizând dependența funcțională a termenului atractiv în funcție de curbele de densitate, propune o ecuație cu cinci parametri, de forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)[V - c(T)]}{(V - b)[V - d(T)][V + e(T)]} \quad [11.70]$$

ajungând la concluzia că numai o astfel de ecuație poate reda în mod corect izotermele

Se observă ușor că această ecuație este o particularizare a ecuației generale a lui Abbott [11.46], în care se precizează dependența de temperatură a coeficienților și se descompune polinomul de gradul 2.

În sfârșit, Kumar și Starling [52] au propus o ecuație cu cinci parametri de forma:

$$Z = \frac{1 + d_1(T)\rho + d_2(T)\rho^2}{1 + d_3(T)\rho + d_4(T)\rho^2 + d_5(T)\rho^3} \quad [11.71]$$

fără să separe contribuția termenilor atractivi și repulsivi, ecuație care din nefericire nu satisface condiția de punct critic.

Marea majoritate a cercetătorilor au folosit cu ecuațiile de mai sus numai un parametru dependent de temperatură, și anume  $a$  în reproducerea presiunii de vapori a unui lichid.

Pentru a calcula cu suficientă precizie două sau mai multe proprietăți ale unui lichid, ca de exemplu presiunea de vapori și densitatea, este necesar să se folosească doi sau mai mulți parametri dependenți de temperatură așa cum de altfel au procedat Joffe [53] și Chang și Lu [54] propunând dependența de temperatură atât a lui  $a$  cât și a lui  $b$ . Dar acest lucru a condus la discontinuitatea parametrilor în punctul critic.

În lucrările mai recente ale lui Fuller [31] și Heyen [28] s-a obținut continuitatea parametrilor în funcție de temperatură și pentru zona critică, iar Kubic [41], privind presiunile de vapori și coeficienții viriali datelor experimentale, a introdus  $a$  și  $c$  ca funcții de temperatură.

În concluzie, se poate afirma că performanțele ecuațiilor cubice de stare sunt remarcabile în domeniul prezicerii de date de echilibru lichid-vapori (atât presiuni de vapori, cât și echilibre în sisteme multicomponente). Ecuațiile cubice de stare nu reprezintă întotdeauna satisfăcător, însă, datele volumetrice, în special în regiunea critică și în apropierea acesteia.

Un sumar al performanțelor celor mai importante ecuații cubice de stare este dat în tabelul II.5.

O limitare de bază a ecuațiilor cubice de stare, în domeniul critic, este incapacitatea lor de a prezice corect așa-numitele "legi de scalare"

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{\partial \ln(V_r - 1)}{\partial \ln(T_r - 1)} = \beta \quad \text{cu } \beta = 0,32 \pm 0,01 \quad [11.72]$$

Tabel II.5. Precizia de prezicere a presiunii de vapori precum și a volumelor de lichid și vapori pentru câteva ecuații cubice de stare. Din Malanowski [36]

Model	$\delta(P_{sat})$	$\delta(V^L)$	$\delta(V^V)$
Soave (1972)	1,5	17,2	3,1
Peng-Robinson (1976)	1,3	8,2	2,7
Fuller (1976)	1,3	2,0	2,8
Schmidt-Wenzel (1980)	1,0	7,9	2,6
Harmens-Knapp (1980)	1,5	6,6	3,0
Heyen (1980)	5,0	1,9	7,2
Patel-Teja (1982)	1,3	7,5	2,6
Kubic (1982)	3,5	7,4	15,9
Adachi et al. (1983b)	1,1	7,4	2,5
CCOR (Kim et al., 1986)	1,8	4,3	8,2
Trebble-Bishnoi (1987a)	2,0	3,0	3,1
Ishikawa et al. (1980)	2,5	4,3	3,4
Vol.-translatat PR (Yu et al., 1986)	1,2	3,8	1,9
Yu-Lu (1987)	1,3	3,3	2,2

$$\lim_{P_r \rightarrow 1} \frac{\partial \ln(P_r - 1)}{\partial \ln(V_r - 1)} = \delta \quad \text{cu } \delta = 4,8 \pm 0,2 \quad [\text{II.73}]$$

Aceste legi sunt verificate, atât teoretic, cât și experimental. Ecuațiile cubice de stare clasice conduc la valorile  $\beta = 0,25$  și respectiv  $\delta = 3,0$ . De asemenea, nu este prezisă divergența capacității calorice în apropierea punctului critic.

În prezent se fac eforturi de reprezentare a întregului domeniu  $P - V - T$  utilizând ecuații compatibile cu "legile de scalare" în domeniul din vecinătatea punctului critic, ecuații cubice în afara acestei regiuni și funcții de *conectare* pentru interpolarea între cele două regiuni, așa cum rezultă din lucrarea lui Sengers [54].

Monografiile mai recente asupra domeniilor aplicabilității ecuațiilor cubice de stare aparțin lui Vidal [6], Tsanopoulos și Heideman [55], Kolasinska [56], Saito și Anai [57].



## 11.2. Principiul stărilor corespondente

Teoria clasică sau macroscopică a stărilor corespondente a fost elaborată de van der Waals pe baza binecunoscutei sale ecuații de stare. Aplicând principiul continuității fazei gazoase și a fazei lichide, van der Waals a arătat că în punctul critic

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_T = 0 \quad [11.74]$$

Această constatare l-a condus pe van der Waals la rezultatul general că pentru variabilele  $T$ ,  $P$  și  $V$  există o funcție universală,  $\mathbb{F}$ , care satisface condiția:

$$\mathbb{F}\left(\frac{V}{V_c}, \frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}\right) = 0 \quad [11.75]$$

pentru toate substanțele.

Teoria clasică a stărilor corespondente se bazează pe proprietățile matematice ale ecuației macroscopice de stare în timp ce teoria moleculară, microscopică, se bazează pe proprietățile matematice ale funcției energie potențială.

Forțele intermoleculare pot fi forțe de atracție de natură cuantică (forțe de dispersie sau London) și forțe de repulsie datorate respingerii învelișurilor electronice.

Energia potențială totală a unei substanțe alcătuite din molecule nepolare este formată din contribuția potențialului repulsiv și a celui atractiv.

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{repulsiv} + \Gamma_{atractiv} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad [11.76]$$

în care  $A$ ,  $B$ ,  $n$  și  $m$  sunt constante pozitive,  $8 < n < 16$  iar  $m < n$ . Ecuația a fost prima oară propusă de Mie [58] și extinsă de Lennard Jones. Energia potențială este funcție de distanța între două molecule și la distanța  $r_{min}$  ia valoarea  $\Gamma_{min}$ .

Dacă se rearanjează algebric, ecuația lui Mie se rescrie în forma:

$$\Gamma = \frac{1}{n-m} \left( n^{\frac{n}{n-m}} m^{\frac{m}{n-m}} \right)^{\frac{1}{n-m}} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad [11.77]$$

în care  $\varepsilon = \Gamma_{\min}$ , iar  $\sigma$  este distanța intermoleculară corespunzătoare energiei potențiale zero ( $\Gamma = 0$ ), adică în cazul în care forțele de atracție și repulsie se compensează reciproc

London a stabilit, din teoria forțelor de dispersie, că  $m = 6$ , dar nu a găsit o valoare teoretică pentru  $n$ . În mod frecvent, se folosește în calcul valoarea  $n = 12$  și atunci energia potențială din ecuația [II.77] devine un potențial Lennard-Jones

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [\text{II.78}]$$

O concordanță mai bună cu experimentul este deseori obținută dacă  $n$  se consideră parametrul ajustabil așa că:

$$\Gamma = \left( \frac{n}{6} \right)^{n-6} \frac{n}{n-6} \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [\text{II.79}]$$

Această ecuație exprimă valoarea energiei potențiale între două molecule situate la distanța  $r$  ca funcție de doi parametri - un parametru energetic,  $\varepsilon$ , care înmulțit cu -1 reprezintă energia potențială minimă corespunzătoare separării moleculelor și un parametru de distanță,  $\sigma$ , care este distanța de separare intermoleculară corespunzătoare energiei potențiale zero.

Pentru un potențial de tip Mie ( $n, 6$ ),  $\sigma$  are valoarea

$$\sigma = \left( \frac{6}{n} \right)^{\frac{1}{n-6}} r_{\min} \quad [\text{II.80}]$$

Dacă această variabilă,  $\sigma$ , se transformă într-o mărime adimensională, funcția de energie potențială se poate scrie într-o astfel de manieră încât potențialul adimensional devine funcție universală,  $F$ , de distanța adimensională de separare a moleculelor scrisă ca  $r/\sigma$ , adică:

$$\frac{\Gamma}{\varepsilon} = F \left( \frac{r}{\sigma} \right) \quad [\text{II.81}]$$

O astfel de funcție de energie potențială conduce la o ecuație de stare universală și la valori identice ale tuturor proprietăților configuraționale reduse

În aceste ecuații, constantele  $\varepsilon$  și  $n$  pot fi estimate din date spectroscopice [59]

Pentru a obține proprietățile termodinamice macroscopice din mecanica statistică este necesar să se calculeze funcția canonică de partiție a sistemului care depinde de temperatură, volum și număr de molecule

Pentru fluide conținând molecule mici, funcția de partiție este factorizabilă, fiind produsul a doi factori:

$$Q = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{tr}}(N, T, V) \quad [\text{II.82}]$$

în care contribuțiile de translație la energia sistemului sunt separate de energiile corespunzătoare rotației și vibrației.

În aproximația clasică, funcția de partiție de translație,  $Q_{\text{tr}}$ , este produsul a doi factori, unul rezultând din energia cinetică iar altul din energia potențială. Pentru un sistem monocomponent alcătuit din  $N$  molecule:

$$Q_{\text{tr}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{(3/2)N} \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\Gamma_i(r_1, r_2 \dots r_N)}{kT}\right) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [\text{II.83}]$$

în care  $m$  este masa unei molecule,  $k$  - constanta Boltzman,  $h$  - constanta Planck iar  $\Gamma_i$  este energia potențială a întregului sistem format din  $N$  molecule a căror poziții sunt descrise de vectorii  $r_1, r_2, \dots, r_N$ . Cel de al doilea factor numit integrala de configurație, sau funcția de partiție de configurație depinde de temperatură și volum și

$$Z_N = \int \dots \int \exp\left(-\frac{\Gamma_i(r_1, r_2 \dots r_N)}{kT}\right) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [\text{II.84}]$$

pune în evidență contribuția datorată forțelor intermoleculare.

Pentru un gaz ideal pentru care  $\Gamma_i = 0$ ,  $Z_N$  nu are valoarea 1 ci este  $Z_N^{\text{id}} = V^N$ .

Așa că ecuația de stare obținută din funcția  $Q$  este

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad [\text{II.85}]$$

Așa cum se observă, ecuația de stare depinde numai de funcția de partiție  $Z_N$ . Deci problema principală a aplicării mecanicii statistice fluidelor reale consta în evaluarea funcției de partiție configurațională.

Există patru ipoteze care au condus la teorema moleculară a stărilor corespondente, stabilite clar de Pitzer și Guggenheim [60]:

1. Funcția de partiție este factorizabilă, ca în ecuația [II.82], iar factorul  $Q_{\text{int}}$  este independent de volumul moleculei.

2. Funcția de partiție de translație se calculează în aproximația clasică ca în ecuația [II.83].

3. Energia potențială  $\Gamma_i$  este reprezentată prin suma interacțiilor  $\Gamma_{ij}(r_{ij})$  tuturor perechilor posibile de molecule, depinzând numai de distanța dintre ele

$$\Gamma_i = \sum_{j \neq i} \Gamma_{ij}(r_{ij}) \quad [11.86]$$

4. Energia potențială a perechilor de molecule, împărțită la o energie caracteristică este reprezentată ca o funcție universală a distanței intermoleculare reduse în raport cu o lungime caracteristică, adică ecuația [11.81].

Ipotezele 3 și 4 sunt înlocuite prin funcția de partiție de configurație. Așa că se folosesc coordonate reduse prin împărțirea vectorilor  $r_1, r_2, \dots, r_N$  prin factorul scalar  $\sigma^3$ . Așa că:

$$Z_N = \sigma^{3N} \int \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{r}_i}{\sigma^3} \exp \left[ -\frac{\varepsilon}{kT} \sum_{i < j} \Gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \right] d \left( \frac{r_1}{\sigma^3} \right) \dots d \left( \frac{r_N}{\sigma^3} \right) \quad [11.87]$$

Integrala din această ecuație depinde de  $N$ , de temperatura redusă  $kT/\varepsilon$  și de volumul redus  $V/\sigma^3$  (prin limita de integrare), adică:

$$Z_N = \sigma^{3N} Z_N^* \left( \frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{\sigma^3}, N \right) \quad [11.88]$$

Deoarece energia configurațională Helmholtz este dată de expresia:

$$F_{conf} = -kT \ln Z_N \quad [11.89]$$

și pentru că  $F$  este o proprietate extensivă, deci proporțională cu  $N$ , avem:

$$F_{conf} = N \Psi(T, V) \quad [11.90]$$

în care  $\Psi$  depinde numai de parametrii intensivi  $T$  și  $V = V/N$ . Ecuațiile [11.88] și [11.90] obligă ca integrala de configurație să aibă forma

$$Z_N = \sigma^{3N} \left[ Z^* \left( \frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{N\sigma^3} \right) \right]^N \quad [11.91]$$

în care  $Z^*$  depinde numai de variabile intensive.

Dacă se înlocuiește această ecuație în ecuația [11.85], se obține ecuația de stare a fluidului

$$\frac{P}{NkT} = \left( \frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N} \quad [11.92]$$

și introducând variabilele reduse

$$T_r = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad V_r = \frac{V}{N\sigma^3}, \quad \text{și} \quad P_r = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} \quad [\text{II.93}]$$

se poate calcula  $Z^*$  ca funcție de  $T_r$  și  $V_r$ . Așa că ecuația de stare este:

$$P_r = P^*(T_r, V_r) \quad [\text{II.94}]$$

adică presiunea redusă este funcție universală de temperatura și volumul reduce.

Asta înseamnă că toate gazele respectă o aceeași ecuație de stare exprimată în funcție de parametrii reduși, astfel încât comportarea gazelor poate fi reprezentată de o singură diagramă a factorului de compresibilitate  $Z$  ca funcție de  $P_r$  pentru o temperatură. La o altă temperatură redusă se obține o altă curbă a lui  $Z$  funcție de  $P_r$  care se potrivește tuturor gazelor. Deci într-o diagramă generalizată se poate reprezenta comportarea unui gaz real pe un domeniu larg de temperatură și presiune.

Natura acestei funcții depinde numai de natura funcției de energie potențială  $\Gamma_{ij}$ , dată de ecuația [II.86].

Ecuația [II.94] este expresia teoriei moleculare a stărilor corespondente și este similară cu expresia dată de ecuația [II.75], diferența constând în parametrii reduși. Parametrii reduși sunt exprimați în raport cu variabilele macroscopice  $T$ ,  $V$ ,  $P$ ,  $N$  sau cu cele moleculare  $\varepsilon$  și  $\sigma$ . Utilizarea acestora din urmă este extrem de importantă la extinderea teoriei stărilor corespondente la amestecuri.

Pentru a corela teoria microscopică cu cea macroscopică trebuie să se stabilească legătura între cele două categorii de parametri.

În teoria microscopică există numai doi parametri independenți, parametrul energetic și cel de distanță. În teoria macroscopică par să fie trei,  $V_c$ ,  $T_c$  și  $P_c$ , dar numai doi din aceștia sunt independenți pentru că factorul de compresibilitate în punctul critic ( $Z_c = P_c V_c / RT_c$ ) este același pentru toate fluidele. Pentru a găsi corelația între acești parametri se înlocuiește ecuația [II.94] în [II.74] și se obține:

$$\frac{\varepsilon}{k} = c_1 T_c \quad [\text{II.95}]$$

$$\frac{3}{2} \pi N \sigma^3 = c_2 V_c \quad [\text{II.96}]$$

$$\frac{\varepsilon}{\sigma^3} = c_3 P_c \quad [\text{II.97}]$$

unde  $N$  este numărul lui Avogadro,  $V_c$  se exprimă pe mol iar  $c_1$ ,  $c_2$  și  $c_3$  sunt constante universale.

În cazul moleculelor nepolare pentru care funcția  $\Phi$  se înlocuiește cu un potențial de tip Lennard-Jones (12 - 6), valorile constantelor de mai sus sunt [62]:

$$\epsilon_1 = 0,77, \epsilon_2 = 0,75, \epsilon_3 = 7,42 \text{ și } Z_1 = \frac{2\pi\epsilon_1}{3\epsilon_2\epsilon_3} = 0,29 \quad [11.98]$$

și dacă parametrii microscopici  $\epsilon_i$  și  $\sigma_i$  sunt corelați cu proprietăți macroscopice, înseamnă că nu este absolut necesar ca proprietățile macroscopice utilizate pentru aprecierea lui  $\epsilon_i$  și  $\sigma_i$  să fie neapărat parametri critici. Spre exemplu,  $\epsilon_1$  poate fi de asemenea apreciat din temperatura Boyle iar  $\sigma_1$  din volumul molar în punctul normal de fierbere.

Dar parametrii apreciați din diferite proprietăți precis au valori diferite. Prin urmare, cele patru ipoteze ale lui Pitzer nu sunt strict adevărate pentru cele mai multe din substanțe. Principalul avantaj însă, al teoriei moleculare este că ea poate fi extinsă la amestecuri de molecule în forma

$$Z_N = \int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{\Gamma_i}{kT}\right) (dr_A)^{N_A} \cdot (dr_B)^{N_B} \dots \quad [11.99]$$

în care  $(dr_i)^{N_i}$  este notația coordonatelor centrelor moleculelor  $N_i$ , iar  $\Gamma_i$  se referă și la interacții de molecule diferite. În acest context, în aproximația London, pentru două molecule diferite  $i$  și  $j$  având cam aceleași dimensiuni și potențial de ionizare este

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2} \quad [11.100]$$

iar pe baza modelului sferelor rigide

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad [11.101]$$

Teoria stărilor corespondente este o teorie cu doi parametri și este respectată de gazele grele nobile: Ar, Kr, Xe, ale căror molecule au un grad înalt de simetrie.

Pentru molecule mai complexe este necesar să se introducă un parametru adițional în funcția potențial și se construiește o teorie a stărilor corespondente cu trei parametri. Cea mai simplă modalitate este de a împărți moleculele pe diferite clase, fiecare corespunzând unei anumite categorii de deviație de la comportarea moleculelor "simple" [63-64]. Această extindere afectează ipoteza 4 a lui Pitzer. Acesta definește drept al treilea parametru factorul acentric  $\omega$ , ca o măsură a acentricității adică a naturii acentrice a forțelor intermoleculare

Definirea factorului acentric este total arbitrară. Pentru fluidele simple, s-a observat că la o temperatură de  $7/10$  din cea critică, presiunea de saturație  $P^S$ , împărțită prin presiunea critică este egală cu valoarea:

$$\frac{P^S}{P_c} = \frac{1}{10} \quad \left( \frac{T}{T_c} = 0,7 \right) \quad [\text{II.102}]$$

și Pitzer definește factorul acentric drept

$$\omega = -\lg \left( \frac{P^S}{P_c} \right)_{\frac{T}{T_c} = 0,7} - 1 \quad [\text{II.103}]$$

Pentru fluidele simple  $\omega = 0$ ; pentru fluidele complexe  $\omega > 0,1$ , așa cum se vede din tabelul II.6.

Tabel II.6. Factori acentrici

Molecula	$\omega$	Molecula	$\omega$
CH <sub>4</sub>	0,008	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,212
O <sub>2</sub>	0,021	CO <sub>2</sub>	0,225
N <sub>2</sub>	0,040	NH <sub>3</sub>	0,250
CO	0,049	CFCl <sub>3</sub>	0,188
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,085	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,296
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,098	<i>iso</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,303
CF <sub>4</sub>	0,191	H <sub>2</sub> O	0,344
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,193	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,394

Teoria stărilor corespondente cu trei parametri stabilește că toate fluidele având un același factor acentric trebuie să aibă aceleași proprietăți configuraționale reduse la aceeași temperatură redusă,  $T_r$ , și presiune redusă,  $P_r$ .

Pitzer și Brewer [65] au tabelat aceste proprietăți reduse configuraționale ca funcții de  $T_r$  și  $P_r$ . Dar cea mai extinsă tratare a problemei teoremei stărilor corespondente cu trei parametri este prezentată de Lee și Kesler [66].

## Bibliografie

1. J. J. Martin, Ind. Eng. Chem., 59, 34-52 (1967)
2. J. J. Martin, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 81-97 (1979)
3. B. E. Poling, E. A. Grens și J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 127-130 (1981)
4. J. S. Rowlinson, Nature, 244-417 (1973).
5. O. Redlich și J. N. S. Kwong, Chem. Rev., 44, 233-244 (1979)
6. J. Vidal, Ber-Brensenges. Phys. Chem. 88, 784-791 (1984).
7. P. L. Chueh și J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem., Co, 34-52 (1968).
8. C. Tsanopoulos și J. M. Prausnitz, Cryogenics, 315-327 (1969).
9. I. Wichterle, Fluid Phase Equilibria, 2, 59-78 (1978).
10. M. M. Abbott, Adv. Chem. Ser., 182, 47-70 (1979).
11. G. M. Wilson, Adv. Cryog. Eng., 9, 168-176 (1964).
12. M. S. Medani și M. A. Hasan, Canad. J. Chem. Eng., 56, 251-256 (1978).
13. I. Horvath, Chem. Eng. Science, 29, 1334-1340 (1974).
14. G. Soave, Chem. Eng. Science, 27, 1197-1203 (1972).
15. D. Zudkevitch și J. Joffe, A. I. Ch. E. Journal, 16, 112-119 (1970).
16. J. Joffe și D. Zudkevitch, Ind. Eng. Chem. Fundam., 9, 545-548 (1970).
17. W. K. Chung, S. E. M. Hamann și B. C.-Y Lu, Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 494-495 (1977).
18. K. Kato, K. Nagahama și M. Hirato, Fluid Phase Equilibria, 7, 219-231 (1981).
19. B. D. Djordjević, A. N. Mihaylov și A. L. Horvath, Chem. Eng. Science, 32, 1103-1107 (1977).
20. H. Wenzel și W. Rupp, Chem. Eng. Science, 33, 683-687 (1978).
21. D. Y. Peng și D. B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64 (1976).
22. G. Schmidt și H. Wenzel, Chem. Eng. Science, 35, 1503-1512 (1980).
23. N. C. Patel și A. S. Teja, Chem. Eng. Science, 37, 463-475 (1982).
24. Y. Y. Adachi, B. C.-Y Lu și H. Sugie, Fluid Phase Equilibria 13, 133-142 (1983).
25. P. Watson, M. Cascella, D. May, S. Salerno și D. Tassios, Fluid Phase Equilibria, 27, 35-52 (1986).
26. H. Harmens și H. Knapp, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 291-294 (1980).



27. M. S. Graboski și T. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **17**, 443-448 (1978) și **18**, 300-306 (1979)
28. G. Heyen, *2nd Int. Conf. Phase Eq. Fluid Prop. Chem. Ind. West Berlin* (1980).
29. J. M. Yu, B. C.-Y. Lu și Y. Twai, *Fluid Phase Equilibria*, **37**, 207-222 (1987)
30. C. H. Twu, D. Black, J. R. Cunningham și J. E. Coon, *Fluid Phase Equilibria*, **69**, 33-50 (1991) și **75**, 65-79 (1992)
31. G. G. Fuller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 254-257 (1976).
32. D. Y. Peng și D. B. Robinson, *A. I. Ch. E. Journal*, **23**, 137-144 (1977).
33. T. Nitta și T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 381-382 (1974).
34. M. M. Abbott, *A. I. Ch. E. Journal*, **19**, 596-601 (1973).
35. J. H. Vera, M. J. Huron și J. Vidal, *Chem. Eng. Commun.*, **26**, 311-318 (1984).
36. S. Malanowski și A. Anderko, *Modeling Phase Equilibria*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1992, p. 158.
37. J. J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 128-129 (1980).
38. J. M. Yu, Y. Adachi și B. C.-Y. Lu, *A. C. S. Symp. Ser.* **300**, 537-559 (1986).
39. A. Péneloux, E. Ranzeg și R. Fréze, *Fluid Phase Equilibria* **8**, 7-23 (1982).
40. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 357-369 (1984).
41. W. L. Kubic, *Fluid Phase Equilibria*, **9**, 79-97 (1982), **31**, 35-56 (1986).
42. P. M. Mathias, T. Nahairi și E. M. Oh, *Fluid Phase Equilibria* **47**, 77-87 (1989)
43. W. Sheng și B. C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equilibria* **56**, 71-86 (1990).
44. S. Salerno, M. Cascella, D. May, P. Watson și D. Tassios, *Fluid Phase Equilibria* **27**, 15-34 (1986)
45. P. Watson, M. Cascella, D. May, S. Salerno și D. Tassios, *Fluid Phase Equilibria* **42**, 63-83 (1988)
46. C. Y. Czerwiński, P. Tommila și P. Tassios, *Fluid Phase Equilibria* **42**, 63-83 (1988)
47. I. P. Androulakis, S. Kalospiros și D. Tassios, *Fluid Phase Equilibria* **45**, 135-163 (1989) și **47**, 173-184 (1991)
48. H. Sugie, Y. Iwamoto și B. C.-Y. Lu, *Fluid Phase Equilibria*, **50**, 1-29

49. M. A. Trebble și P. R. Bishnoi, *Fluid Phase Equilibria*, 35, 1-18 (1987) și 10, 1-21 (1987).
50. D. Geană și V. Feroiu, *Fluid Phase Equilibria* 55, 263 (1970) și 77, 121 (1992).
52. K. H. Kumar și K. E. Starling, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21, 255-262 (1982).
53. J. Joffe, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 168-182 (1981).
54. J. V. Sengers și A. Sevelt-Sengers, *Chem. and Eng. News* 8, June 10, 104-118 (1968).
55. C. Tsanopoulos și J. L. Heideman, *Fluid Phase Equilibria* 24, 1-23 (1985) și 29, 391-414 (1986).
56. G. Kolasinska, *Fluid Phase Equilibria*, 27, 289-308 (1986).
57. S. Saito și Y. Anai, *Physico-Chemical Properties for Chemical Engineering*, vol. 8, Kogaku Kogyasha Co, Tokyo, 1986.
58. G. Mie, *Ann. Phys.*, 11, 657 (1903).
59. G. Maitland, M. Rigby și W. Wakeham, *Intermolecular Forces: their Origin and Determination*, Oxford University Press, 1981.
60. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 7, 583 (1939).
61. Y.E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, 13, 253 (1945).
62. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis și R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons Inc, New York, 1964.
63. J. M. Klotz și R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*, John Wiley, New York, 1994.
64. K. S. Pitzer, D. Z. Lippman, R. F. Curl Jr., C. M. Huggins și D. E. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3427, 3433 (1955), 79, 2369 (1957) și *Ind. Eng. Chem.*, 50, 265 (1958).
65. G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer și L. Brewer, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.
66. B. I. Lee și M. G. Kesler, *A. I. Ch. E. Journal*, 21, 510 (1975).

## FAZA LICHIDĂ

### III.1. Generalități

Tratarea teoretică a stării lichide este dificilă din cauza inexistenței unei teorii generale a lichidelor sau a unei ecuații de stare generalizată care să permită descrierea comportării mai multor categorii de lichide.

În cazul lichidelor nu se poate face abstracție de volumul propriu al moleculelor sau de forțele intermoleculare, ca în cazul gazelor ideale, dar în același timp din cauza mobilității moleculelor nu există un aranjament spațial bine definit ca în cazul solidelor cristaline, care să permită o tratare teoretică riguroasă.

Din punct de vedere al forțelor de interacție lichidele moleculare se clasifică în așa-numitele lichide simple în care interacția se datorește exclusiv forțelor de dispersie și lichide complexe, în care între molecule polare se stabilesc interacțiuni de orientare sau inducție cu molecule polarizabile, deci în care pot apare dipoli induși, asocieri în dimeri, trimeri, etc. sau pot apare combinații moleculare de diferite tipuri.

În cazul lichidelor ionice, forțele de interacție (attractive) sunt de natură electrostatică. Un tip de interacție asemănător este luat ca punct de plecare și în teoria simplificată a stării metalice elaborată de Haber și Thomson în jurul anului 1920.

Primele încercări privind tratarea cinetico-moleculară a lichidelor s-au bazat pe principiul continuității dintre starea gazoasă și cea lichidă, enunțat de Andrews în perioada 1869-1876.

În acest fel, ecuații de stare elaborate inițial pentru gaze, precum și principiul stărilor corespondente au putut fi extinse și la lichide.

Alte tratări teoretice ale stării lichide consideră lichidul drept un cristal distorsionat, în care ordinea specifică cristalului solid a dispărut în mare măsură. Aceste încercări au dus la elaborarea unui grup de modele bazate pe teorii rețelare: celular cu sau fără goluri, modelul tunel, teoria structurilor semnificative.

### III.2. Relații $P - V - T$ ale stării lichide. Evaluarea volumelor molare

Atât ecuațiile cubice de stare, cât și cele de tip virial sunt în principiu aplicabile și stării lichide

După cum s-a arătat în capitolul II, ecuațiile cubice de stare nu dau rezultate prea bune în evaluarea proprietăților volumetrice la densități mari. Astfel, s-a constatat că în cazul ecuației Redlich-Kwong ar trebui utilizate valori ușor diferite ale parametrilor ecuației pentru descrierea mai corectă a comportării celor două stări fluide ale unei substanțe [1].

Utilizarea aceleiași ecuații de stare, atât pentru faza gazoasă, cât și pentru cea lichidă a fost stimulată de calculul echilibrelor lichid-vapori. În acest domeniu, după cum s-a mai arătat în secțiunile anterioare, ecuațiile s-au dovedit destul de performante. Utilizarea unor ecuații mai complicate se justifică doar în măsura existenței, pentru substanța respectivă, a unui volum mare de date experimentale de înaltă acuratețe, care să permită calculul unor valori unice ale numeroșilor parametri.

În ciuda avantajului de a putea calcula, cu o precizie rezonabilă, echilibre lichid-vapori pe un domeniu larg de temperaturi și presiuni, cu un număr limitat de parametri (cazul metodei ecuațiilor de stare), utilizarea de ecuații specifice pentru coeficienții de activitate în fază lichidă este preferată, atunci când se dorește o acuratețe superioară a corelării, în special în cazul sistemelor cu componenți polari sau asociați.

Interesul în utilizarea ecuațiilor de stare generalizate pentru obținerea de date volumetrice ale fazei lichide s-a diminuat întrucâtva datorită introducerii metodelor de estimare, bazate pe existența, cel puțin a unei date de densitate a lichidului (disponibilă pentru majoritatea substanțelor).

Majoritatea corelațiilor  $P - V - T$  aplicabile și lichidelor sunt bazate pe principiul stărilor corespondente. Ele se găsesc în literatura de specialitate sub formă de tabele și diagrame de proprietăți generalizate. Datele tabelate sau diagramele s-au exprimat uneori și sub o formă analitică mult mai accesibilă calculului electronic (de exemplu ecuațiile propuse de Yen și Woods [2] pentru volumul molar, sau Yen și Alexander [3] pentru abaterea de entalpie, ambele bazate pe tabelele lui Lydersen, Greenkorn și Hougen[4]). Tendința actuală este însă inversă, tabelele mai noi fiind realizate utilizând ecuații de stare (în cazul menționat ecuația BWR,

modificată de Lee și Kesler [5] pentru a o adapta principiului stărilor corespondente cu trei parametri)

O atenție deosebită a fost acordată volumului (densității) lichidelor saturate, din cauza importanței pentru calculul echilibrelor de fază. Gunn și Yamada [6] au elaborat și au analizat ecuații pentru calculul volumelor molare pe curba de saturație. Ecuația Gunn-Yamada are următoarea formă

$$\frac{V^{sat}}{V_c^{sat}} = V_c^{(0)}(1 - \omega \Gamma) \quad [III.1]$$

$V_c$  este un parametru apropiat ca valoare de volumul critic și poate fi calculat dintr-o valoare cunoscută a volumului (de exemplu la  $T_r = 0,6$ , valoare apropiată de temperatura normală de fierbere)

$$V_{sc} = \frac{V(T_r = 0,6)}{0,3862 - 0,0866\omega} \quad [III.2]$$

sau poate fi estimat cu ajutorul relației

$$V_{sc} = \frac{RT_c}{P_c}(0,2920 - 0,0967\omega) \quad [III.3]$$

Dacă temperatura de referință (la care se cunoaște o valoare experimentală a volumului de saturație) este diferită de  $T_r = 0,6$ , ecuația [III.1] devine

$$\frac{V^{sat}}{V^{R,sat}} = \frac{V_c^{(0)}(T_r)}{V_c^{(0)}(T_r^R)} \cdot \frac{[1 - \omega \Gamma(T_r)]}{[1 - \omega \Gamma(T_r^R)]} \quad [III.4]$$

După cum se observă,  $V_c^{(0)}$  și  $\Gamma$  sunt funcții de temperatură redusă.

$$V_c^{(0)} = 0,33593 - 0,33953 T_r + 1,51941 T_r^2 - 2,02512 T_r^3 + 1,11422 T_r^4$$

pentru  $T_r \in [0,2;0,8]$

$$V_c^{(0)} = 1,0 + 1,3(1 - T_r)^{1/2} \lg(1 - T_r) - 0,50879(1 - T_r) - 0,91534(1 - T_r)^2$$

pentru  $T_r \in [0,8;1]$  [III.5]

$$\Gamma = 0,29607 - 0,09045 T_r - 0,4842 T_r^2$$

pentru  $T_r \in [0,2;1]$  [III.6]

Ecuația Gunn-Yamada este considerată ca fiind cea mai precisă ecuație pentru volumul lichidelor saturate până la  $T_r = 0,99$ . Totuși, se pare că modificări ale ecuației Rackett [7]

Tabel III 1. Volume molare ale lichidelor saturate și parametri în ecuația Rackett modificată

Nr	Substanța	Valori experimentale folosite				Parametri din ecuația Rackett modificată			
		T <sub>1</sub> (K)	v <sub>1</sub> (ml/mol)	T <sub>2</sub> (K)	v <sub>2</sub> (ml/mol)	T <sub>r</sub> (K)	Z <sub>r</sub>	v <sub>ra</sub> (ml/mol)	X <sub>r</sub>
1	Metan	113,16	37,996	133,16	40,965	190,66	0,28942	100,62	0,26943
2	Etan	213,16	59,072	303,16	82,832	305,43	0,28135	158,92	0,20176
3	Propan	263,16	73,052	273,16	81,310	283,06	0,28205	132,53	0,28390
4	Butan	293,16	88,100	303,16	90,709	369,96	0,27723	211,46	0,24300
5	Isopentan	293,16	81,879	298,16	83,273	365,10	0,27837	178,96	0,30275
6	Isobutan	303,16	105,865	398,16	164,646	408,14	0,27416	246,19	0,31480
7	n-Butan	281,16	98,391	329,16	109,186	425,17	0,27301	254,80	0,28870
8	Isobutilenă	293,16	94,419	303,16	96,481	417,88	0,26959	240,44	0,27970
9	Isopentan	283,16	114,608	373,16	136,691	460,96	0,27170	313,36	0,27227
10	Trans-2-butena	293,16	92,856	303,16	94,690	428,10	0,27144	241,32	0,26970
11	Cis-2-butena	293,16	90,301	303,16	92,064	428,16	0,27144	247,44	0,25199
12	n-Pentan	313,16	119,013	453,16	186,586	470,36	0,26845	311,80	0,28420
13	1,3-Butadiena	293,16	87,084	303,16	88,872	425,16	0,27345	224,00	0,28281
14	1-Pentena	293,16	109,493	303,16	111,296	461,16	0,27056	296,89	0,26785
15	2-Metil-butenă-1	293,16	107,826	303,16	109,629	464,16	0,27012	290,02	0,28050
16	1,2-Butadiena	293,16	82,957	303,16	84,512	443,75	0,26836	209,14	0,28100
17	Trans-2-Pentena	293,16	108,192	303,16	109,938	472,16	0,26828	294,82	0,28030
18	Cis-2-Pentena	293,16	106,971	303,16	108,694	483,16	0,26872	288,79	0,30000
19	2-Metil-pentan	293,16	131,933	303,16	133,836	498,06	0,26626	370,26	0,28000
20	1,4-Pentadiena	293,16	103,084	303,16	104,464	460,16	0,27038	276,45	0,27700
21	2-Metil-butenă-2	293,16	105,888	303,16	107,610	477,16	0,26854	286,52	0,29200
22	Benzen	298,41	89,434	420,21	91,903	561,66	0,27205	250,21	0,31055
23	3-Metil-pentan	293,16	129,716	303,16	131,522	504,36	0,26740	365,94	0,27620
24	Ciclohexan	373,16	120,17	473,16	145,598	553,16	0,27223	311,22	0,27777
25	Isopren	293,16	100,027	303,16	101,556	475,16	0,27003	276,08	0,26449
26	n-Heptan	353,16	158,767	473,16	202,338	540,17	0,25994	438,44	0,26608
27	Hexetene	313,16	107,513	413,16	137,642	466,96	0,27038	278,53	0,28610
28	Acetat de etil	313,16	100,552	433,16	125,271	523,26	0,25783	288,27	0,27650
29	Trans-1,3-ciclotadienă	293,16	100,756	303,16	102,277	487,16	0,26950	284,78	0,25270
30	Cis-1,3-ciclotadienă	293,16	98,570	303,16	100,053	492,16	0,26836	271,57	0,28800
31	2,2-dimetil-butan	283,16	128,480	313,16	133,973	500,26	0,26775	366,520	0,27402
32	n-Hexan	313,16	134,391	493,16	226,173	507,86	0,26442	372,70	0,27705
33	1-Butena	278,16	89,737	293,16	92,352	419,16	0,27389	233,17	0,26836
34	3-Metil-butenă-1	293,16	111,814	303,16	113,700	433,17	0,26959	306,18	0,24310
35	Toluen	307,66	107,963	400,01	120,883	593,96	0,26942	312,252	0,28906
36	Clorbenzen	293,16	101,750	516,16	134,701	632,36	0,27021	304,882	0,28252

$$V^{sat} = V_c \cdot Z_c^{(1/T_r)^2} \quad \text{[III.7]}$$

conduc la rezultate comparabile cu ale ecuației Gunn-Yamada.

Unul sau doi din cei trei parametri  $V_c$ ,  $Z_c$  și exponentul au fost considerați ca parametri ajustabili determinându-se valori specifice compusului respectiv, obținute din una sau două date experimentale disponibile. Astfel, Spencer și Danner [8] au propus forma:

$$V^{sat} = \frac{RT_c}{P_c} \cdot Z_{R_a}^{[1,0+(1/T_r)^2]} \quad \text{[III.8]}$$

cu  $Z_{R_a}$  ca parametru specific, iar Yamada și Gunn [9] ecuația:

$$V^{sat} = V_{ref} \cdot Z_c^{(1/T_r)^2} \quad \text{[III.9]}$$

cu  $V_{ref}$  ca parametru specific și  $Z_c = 0,29056 - 0,08775\omega$ .

Gothard și Codreanu [10] au analizat ameliorarea rezultatelor în urma introducerii a doi parametri ajustabili, și au ajuns la concluzia că înlocuirea perechii  $V_c$  - exponent conduce la abaterile cele mai reduse. Forma ecuației propuse de acești autori este:

$$V^{sat} = V_{ref} \cdot Z_c^{(1/T_r)^x} \quad \text{[III.10]}$$

În tabelul III.1 se dau valori ale  $V_{ref}$  și  $X$  pentru o serie de substanțe [10].

Bhirud [11] propune o metodă de calcul al volumelor molare, pe curba de saturație, pentru substanțe nepolare, bazată pe principiul stărilor corespondente, în varianta Pitzer-Curl:

$$\ln \frac{P V^{sat}}{RT} = \ln V^{(0)} + \omega \ln V^{(1)} \quad \text{[III.11]}$$

Calculul volumelor molare ale lichidelor la presiuni superioare celei de saturație se face pornind de la volumul de saturație și aplicând o corecție, care este funcție de temperatură redusă și de diferența între presiunea curentă și cea de saturație. Astfel, Chueh și Prausnitz [12] au propus următoarea variantă de calcul:

$$\delta_{sat} = \delta_{sat} \left[ 1 + \frac{9Z_c N (P - P_{sat})}{P_c} \right]^{1,0} \quad \text{[III.12]}$$

cu  $N = (1 - 0,89\omega) \left[ \exp(6,9547 - 76,2853T_r + 191,3060T_r^2 - 203,5472T_r^3 + 82,7631T_r^4) \right]$

Tabel III.2. Incremente de volum pentru calcularea volumului molar

	Increment (cm <sup>3</sup> /g-mol)	
	Schröder	Le Bas
Carbon	7	14,8
Hidrogen	7	3,7
Oxigen (cu excepțiile de mai jos)	7	7,4
În esteri și eteri de metil	.....	9,1
În esteri și eteri de etil	.....	9,9
În esteri și eteri superiori	.....	11,0
În acizi	.....	12,0
Legăți cu S, P, N	.....	8,3
Azot	7	
Cu dublă legătură	.....	15,6
În amine primare	.....	10,5
În amine secundare	.....	12,0
Bromuri	31,5	27
Cloruri	24,5	24,6
Fluoruri	10,5	8,7
Ioduri	38,5	37
Sulfuri	21	25,6
Cicluri de 3	-7	-6,0
Cicluri de 4	-7	-8,5
Cicluri de 5	-7	-11,5
Cicluri de 6	-7	-15,0
Naftalene	-7	-30,0
Antracene	-7	-47,5
Dublă legătură între atomii de carbon	7	
Triplă legătură între atomii de carbon	14	

O corelație mai complicată, care produce date cu o eroare de 3-6% pe un domeniu foarte larg de presiuni, a fost propusă de Yen și Woods [2]. Este interesant că ambelor metode li se asociază și formule specifice de calcul pentru densitatea (sau volumul molar) la saturație, deși principial este mai corect să se folosească date experimentale, în măsura în care acestea sunt disponibile



Tabel III.3 Compararea volumelor molale ale lichidelor, calculate și experimentale, în punctul normal de fierbere

Compus	Volum molar (cm <sup>3</sup> /g-mol)		Eroare (%)†		
	Exp. $V_b$	Ref.	Tym și Calus	Schroeder	Le Bas
Metan	37,7	58	-6,7	-7,2	-21,5
Propan	74,5	114	0,2	3,3	-0,7
Heptan	162	58	1,8	-0,6	0,5
Ciclohexan	117	58	-1,2	1,7	1,0
Etilenă	49,4	58	-6,0	-0,8	-10
Benzen	96,5	58	-0,1	1,6	-0,5
Fluorbenzen	102	58	-0,9	-0,5	-1,0
Brombenzen	120	58	1,6	2,1	-1,6
Clorbenzen	115	58	0,0	0,0	1,7
Iodobenzen	130	58	1,9	-0,4	-0,5
Metanol	42,5	58	-0,5	-1,2	-13
n-Propil alcool	81,8	58	-1,4	2,7	-0,5
Dimetil eter	63,8	58	2,0	-1,3	-4,5
Etil propil eter	129	58		-2,3	-0,5
Acetonă	77,5	58	-0,6	-0,6	-4,5
Acid acetic	64,1	58	-2,7	-1,7	6,7
Acid izobutiric	109	58	0,3	-3,7	3,5
Format de metil	62,8	58	0,0	0,3	-0,3
Acetat de etil	106	58	0,9	-0,9	2,5
Diethylamină	109	58	3,5	-2,8	2,7
Acetonitril	57,4	58	10	-2,4	
Clorură de metil	50,6	58	-0,8	3	-0,2
Tetraclorură de C	102	58	1,0	2,8	11
Diclordifluormetan	80,7	55	-0,8	-4,6	0,9
Etil mercaptan	75,5	58	0,9	2,0	2,3
Diethyl sulfidă	118	58	1,3	0,9	3,2
Fosgen	69,5	58	0,2	0,7	2,7
Amoniac	25,0	58	1,5	12	
Clorură	45,5	58	-2,1	7,7	8,1
Apă	18,7	57	3,5	12	
Acid hidrocloric	30,6	58	-6,8	2,9	-7,5
Dioxid de sulf	43,8	113	0,0	-12	-3,7
Eroarea medie			1,9	3,1	3,9

$$\dagger \text{ Eroarea} = \frac{\text{calc} - \text{exp}}{\text{exp}} \times 100$$

Metode bazate pe aditivitatea contribuțiilor atomice și/sau de legătură au fost propuse în special pentru volumul molar la punctul normal de fierbere. O corelație extrem de simplă a fost dată de Schröder [13], iar o discuție critică asupra acestor metode a fost făcută de Fedors [14]. Rezultatele obținute cu metoda lui Schröder sunt remarcabil de bune, prezicerile fiind corecte în limitele a circa 3%. În ciuda introducerii unor perfecționări, metoda produsă de Le Bas [13] nu pare să conducă la rezultate superioare. Parametrii utilizați și estimările pentru un număr de compuși cu cele două metode, sunt prezentate în tabelele III.2 și III.3.

### III.3. Ecuații de stare bazate pe modele de rețea, modelul celular și modelul cu goluri

În modelele de rețea se presupune că fiecare moleculă se găsește așezată într-un nod al rețelei și execută oscilații sau vibrații în jurul poziției de echilibru. Rețeaua moleculară este considerată rigidă, în consecință distanța intermoleculară este constantă și deci  $V^M = 0$ . În același timp, energia de rețea se consideră egală și de semn contrar cu energia de vaporizare.

O teorie mai evoluată a modelului de rețea poate fi considerată cea a lui Barker [17] sau a lui Eyring [18-19].

Funcția de partiție canonică în această rețea ipotetică rigidă tridimensională a fost prima oară scrisă de Müller [20], Huggins [21], Guggenheim [22], Flory [23], Staverman [24] și Tompa [25]. Ei au adoptat așa-numita aproximație de câmp mediu pentru a putea calcula coeficienții de activitate ai fluidelor dense.

Aceste teorii au avut un succes parțial iar rezultatele nu au fost întotdeauna reale și acceptabile.

Eyring [18,19], în teoria structurilor semnificative folosește un model de rețea dar cu goluri. El explică variația volumului lichidului cu temperatura, la distanțe invariabile ale moleculelor în rețea, prin existența golurilor. Conform teoriei Eyring, moleculele posedă grade de libertate de vibrație, având și posibilitatea unor ciocniri intermoleculare. În urma ciocnirilor are loc o încărcare energetică suplimentară, care poate transforma gradele de libertate de vibrație în grade de libertate de translație și molecula, asemănătoare moleculei de gaz, poate ocupa o nouă poziție, într-o poziție *gol*, așa-numita vacanță fluidă.

Pentru o distribuție absolut întâmplătoare a moleculelor și golurilor în lichid, funcția de partiție molară a lichidului compusă din sumele de stare  $Z_{gaz}$  și  $Z_{solid}$  proprii structurii semnificative de gaz și solid are forma:

$$Z_N = \left( Z_s \frac{e^{I'}}{N} \right)^{N(I' - V_s)/I'} \cdot Z_s^{NV_s/I'} \quad [\text{III.13}]$$

în care  $N(I' - V_s)/I'$  este numărul de moli de goluri pe mol de lichid iar  $V_s/I'$  reprezintă probabilitatea ca pozițiile vecine unui gol să fie ocupate de molecule. Numărul de moli de așa-zis gaz dintr-un mol de lichid se calculează cu expresia:

$$\left[ (I' - V_s)/V_s \right] (V_s - V) = N \frac{I' - V_s}{I'} \quad [\text{III.14}]$$

Pentru cazul cel mai simplu, al unui gaz nobil lichefiat, funcția de partiție obținută prin explicitarea funcțiilor de partiție caracteristice este:

$$Z_N = \left[ \frac{e^{E_s/RT}}{(1 - e^{\theta_r})^3} \left( 1 + n_h e^{-\frac{a}{n_h} \frac{E}{RT}} \right) \right]^{NV_s/I'} \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \cdot \frac{eV}{N} \right]^{N(I' - V_s)/I'} \quad [\text{III.15}]$$

Teoria structurilor semnificative a permis calcularea unor mărimi termodinamice ca: presiune de vapori, funcții termodinamice de exces, coeficient de compresibilitate izotermă și dilatare termică pentru lichide moleculare simple și chiar pentru soluții, cu complicațiile corespunzătoare selectării celor mai adecvate funcții de partiție.

Alte dezvoltări care țin seama de vacanțele fluide din rețea sunt cele ale lui Trappeniers și colaboratorii [26] introduse în 1970 precum și a lui Kleintjens [27].

Acesta din urmă a extins tratamentul cantitativ al lui Trappeniers prin introducerea unei contribuții entalpice și a unui parametru entropic corectiv.

Ecuția rezultată a putut să descrie comportarea lichidelor și a amestecurilor binare lichide la presiuni ridicate [28-29].

Modelul care a căpătat o largă extindere în tratarea fluidelor și a lichidelor a fost modelul celular.

În modelul celular, fiecare moleculă ocupă o celulă, iar totalitatea celulelor formează o rețea cubică. Modelul a fost inițiat de Eyring, completat de Lennard-Jones și Devonshire [30] și fundamentat teoretic de Kirkwood [31].

Corespunzător acestui model, moleculele se presupun sfere rigide identice; ele se mișcă numai în celulele lor, celulele fiind considerate identice. În aceste ipoteze simplificatoare, Eyring a dedus o ecuație de stare pentru lichide de forma:

$$\left( P + \frac{a(T)}{V^2} \right) \left( \frac{1}{2} V_f^{-1} \cdot V^{-1} \right) = kT \quad [\text{III.16}]$$

care pare să fie o formă limită a ecuației van der Waals și în care  $V_f$  reprezintă volumul liber al celulei în care molecula se poate mișca liber iar  $V = V/N$ ,  $N$  fiind numărul total de molecule.

Rezultate mai consistente în calcularea presiunii de vapori a lichidelor, a coeficienților de compresibilitate izotermă și dilatare termică au obținut Lennard-Jones și Devonshire, care au considerat că moleculele interacționează după un potențial de tip 6-12.

Ecuația de stare obținută are forma:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{24\varepsilon}{kT} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^4 \left( 1 + 2 \frac{g_l}{g} \right) - \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 \left( 1 + 2 \frac{g_m}{g} \right) \right] \quad [\text{III.17}]$$

în care  $\varepsilon$  este energia potențială a sistemului formată din suma între energia de rețea și variația energiei potențiale la deplasarea unei molecule  $i$  din centrul celulei la o distanță,  $r$ , iar integralele  $g$ ,  $g_l$  și  $g_m$  sunt calculate și tabelate [32].

Teoria sferelor rigide a fost modificată de Prausnitz, Beret și Donohue [33] în așa-numita teorie a sferelor rigide perturbate și aplicată de Sheng și Lu [34] în 1990 pentru calcularea parametrilor unor clase de fluide ca: apă, acetonă, alcooli, acizi, esteri și hidrocarburi. Abaterile procentuale în presiuni de vapori și în densități ale lichidelor sunt cuprinse între 0,67 și 1,68.

Aceeași teorie a fost aplicată de Sowers și Stanley Sandler [35] pentru calcularea compresibilității și a energiei interne a fluidelor de tip sfere rigide Lennard-Jones.

Pe baza teoriei perturbaționale a sferelor rigide Song și Mason [36] au reușit să obțină o ecuație de stare a lichidelor comprimate, la presiuni de 50 de ori valoarea presiunii critice, acolo unde natura forțelor intermoleculare este așa de puțin cunoscută.

Teoriile celulare ale lui Prigogene și Flory precum și Orwell și Flory [37] au făcut posibilă obținerea unei ecuații de stare pentru faza lichidă care să redea cu mai multă acuratețe proprietățile acesteia ca: presiune de vapori.

densitate, verificarea regulii Trouton, compresibilități și coeficienți de dilatare termică. În multe lucrări, teoria s-a numit teoria volumului liber ca spre exemplu în lucrările lui Tompa [38] și Hirschfelder [39].

Pe baza teoriei celulare și a modelului de rețea gazoasă s-a dezvoltat un nou model de rețea fluidă prin includerea golurilor în modelul celular.

Teoria aceasta celulară cu goluri explică dezordinea din lichid prin existența golurilor. Un model celular cu goluri de tip Lennard-Jones și Devonshire consideră că într-un volum de lichid,  $V$ , numărul de celule ocupate de  $N$  molecule este  $N$  iar numărul de goluri este  $L-N$  cu  $L$  - numărul total de celule.

Funcția de partiție obținută este:

$$Z_N = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{cN \epsilon_0}{kT}} \sum_i \left[ f(\omega_1) f(\omega_2) \dots f(\omega_N) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{\omega_i cN \epsilon_0}{kT}} \quad [\text{III.18}]$$

în care  $\epsilon$  este energia potențială a sistemului,  $f(\omega_i)$  reprezintă un volum liber generalizat, care ține seama de pozițiile de rețea vecine, neocupate, deci goluri iar  $\omega_i$  fracțiunea pozițiilor de rețea libere din vecinătatea unei molecule de tip  $i$ .

Acest model a fost dezvoltat într-o mulțime de variante. Astfel, Sanchez și Lacombe [41] au folosit modelul cu goluri pentru fluide pure și amestecuri care conțin molecule de dimensiuni arbitrare presupunând o distribuție absolut întâmplătoare a moleculelor și golurilor în rețea.

Acest tip de model a mai fost utilizat de Vera [42], Panayiotu și Vera [43], precum și Wilczek și Vera [44], care au introdus efecte de ordonare prin aproximația quasichimică, și care a fost utilizată și de Kemény și colaboratorii [45].

Smirnova și Victorov [46] au dezvoltat modelul cu goluri ținând seama de dimensiunile moleculelor, de forma și orientarea lor, introducând metoda contribuției de grup în calcularea parametrilor fizici ai lichidelor.

### III.4. Funcții termodinamice ale lichidelor

Mărimile termodinamice ale fazei lichide sunt funcții de temperatură și presiune. Variația infinitezimală de entalpie a unei faze monocomponente lichide se poate calcula cu ecuațiile echivalente:

$$dH(T,P) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad [\text{III.19}]$$

$$dH(T,P) = C_p dT + \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \right] dP \quad [\text{III.19}']$$

$$dH(T,P) = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [\text{III.19}"]$$

Integrând ecuația [III.19]" între  $T = 0$ ,  $P = 0$  și  $T$  respectiv  $P$ , se obține:

$$H(T,P) = H(0,0) + \int_0^T C_p(T,0) dT + \int_0^P \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad [\text{III.20}]$$

Dacă se definește coeficientul de dilatare volumică drept:  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ,

atunci  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$  și înlocuind valoarea în [III.20] se obține:

$$H(T,P) = H(0,0) + \int_0^T C_p(T,0) dT + \int_0^P [V(1 - \alpha T)] dP \quad [\text{III.22}]$$

în care  $H(0,0)$  este considerată constanta de integrare corespunzătoare condițiilor limită  $T = 0$ ,  $P = 0$ .

Dacă se definește coeficientul de compatibilitate  $\beta$  prin expresia:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [\text{III.23}]$$

și se prelucreează în modul următor: se scrie  $-\beta dP = \frac{dV}{V}$ , se integrează între

0 și  $P$  pentru care valorile volumului sunt  $V^0$  și  $V$  și se obține:

$$-\int_0^P \beta dP = \int_{V^0}^V d \ln V \quad [\text{III.24}]$$

din care rezultă:

$$-\beta P = \ln \frac{V}{V^0}$$

adică:

$$V = V^0 e^{-\beta P} \quad [\text{III.25}]$$

Pentru valori mici ale lui  $\beta P$ , exponențiala se dezvoltă în serie, adică  $e^x = 1 + x + \dots$  și prin urmare

$$V = V^0 (1 - \beta P) \quad [\text{III.26}]$$

valoare care se înlocuiește în ecuația [III.22]

$$\begin{aligned} H(T, P) &= H(0, 0) + \int_0^T C_p(T, 0) dT + \int_0^P V^0 (1 - \alpha T) (1 - \beta P) dP = \\ &= H(0, 0) + \int_0^T C_p(T, 0) dT + \int_0^P [V^0 - V^0 \beta P - V^0 \alpha T + V^0 \alpha T \beta P] dP \quad [\text{III.27}] \end{aligned}$$

Dacă se rezolvă ultima integrală a ecuației [III.27], se obține:

$$\begin{aligned} \int_0^P [V^0 - V^0 \beta P - V^0 \alpha T + V^0 \alpha T \beta P] dP &= V^0 P \Big|_0^P - V^0 \beta \frac{P^2}{2} \Big|_0^P - V^0 \alpha T P \Big|_0^P + \\ + V^0 \alpha \beta T \frac{P^2}{2} \Big|_0^P &= V^0 P (1 - \alpha T) - V^0 \frac{\beta}{2} P^2 (1 - \alpha T) = V^0 P (1 - \alpha) \left( 1 - \frac{\beta P}{2} \right) \quad [\text{III.28}] \end{aligned}$$

care înlocuită în ecuația [III.27] conduce la:

$$H(T, P) = H(0, 0) + \int_0^T C_p(T, 0) dT + PV(T, 0) (1 - \alpha T) \left( 1 - \frac{\beta P}{2} \right) \quad [\text{III.29}]$$

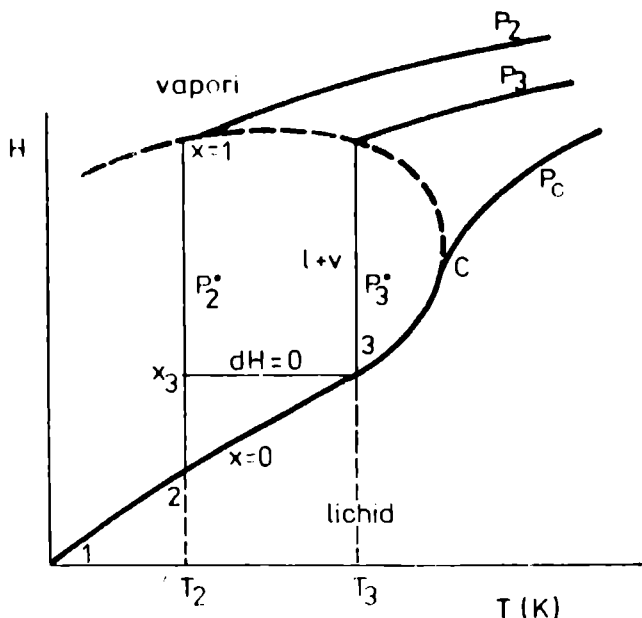
relație care arată că pentru  $\beta P \ll 1$ , entalpia unei faze este funcție liniară de  $P$ .

Variația entalpiei cu presiunea este neglijabilă comparativ cu variația cu temperatura. De obicei, aceste contribuții sunt semnificative la temperaturi foarte mici și la presiuni foarte mari. Deci în condiții standard, entalpia poate fi considerată independentă de presiune.

Pe baza ecuațiilor de mai sus se pot construi diagrame entalpice de stare ca cea din figura III.1 care conține o rețea de izobare în coordonate  $H$ - $T$ .

În diagramă se pune în evidență și procesul de detentă izentalpică sau adiabatic-ireversibilă caracterizat de  $dH = 0$  și schițat de dreapta  $x_3 - 3$ .

În mod similar, se poate calcula variația de entropie care însoțește un proces în sistem omogen lichid monocomponent.

Fig. III.1. Diagramă  $H-T$  în sistem monocomponent

În cazul unei faze neidale, se utilizează pentru calcularea entropiei ecuația generală

$$\begin{aligned}
 S(T, P) &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \int_0^P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_T dP = \\
 &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \int_0^P \alpha dP \\
 &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \int_0^P \alpha T^{-1} (1 - \beta P) dP = \\
 &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \alpha T^{-1} P_0 + \alpha T^{-1} \beta \left[ \frac{P^2}{2} \right]_0^P = \\
 &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \alpha T^{-1} P + \alpha T^{-1} \beta \frac{P^2}{2} \\
 &= S(0, 0) + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - \alpha T^{-1} (T, 0) + \frac{\beta}{2} P^2 \quad \text{[III.30]}
 \end{aligned}$$



Pentru lichide și solide, în cazul în care  $\beta P \ll 1$  se poate neglija ultimul termen. Din ecuația [III.30] se constată că entropia unei faze crește cu temperatura și scade cu presiunea. În tranziții de fază, contribuția termenului dependent de temperatură la valoarea lui  $\Delta S$  este mult mai mică decât în cazul variației de entalpie,  $\Delta H$ , pentru că valoarea lui  $\Delta C_p$  se împarte prin  $T$ . O diagramă de tip  $T-S$  este reprezentată în figura III.2.

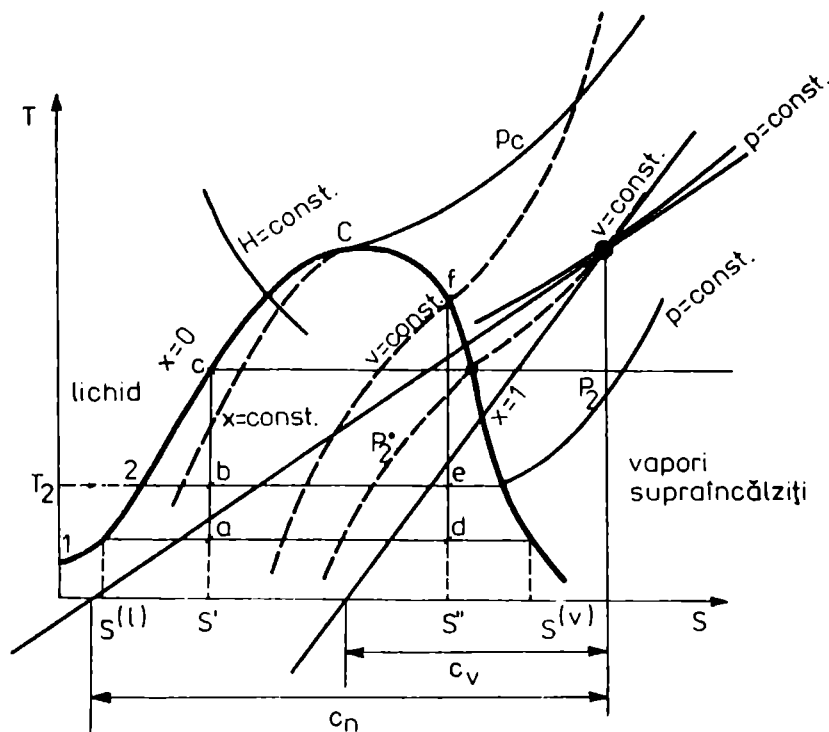
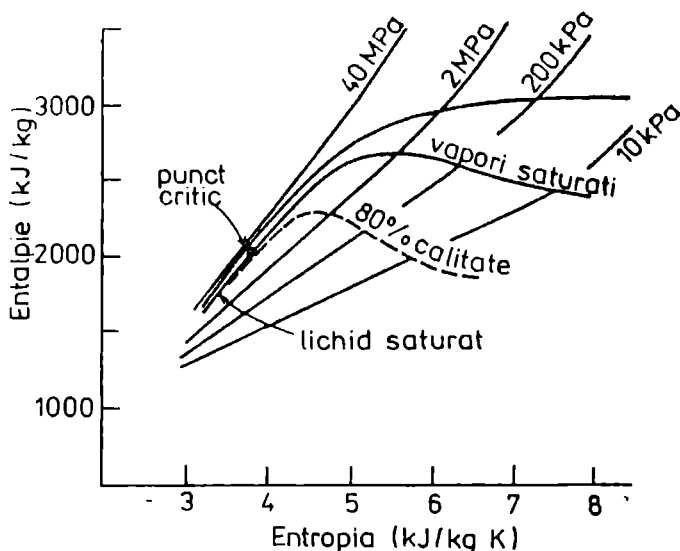


Fig. III.2. Izobarele diagramei  $T-S$  pentru sistem monocomponent

Proprietățile termodinamice ale sistemelor monocomponente pot fi reprezentate și în diagrame  $H-S$  numite diagrame Mollier [47]. Diagrama  $H-S$  din figura III.3 conține o rețea de izoterme și izobare care coincid în regiunea eterogenă lichid-vapori. Dintr-o astfel de diagramă se pot citi, de asemenea, valorile căldurii, lucrului mecanic și coeficientului Joule-Thompson definit ca  $J = (\partial T / \partial P)_H$ .

Fig. III.3. Diagrama entalpie-entropie  $H - S$  pentru abur

Din entalpia calculată cu ecuația [III.29] și entropia exprimată prin ecuația [III.30], se poate aprecia valoarea potențialului chimic al unei faze lichide:

$$\begin{aligned} \mu = H - TS &= H(0,0) - TS(0,0) + \int_0^T C_p(T,0) dT - T \int_0^T \frac{C_p(T,0)}{T} dT + \\ &+ PV(T,0) \left(1 - \frac{\beta P}{2}\right) = H(0,0) - TS(0,0) - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p(T,0) dT + \\ &+ PV(T,0) \left(1 - \frac{\beta P}{2}\right) \end{aligned} \quad \text{[III.31]}$$

Grupând primii trei termeni din ultima expresie, sub forma unui termen standard, ecuația [III.31] se simplifică considerabil, devenind:

$$\mu = \mu^0(T) + PV(T,0) \left(1 - \frac{\beta P}{2}\right) \quad \text{[III.32]}$$

În cazul fazelor condensate  $\beta P \ll 1$  așa că  $1 - \frac{1}{2}\beta P \cong 1$ ; în acest caz potențialul chimic este funcție liniară de presiune.

Evident, diagramele [III.1] - [III.3] sunt aplicabile nu numai lichidelor, ci și gazelor, la fel ca și ecuațiile cu ajutorul cărora au fost deduse ([III.29], [III.30]). În același timp, toate ecuațiile și metodele de estimare a proprietăților gazelor reale, expuse în capitolul II sunt aplicabile, în principiu, și lichidelor.

De fapt, tratarea termodinamică a fluidelor, cel puțin la nivel fenomenologic și ingineresc este una și aceeași, indiferent de faptul că ele sunt gaze sau lichide.

### III.5. Soluții de neelectroliti

Din punct de vedere termodinamic soluțiile se clasifică în ideale și reale. Cele două noțiuni vor fi introduse și aprofundate în III.5.1 ca și noțiunea de soluție ideal diluată. Există și soluții care, deși neideale, prezintă proprietăți care le apropie de soluțiile ideale. Este vorba de soluțiile regulate și atermice despre care se va vorbi în capitolul afectat soluțiilor de neelectroliti.

În ceea ce privește clasificarea amestecurilor în soluții de neelectroliti și soluții de electroliți, ea are în termodinamică o semnificație aparte, deoarece nu se referă la capacitatea de a asigura sau nu conducția electrică prin intermediul ionilor, ci la tipul de interacții între particulele din soluție, comparate cu cele din componenții puri. În soluțiile de neelectroliti există un singur tip de interacții identic în componentele pure și în amestec: forțe van der Waals (eventual legături de hidrogen) în cazul lichidelor moleculare, interacții ion-ion în cazul lichidelor ionice, legături metalice în cazul topiturilor metalice. Această caracteristică comună face ca amestecuri atât de diferite ca natură chimică și structură să poată fi tratate similar din punct de vedere termodinamic. În cazul soluțiilor de electroliți, în solventul pur pot exista interacții de tip dipol-dipol sau legături de hidrogen, în timp ce în solutul pur de obicei cu interacții ion-ion (uneori cu interacții între dipoli puternici, de exemplu *HCl*), în timp ce în soluție sunt prezente interacții ion-dipol, ion-ion și dipol-dipol.

### III.5.1. Fugacitate, activitate și coeficient de activitate

Comportarea termodinamică a soluțiilor diluate este bine descrisă de legile lui Raoult și Henry. Aceste legi sunt strict valabile la diluție infinită și temperatură constantă.

În echilibrul de fază lichid-vapori sau solid-vapori se definește drept soluție ideală, soluția în care fiecare component respectă forma generalizată a legii Raoult [48], exprimată în raport cu fugacitățile. Fugacitatea,  $f_i^g$ , a fiecărui component în faza de gaz este egală cu fugacitatea vaporilor puri în echilibru cu faza pură condensată,  $f_i^{0g}$ , înmulțită cu fracția molară a componentului în fază condensată,  $x_i^{cond}$ :

$$f_i^g = f_i^{0g} \cdot x_i^{cond} \quad [\text{III.33}]$$

Această formă a legii Raoult este scrisă în spiritul așa-numitei reguli Lewis-Randall, în baza căreia un amestec de fluide cu comportare neideală este considerat ca un amestec ideal de fluide cu comportare individual neideală.

În cazul în care vaporii sunt un amestec de gaze ideale, ecuația de mai sus se reduce la forma istorică a legii Raoult:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i^l \quad [\text{III.34}]$$

În cazul în care faza de vapori este în echilibru cu o soluție diluată, potențialul chimic,  $\mu_2^{cond}$ , al fazei condensate devine egal cu  $\mu_2^g$ , așa că se poate stabili că: pentru soluții diluate de soluți nedisociați, la temperatură constantă, fugacitatea solutului în faza gazoasă este proporțională cu fracția sa molară în faza condensată, adică

$$f_2^g = k_H \cdot x_2^{cond} \quad [\text{III.35}]$$

Ecuația [III.35] reprezintă forma generalizată a legii Henry, care inițial a fost exprimată în raport cu presiunea de vapori în forma:

$$P_2 = k_H \cdot x_2^l \quad [\text{III.36}]$$

Legea este din ce în ce mai bine respectată pe măsura creșterii diluției.

Diferența între legile Raoult și Henry este marcată de constanta de proporționalitate care corelează fugacitatea cu fracția molară. Așa cum se vede din ecuația [III.33], pentru legea Raoult această constantă este fugacitatea vaporilor în echilibru cu solutul pur,  $f_2^{0g}$ , în timp ce pentru legea Henry:

$$k_H \neq f_2^{0g}$$

[III.37]

Această distincție este clar ilustrată în figura III.4.

Curba din figură reprezintă dependența fugacității de fracția molară. Dacă solutul formează o soluție ideală cu solventul, fugacitatea solutului în funcție de fracția molară este reprezentată prin linia întreruptă (legea Raoult): Curba din figură nu respectă legea Raoult decât în zona în care  $x_2^{cond} \rightarrow 1$  și când practic el nu mai poate fi numit solut, devenind solvent. Când solutul este prezent în soluție în cantități mici, fugacitatea sa este departe de cea prevăzută de legea Raoult, iar atunci când  $x_2^{cond} \rightarrow 0$ , fugacitatea reprezintă o variație liniară în funcție de  $x_2^{cond}$ .

Această relație liniară este ilustrarea legii limită Henry și este desenată prin linia punctată din figura III.4.

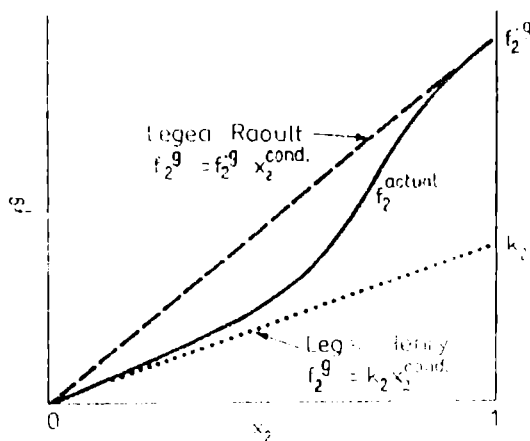


Fig. III.4 Diferența între legile Raoult și Henry

Când o soluție respectă legea Henry, expresia potențialului chimic al solutului este:

$$\mu_2^l = \mu_2^g = \mu_2^0 + RT \ln \frac{f_2}{f_2^0} = \mu_2^0 + RT \ln \frac{k_2 x_2}{f_2^0} = \mu_2^0 + RT \ln \frac{k_2}{f_2^{0g}} + RT \ln x_2^l \quad [\text{III.38}]$$

Dacă se notează primii doi termeni ai membrului drept al ecuației prin  $\mu_2^*$ , potențialul chimic al solutului în soluție devine

$$\mu_2^* = RT \ln x_2 \quad [\text{III.39}]$$

iar starea standard este starea standard ipotetică a solutului de fracție molară,  $x_2^l = 1$  și ilustrată în figura III.4 prin valoarea obținută în urma extrapolării legii Henry în zona  $x_2^l = 1$ , adică:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{f_2^g}{x_2^{\text{cond}}} = k_H \quad [\text{III.40}]$$

Se poate demonstra că, dacă într-o soluție foarte diluată solutul respectă legea Henry, atunci solventul respectă legea Raoult.

Dacă se scrie ecuația Gibbs-Duhem pentru un sistem de doi componenți în forma:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} \quad [\text{III.41}]$$

Din ecuația [III.38] rezultă  $\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = RT$  sau

$$d\mu_1 = RT d \ln x_1 \quad [\text{III.42}]$$

care integrată nedefinit conduce la:

$$\mu_1 = RT \ln x_1 + c \quad [\text{III.43}]$$

Când  $x_1 = 1$ , adică pentru solvent,  $\mu_1 = \mu_1^0$  și deci

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad [\text{III.44}]$$

adică exact ecuația din care se deduce legea Raoult. Legea Henry este o lege limită pentru solut în soluție diluată, în timp ce legea Raoult este o lege limită pentru solvent în aceeași soluție, adică:

$$\lim_{x_1^l \rightarrow 1} \frac{f_1^g}{x_1^l} = f_1^0 \quad [\text{III.45}]$$

Această comportare este ilustrată în figura III.5 dar, de obicei, este necesară descrierea comportării soluției pe întregul domeniu de concentrație. Se poate afirma că în domeniile de concentrații mari nu s-a găsit o lege generală așa cum sunt legile Raoult sau Henry pentru soluții diluate.

Pentru a păstra forma liniară a dependenței potențialului chimic de concentrație, Lewis a introdus, pentru soluții concentrate de neelectroliți, funcția de *activitate*. Particularitățile interacțiilor solvent-solut se pot exprima prin dependența fugacității, activității sau coeficientului de activitate de concentrație (fracție molară, molalitate etc.) temperatură și presiune.

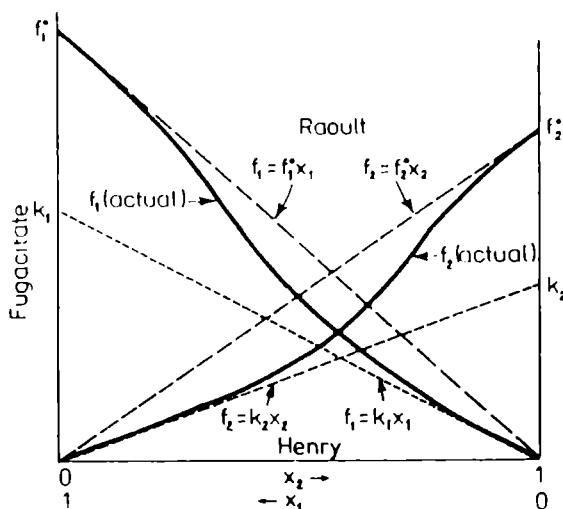


Fig. III.5. Natura limită a legilor Raoult și Henry

Cunoașterea acestor dependențe permite, de asemenea, obținerea funcțiilor  $G$ ,  $H$ ,  $S$ , etc.

Valorile absolute ale acestor funcții termodinamice pot fi calculate în raport cu o stare de referință sau în raport cu o stare standard. Alegerea unei stări de referință sau standard este convenabilă și unanim acceptată [49, 50].

Alegerea stării standard pentru activitate și coeficienți de activitate este în mod special importantă din cauza relației activității și coeficientului de activitate cu energia Gibbs.

Pentru orice proces ce are loc între două stări ale aceluiași sistem, variația energiei libere Gibbs nu depinde de starea standard.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT(\ln f_2 - \ln f_1) = RT \ln(f_2/f_1) \quad \text{[III.46]}$$

Dacă se notează starea standard prin exponentul "0", atunci în cazul unei substanțe pure, starea standard intervine în expresie ca:

$$G = G^0 + RT \ln(f/f^0) \quad \text{[III.47]}$$

în timp ce pentru un component al unui amestec

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln(\tilde{f}_i/f_i^0) = G_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{[III.48]}$$

Activitatea termodinamică se corelează cu fugacitatea prin relația:

$$a_i = \tilde{f}_i/f_i^0 \quad \text{[III.49]}$$

și se numește fugacitate relativă sau activitate, în timp ce cantitatea.

$$\gamma_i = \tilde{f}_i / x_i f_i^0 = a_i / x_i \quad [\text{III.50}]$$

se numește coeficient de activitate. Coeficientul de activitate al unui component dintr-un amestec de neelectroliți, definit prin relația [III.50], este funcție de temperatură, presiune și concentrație.

Conform ecuațiilor de mai sus se scrie ca:

$$\tilde{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad [\text{III.51}]$$

În cazul în care  $\gamma_i = 1$ , adică soluția este ideală, ecuația [III.51] devine identică cu ecuația [III.44] scrisă pentru solvent în vecinătatea concentrației  $x_i = 1$ ; în schimb, la concentrație  $x_i = 0$  este respectată legea Henry scrisă în forma:

$$\tilde{f}_i = \gamma_i^\infty x_i f_i^0 = k_H x_i \quad [\text{III.52}]$$

Ultimele două ecuații indică, o dată în plus, că fugacitatea este o presiune efectivă.

Mărimile introduse în această secțiune au fost definite conform normelor IUPAC [51].

### III.5.1.1 Stări standard

Alegerea stărilor de referință sau standard este total arbitrară, dar este convenabil în mod evident ca standardele alese să fie unanim acceptate [52].

Precizarea stării standard presupune specificarea temperaturii, presiunii și a stării fizice a substanței, care, de obicei, este starea cea mai stabilă la temperatura sistemului.

După cum s-a arătat și în secțiunea precedentă, în caracterizarea termodinamică a soluțiilor se pornește, de fapt, de la echilibrul între soluție și faza gazoasă. Acest lucru este valabil și în definirea stărilor standard. Dacă se pornește de la condiția generală de echilibru între faze:

$$\tilde{f}_i^{(1)} = \tilde{f}_i^{(2)} = \dots = \tilde{f}_i^{(P)} \quad [\text{III.53}]$$

corespunzător căreia fugacitatea unui component trebuie să fie identică în toate fazele 1, 2, ..., P, rezultă că starea standard a fazei lichide și a vaporilor trebuie să fie identice. Această condiție este valabilă și pentru componentul  $i$  pur, dar echilibrul între lichid și vaporii săi nu poate avea loc decât la presiunea de saturație.

$$f_i^{sat} = \Phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad [\text{III.54}]$$

în care  $\Phi_i$  este coeficientul de fugacitate al fazei vaporii.



Starea standard este considerată substanța pură la temperatura și presiunea sistemului. Dacă se consideră presiunea de vapori a componentului  $i$  pur, la temperatura sistemului, și se ajustează fugacitatea din ecuația [III.53] la presiunea sistemului cu ajutorul ecuației

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad \text{[III.55]}$$

atunci fugacitatea stării standard se apreciază cu ecuația:

$$f_i^0 = f_i^{\text{sat}} \exp \left[ \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \left( V_i^l / RT \right) dP \right] = \Phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} (P^*) \quad \text{[III.56]}$$

în care:  $(P^*, P)$  se numește factor Poynting și are valoarea:

$$(P^*, P) = \exp \left[ \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \left( V_i^l / RT \right) dP \right] \quad \text{[III.57]}$$

La presiuni moderate, factorul Poynting diferă foarte puțin de unitate.

În cazul soluțiilor se folosesc în mod curent două tipuri de stări standard.

A. Pentru componentul soluției prezent în cantitate mai mare - adică solvent - starea standard este solventul pur la temperatura soluției și la o presiune care poate fi: presiunea soluției, presiunea de 1 atm sau presiunea de vapori a componentului pur.

Alegerea acestei stări standard corespunde limitei pentru coeficientul de activitate al solventului:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{a_1}{x_1} = 1 \quad \text{[III.58]}$$

Potențialul chimic standard al solventului (componentul majoritar al soluției) se poate corela cu potențialul chimic al solventului, ca lichid pur, prin următoarea relație:

$$\mu_i^0(\text{solvent}) = \mu_i^0(\text{lichid pur}) + \int_{P_i^*}^{P_i^{\text{sat}}} V_i^0 dP \quad \text{[III.59]}$$

în care  $P_i^*$  este egală cu 1 atm,  $P_i^{\text{sat}}$  este presiunea de vapori a solventului ca lichid pur la temperatura soluției.

Astfel, activitatea *solventului pur* este egală cu 1 la presiunea de vapori a solventului, în timp ce activitatea *lichidului pur* este egală cu 1 la 1 atm, deoarece cele două "stări" au stări standard diferite.

Activitatea solventului în soluție nu poate fi niciodată mai mare ca unitatea pentru orice concentrație finită. Dacă prin absurd ar fi mai mare

decât unitatea, o porțiune din solventul pur s-ar separa spontan din soluție pentru că potențialul chimic al solventului în soluție ar fi mai mare decât acela al substanței pure.

Curba din figura III.6 reprezintă activitatea solventului în soluție funcție de fracția molară a solventului.

Dacă soluția este ideală, ecuația  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  se aplică pe întregul domeniu de fracție molară și pentru orice component astfel încât  $a_i = x_i$ , relație reprezentată în figura III.6 prin linia punctată. Această linie punctată are panta egală cu 1, când fracția molară  $x_i = 1$  și  $a_i = 1$ .

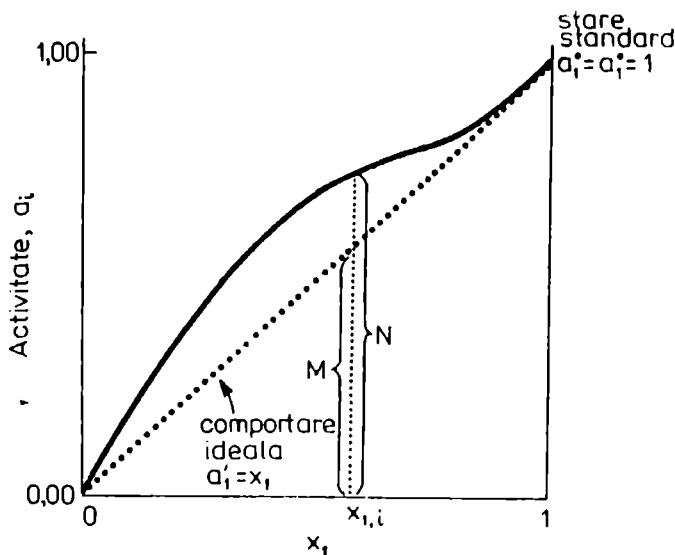


Fig. III.6. Activitatea și coeficientul de activitate al solventului când starea standard este dată de legea Raoult

Dacă soluția este reală, coeficientul de activitate  $a_i/x_i$  pentru orice concentrație a solventului  $x_i$  este dat de raportul  $N/M$  pentru că  $N$  este  $a_i$  și pentru că panta este 1, urmează că  $M$  este chiar  $x_i$ . În această figură coeficientul de activitate al solventului este întotdeauna mai mare sau egal cu 1. Dacă curba ar fi situată sub linia punctată - deci linia de comportare ideală - coeficientul de activitate ar trebui să fie întotdeauna mai mic decât unitatea.

În general, într-o soluție reală

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} \rightarrow 1 \quad [\text{III.60}]$$

Deoarece solventul are o comportare descrisă de legea Raoult, la diluție infinită se regăsește ecuația [III.58]

Deci soluția ideală diluată este starea de referință pentru solventul unei soluții reale iar coeficientul de activitate al solventului măsoară deviația de la idealitate.

Dacă toți componenții amestecului sunt tratați în acest mod, (nu apare diferențiere între solvent și substanțe dizolvate) se spune că ne aflăm în cadrul sistemului simetric de alegere a stărilor standard (sau de normare a coeficienților de activitate).

Aceasta impune condiția:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad \forall i \quad [\text{III.61}]$$

Deci, soluția trebuie să se comporte ideal la toate limitele de diluție, indiferent de componentul ales. Acest fapt implică alegerea ca stare standard a soluției ideale, care prezintă coeficienți de activitate egali cu unitatea, la orice concentrații ale componenților. De acest tip de comportare se apropie un număr foarte restrâns de soluții cum ar fi amestecuri de gaze nobile lichefiate, amestecuri de izomeri, de vecini în serii omologe de compuși organici.

**B.** Cea de a doua modalitate de stabilire a stării standard face distincție între solvent, pentru care starea standard este aleasă ca în **A**, și starea standard a solutului care se stabilește pe baza aplicabilității legii Henry scrisă în forma ecuației [III.52]:

$$\tilde{f}_i = k_H x_i$$

Dacă se exprimă concentrația prin fracție molară, se alege drept stare standard a solutului o stare pentru care activitatea devine identică cu fracția molară în limitele de diluție infinită în care este aplicabilă legea Henry, adică:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{x_2} = 1 \quad [\text{III.62}]$$

Curba din figura III.7 reprezintă activitatea solutului în funcție de fracția molară,  $x_2$ , a acestuia, atunci când starea standard este aleasă a fi o stare ipotetică (a solutului) de fracție molară egală cu unitatea, obținută prin extrapolarea liniei legii Henry.

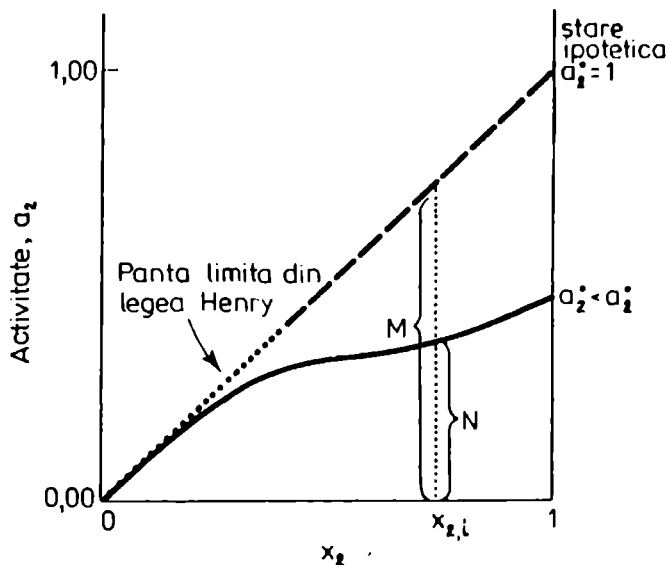


Fig. III.7. Activitatea și coeficientul de activitate al solutului când starea standard este cea obținută prin extrapolarea legii Henry

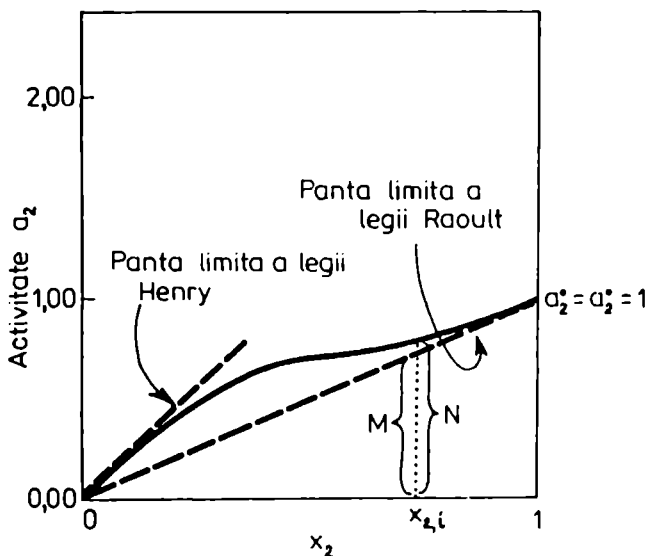


Fig. III.8. Activitatea și coeficientul de activitate al solutului când starea standard este aleasă după legea Raoult

Din această reprezentare se vede că nu există o stare reală a soluției pentru care activitatea solutului să fie egală cu unitatea. Dacă s-ar alege solutul pur ca stare standard, ar fi nevoie de informații experimentale asupra solutului în aceeași stare fizică (lichidă sau solidă) ca și a soluției pe un larg interval de concentrație. De obicei aceste date nu există. În timp ce câteva date experimentale la concentrații mici ale solutului sunt suficiente pentru a găsi panta limită a curbei, constanta legii Henry și deci valoarea lui  $\alpha_2^0$  pentru starea ipotetică aleasă ca stare standard.

În figura III.7 se vede și legătura care există între activitate și coeficientul de activitate când legea Henry este utilizată pentru a defini starea standard.

Figura III.8 indică aceeași relație când solutul pur este ales ca stare standard.

Din figurile III.7 și III.8 se observă că valorile numerice ale activității și coeficientului de activitate ale solutului sunt diferite pentru cele două categorii de stări standard alese. Valoarea coeficientului de activitate la o fracție molară oarecare  $x_{2,i}$  se calculează din raportul  $N/M$ . În cazul în care starea standard este aleasă pe baza legii Henry, coeficientul de activitate este mai mic decât unitatea, în timp ce în cazul în care solutul pur este stare standard, el este mai mare decât unitatea. Dacă curba activității ar fi situată sub curba legii Raoult, atunci situația ar fi inversă.

Cele două stări standard sunt bine conturate și în figura III.9. Din cauza tratării deosebite a solutului, pentru care starea standard nu mai este legată de compusul pur, acest sistem de introducere a stărilor standard poartă numele de nesimetric. Starea standard, în acest caz este ipotetică. Ea ar corespunde unei soluții în care fracția molară a dizolvatului este egală cu unitatea, dar ea păstrează caracterul unei soluții ideal diluate. Această stare standard este mult prea îndepărtată de realitatea fizică, astfel că de foarte multe ori sistemul nesimetric de normare a coeficienților de activitate este asociat cu exprimarea concentrației solutului prin molalitate sau molaritate.

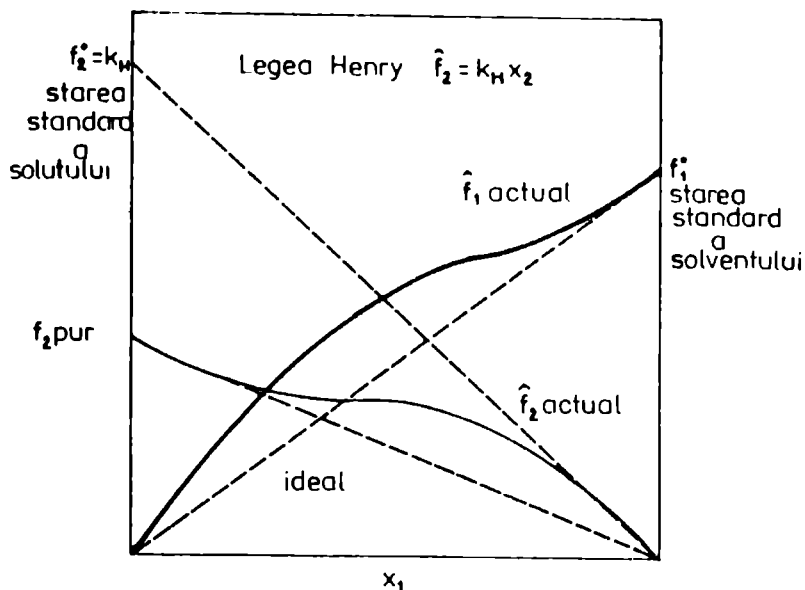


Fig. III.9. Stări standard pentru solvent și solut: (1) starea standard pentru solvent este substanța pură; starea standard pentru solutul (2) este starea ipotetică de lichid obținută prin intersecția liniei  $x_2 = 1$  și a tangentei la concentrație zero sau diluție infinită

### III.5.1.2. Relații termodinamice între funcții de abatere de la idealitate

Coefficienții de activitate nu sunt singurele mărimi termodinamice care exprimă abaterea de la comportarea ideală a soluțiilor.

Astfel, în cazul utilizării sistemului nesimetric de normare, pentru solvent se poate reda comportarea neideală cu ajutorul unui alt coeficient corectiv, decât coeficientul de activitate, și anume coeficientul osmotic,  $g$ , introdus cu ajutorul relației

$$\mu_1 = \mu_1^0 + gRT \ln v_1 \quad [\text{III.63}]$$

Denumirea de coeficient osmotic provine din corespondența sa directă cu presiunea osmotică și alte proprietăți coligative ale soluțiilor. Acest tip de coeficient osmotic, denumit rațional, reprezintă raportul între presiunea osmotică a unei soluții reale și cea a unei soluții ipotetice cu comportare

ideală, de aceeași concentrație. Dacă se utilizează un alt standard, de exemplu în raport cu molalitatea, evident se va schimba și tipul de coeficient osmotic introdus pentru a exprima abaterea de la idealitate a solventului. Acest coeficient definit în raport cu molalitatea poartă numele de coeficient osmotic practic ( $\Phi$ ) și este dat de relația:

$$\mu_1 = \mu_1^0 - RTm\Phi \frac{M_1}{1000} \quad [\text{III.64}]$$

Relația între cele trei mărimi de abatere de la idealitate pentru solvent este:

$$g = 1 + \frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1} = \frac{mM_1}{1000 \ln x_1} \cdot \Phi \quad [\text{III.65}]$$

O categorie mai generală de funcții de abatere de la idealitate, legate direct de coeficienții de activitate, sunt mărimile termodinamice de exces, definite de relația

$$Y^E = Y^M - Y^{Mtd} \quad [\text{III.66}]$$

$Y^M$  reprezintă funcția termodinamică de amestecare

$$Y^M = \tilde{Y} - \sum_i x_i Y_i - \sum_i x_i (\tilde{Y}_i - Y_i) \quad [\text{III.67}]$$

Ultima egalitate este o consecință a ecuației Gibbs

$$Y^{Mtd} = \tilde{Y}^{td} - \sum_i x_i Y_i \quad [\text{III.68}]$$

astfel că mărimea de exces se definește mai simplu ca:

$$Y^E = \tilde{Y} - \tilde{Y}^{td} \quad [\text{III.69}]$$

Dat fiind că mărimile de amestecare sunt nule, în cazul sistemelor ideale, pentru funcțiile termodinamice, care nu conțin entropia, din relația [III.67] rezultă  $Y^E = Y^M$  pentru toate funcțiile cu care lucrează principiul I al termodinamicii  $U, H, G, C_p$  etc

Se definesc funcții termodinamice de exces, nu numai pentru soluție în ansamblul său, ci și pentru fiecare component, în parte

$$Y_i^E = \tilde{Y}_i - \tilde{Y}_i^{td} \quad [\text{III.70}]$$

În figurile III.10 și III.11 se exemplifică astfel de funcții de exces pentru sistemele etanol + apă [49], tetraclorură de carbon + benzen, + izooctan [50], + metilciclohexan [51] și pentru binarele apă + apă oxigenată, + piridină, + dioxan [52].

Corelațiile între coeficienții de activitate și mărimile de exces se stabilesc plecând de la definiția conform căreia:

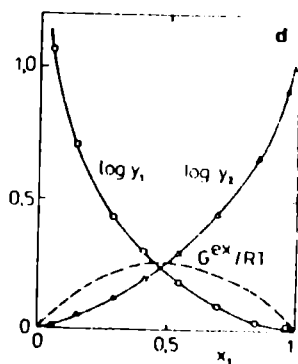
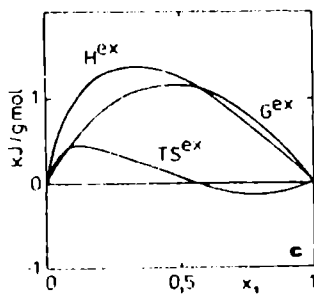
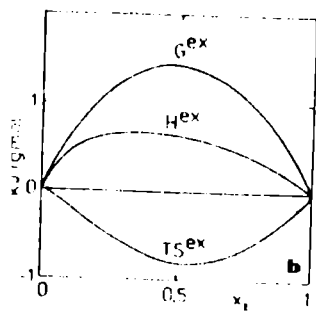
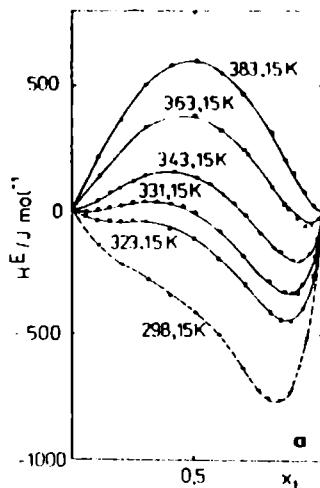
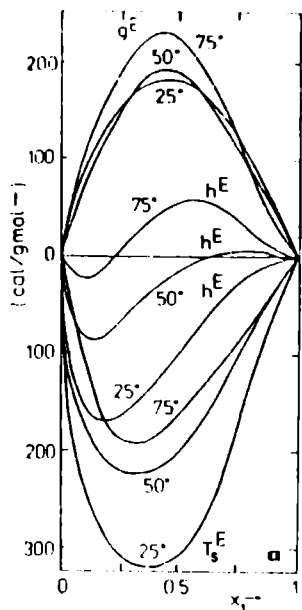


Fig. III 10. Proprietăți de exces pentru sistemele etanol și: (a) H<sub>2</sub>O; (b) izooctan, (c) benzen, (d) metilciclohexan.



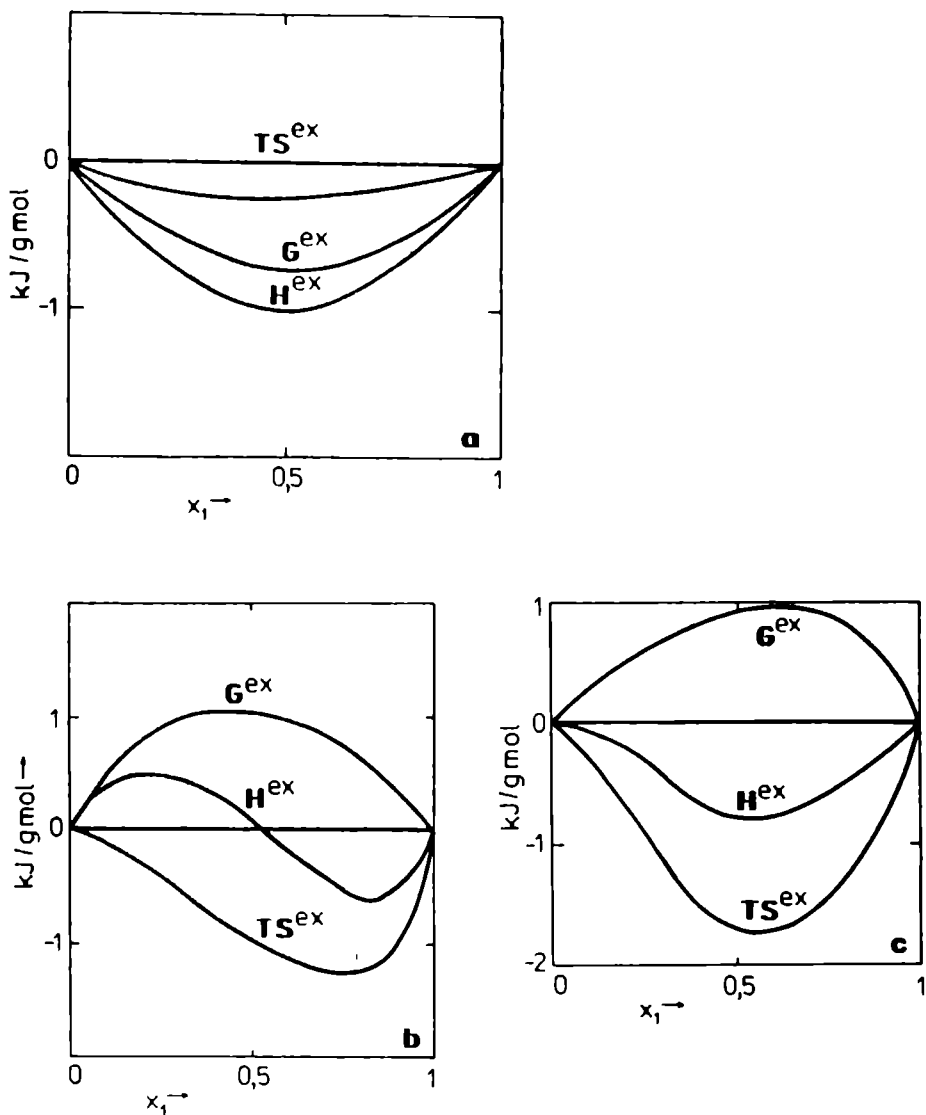


Fig. III.11. Funcții de exces în sistemele:  $\text{H}_2\text{O} +$ :  
 a) peroxid de hidrogen; b) dioxan; c) piridină.

$$dG_i = RT d \ln f_i = V_i dP \quad [\text{III.71}]$$

care integrată nedefinit conduce la:

$$\bar{G}_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T) \quad [\text{III.72}]$$

și de la ecuația [III.51] care scrisă pentru soluția ideală devine:

$$\tilde{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad [\text{III.73}]$$

Prin definiție:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \tilde{G}_i^{id} = RT \ln f_i - RT \ln x_i f_i^0 = RT \ln(a_i/x_i) = RT \ln \gamma_i \quad [\text{III.74}]$$

deoarece  $\lambda_i(T)$  prezent în ambii termeni se anulează în diferență.

Pentru sistem, mărimea de exces globală este:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad [\text{III.75}]$$

Este evident că  $\gamma_i$  este o mărime molară parțială care se poate corela cu mărimea molară printr-o ecuație de formă Gibbs:

$$\bar{Y}_i = \tilde{Y} - \sum_{k \neq i} x_k \left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_{j \neq i, k}} \quad [\text{III.76}]$$

care se deduce în modul următor.

Pornind de la ecuația Gibbs, se derivează în raport cu una din fracțiile molare  $x_k$ :

$$\left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_{j \neq i}} = \sum_{i \neq k} \bar{Y}_i \frac{\partial x_i}{\partial x_k} + \bar{Y}_k + \sum_i x_i \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial x_k} \quad [\text{III.77}]$$

Ultima sumă este evident nulă, în virtutea ecuației Gibbs-Duhem. Multiplicând ecuația [III.77] cu  $x_k$  și însumând după toți componenții  $k$ , cu excepția unuia,  $i$ , se obține

$$\sum_{k \neq i} x_k \left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_{j \neq i}} = \sum_{k \neq i} \sum_{i \neq k} x_k \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \bar{Y}_i + \sum_{k \neq i} x_i \bar{Y}_k \quad [\text{III.78}]$$

echivalentă cu

$$\sum_{k \neq i} x_k \left( \frac{\partial \tilde{Y}}{\partial x_k} \right)_{T, P, x_{j \neq i}} = - \sum_{k \neq i} x_k \frac{n_i}{n} \bar{Y}_i + \tilde{Y} - x_i \bar{Y}_i \quad [\text{III.79}]$$

În felul acesta, ecuația [III.76] este demonstrată. Particularizând-o pentru coeficienții de activitate, conduce la relația:

$$RT \ln \gamma_i = G^E - \sum_{k=1}^n x_k \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k}} \quad [\text{III.80}]$$

Pentru componentul 1 al unui sistem binar:

$$RT \ln \gamma_1 = G^E + (1 - x_1) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right) \quad [\text{III.81}]$$

Ecuatia [III.81] este o ecuație diferențială liniară a cărei soluție, pentru energia de exces Gibbs este:

$$G^E = (1 - x_1) \int_0^{x_1} \frac{RT \ln \gamma_1}{(1 - x_1)^2} dx_1 \quad [\text{III.82}]$$

Spre exemplu, dacă  $RT \ln \gamma_1 = a(1 - x_1)^n$ , soluția ecuației ar fi:

$$G^E = \frac{a}{n-1} x_2 (1 - x_2^{n-1}) \quad [\text{III.83}]$$

În mod obișnuit se măsoară amândoi coeficienții de activitate și din aceștia se calculează energia Gibbs de exces. Coeficienții de activitate depind de temperatură, presiune și compoziție. Aceste dependențe se pot stabili dacă se pleacă de la variația energiei Gibbs de exces în raport cu temperatura, presiunea și compoziția:

$$\left[ \frac{\partial (\bar{G}_i^E / T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\bar{H}_i^E}{T^2}$$

$$\left[ \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial P} \right]_T = \bar{V}_i^E$$

din care se obține:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad [\text{III.84}]$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad [\text{III.85}]$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k}} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq k}} \quad [\text{III.86}]$$

Deci coeficientul de activitate se exprimă ca funcție de  $T$ ,  $P$  și compoziție prin:

$$d \ln \gamma_i = \frac{H_i^F}{RT^2} dT + \frac{V_i^F}{RT} dP + \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G_i^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad [\text{III.87}]$$

Expresia [III.87] însumată pentru toți componenții sistemului devine

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = - \frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad [\text{III.88}]$$

și care este o formă particulară a ecuației Gibbs-Duhem

Pentru un sistem binar, ultima ecuație se scrie:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = - \frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad [\text{III.89}]$$

și la temperatură și presiune constantă se simplifică în:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad [\text{III.90}]$$

care este ecuația de bază folosită în verificarea consistenței termodinamice a datelor experimentale referitoare la coeficienții de activitate.

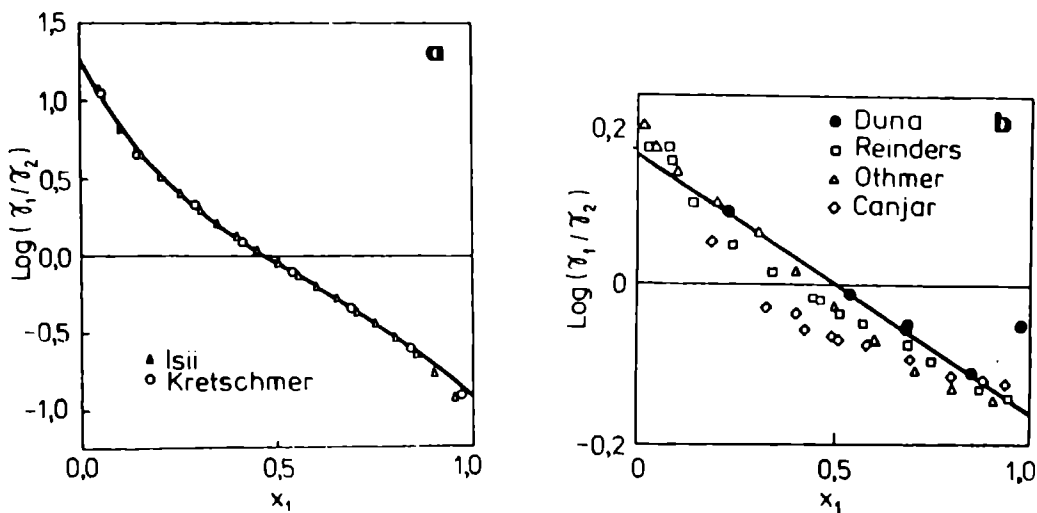


Fig. III.12. Verificarea consistenței termodinamice prin coeficienți de activitate

a) Etanol-metilciclohexan. Datele sunt consistente

b) Acetonă-benzen. Numai datele celui de-al patrulea set sunt consistente

Acest test de consistență se aplică în modul următor: se diferențiază ecuația [III.75]:

$$d(G^E/RT) = d(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = (x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2) + \ln \gamma_1 dx_1 - \ln \gamma_2 dx_1 \quad [\text{III.91}]$$

Termenii grupați în paranteză sunt zero, conform ecuației [III.90], astfel că rezultă:

$$\int_0^1 d(G^E/RT) = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0 \quad [\text{III.92}]$$

pentru că așa cum se observă din diagrama  $G^E \rightarrow 0$  la  $x_1 = 0$  și  $x_1 = 1$ .

Aplicarea acestei ecuații este ilustrată în figura III.12.

Dacă se introduce și influența temperaturii și presiunii asupra coeficienților de activitate, atunci ecuația de consistență se completează în forma:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \int_{T_0}^{T_1} \frac{H^E}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P_1} \frac{V^E}{RT} dP = 0 \quad [\text{III.93}]$$

## III.5.2. Metode de evaluare a coeficienților de activitate

### III.5.2.1. Coeficienți de activitate folosind parametrii de solubilitate din teoria soluțiilor regulate

Soluțiile regulate sunt soluții fără interacții moleculare ca: interacții dipol, asociații sau, în general, fără efecte chimice. Din punct de vedere termodinamic aceste soluții sunt caracterizate de  $S^E = 0$ . Dacă și  $V^E = 0$ , atunci

$$G^E = H^E = U^E = kR \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad [\text{III.94}]$$

Sisteme care respectă ecuația de mai sus sunt prezentate în tabelul III.4. [53].

În teoria soluțiilor regulate volatilitatea și miscibilitatea relativă a lichidelor în amestec depind de ușurința cu care moleculele se pot separa unele de celelalte. Acest efect se măsoară prin densitatea de energie coezivă, adică energia de vaporizare raportată la unitatea de volum. Se definește parametrul de solubilitate ca  $\delta^2 = \Delta^v U/V$ . Cu cât parametrii de solubilitate a două substanțe sunt mai apropiați valoric cu atât este mai mare miscibilitatea lor.

Aceste premise i-au condus pe Scatchard și Hildebrand [54] la o expresie cantitativă a energiei Gibbs de exces și deci a coeficientului de activitate.

Dacă se presupune că se aplică o aceeași regulă de amestecare pentru raportul energie internă / volum funcție de fracția de volum, ca și pentru cel de al doilea coeficient virial, se scrie:

$$\frac{\Delta U}{V} = \left[ \sum \Phi_i (\Delta U/V)_i^{0,1} \right]^2 \quad \text{[III.95]}$$

adică:

$$\delta^2 = \left( \sum_i \Phi_i \delta_i \right)^2 \quad \text{[III.96]}$$

în care:  $\Phi_i = x_i V_i / \sum x_i V_i$  [III.97]

Dacă se consideră volumul de exces și entropia de exces zero, atunci:

$$\delta_{12} = (\delta_1 \cdot \delta_2)^{0,5} \quad \text{[III.98]}$$

ecuație care conduce la următoarea expresie pentru coeficienții de activitate ai componentelor unui sistem binar:

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1}{RT} (1 - \Phi_1)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{[III.99]}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2}{RT} \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{[III.100]}$$

așa că:

$$G^E = x_1 x_2 \left[ \frac{V_1 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \right] (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{[III.101]}$$

Pentru un component oarecare al unui sistem multicomponent:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_i - \bar{\delta})^2 \quad \text{[III.102]}$$

în care parametrul de solubilitate mediu ponderat al amestecului

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_i \Phi_i \delta_i}{\sum_i x_i V_i} \quad \text{[III.103]}$$

Ecuația [III.102] se numește ecuația Scatchard-Hildebrand [54-55] sau ecuația coeficienților de activitate în soluție regulată. Ecuația prevede coeficienți de activitate mai mari decât unitatea.

Tabel III.4. Proprietăți de exces ale unor amestecuri echimoleculare

	$t(^{\circ}\text{C})$	$G^E$	$H^E$	$S^E$
2 propanonă + decan	65	1000	1980	-2,90
acetat de metil + ciclohexan	30	959	1770	-2,68
dioxan + heptan	40	838	1639	-2,56
dioxan + heptan	45	838	1632	-2,50
2 butanonă + dodecan	25	934	1647	-2,39
benzen + heptan	50	297	867	-1,77
2 butanonă + heptan	25	860	1338	-1,60
2 butanonă + hexan	25	830	1252	-1,42
ciclohexan + dioxan	25	1069	1445	-1,24
acetonă + hexan	-5	1167	1385	-0,81
tetraclorură de carbon + furan	30	190	323	-0,44
acetat de metil + benzen	25	237	317	-0,27
ciclohexan + 2,3 dimetil butan	25	87	156	-0,23
cicloheptan + 2,3 dimetil butan	25	135	163	-0,09
diclormetan + furan	30	-6,7	16,9	-0,08
cicloheptan + ciclopentan	25	-4,5	3,9	-0,03
cicloheptan + ciclohexan	25	8,6	6,0	0,01
cicloheptan + ciclooctan	45	2,7	-2,0	0,02
ciclopentan + 2,3 dimetilbutan	25	12,7	-1,8	0,05
1,2 diclorețan + metanol	45	1114	957	0,49
tetraclorură de carbon + ciclopentan	25	34	80	0,15
tetrahidrofuran + ciclopentan	25	226	369	0,48
diclorețan + metanol	45	1114	957	0,49
diclormetan + acetonă	30	-404	-887	1,59
1 propanol + heptan	30	1291	660	2,08
dimetilsulfoxid + dibrommetan	35	-208	-889	2,21
dimetilsulfoxid + dibrommetan	25	-157	-959	2,69
apă - etanol	50	821	-121	2,92
apă - etanol	90	901	378	1,44

Modificația Flory-Huggins (SHFH) a ecuației Scatchard-Hildebrand ține seama de influența disproporției dintre dimensiunile moleculelor componentelor și are forma

$$\ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \bar{\delta})^2 / RT + \ln \theta_i + 1 - \theta \quad \text{[III 104]}$$

$$\text{cu } \theta_i = V_i / \sum x_i V_i = \Phi_i / x \quad \text{[III 105]}$$

care reprezintă raportul volumului molar al unui component la volumul ponderat al amestecului. Efectul parametrului  $\theta_i$  asupra coeficientului de activitate este indicat în figura III.13 și arată că întotdeauna acesta micșorează valoarea obținută cu ecuația SH.

Precizia metodei parametrilor de solubilitate este uneori foarte scăzută. Tabelul III.5 compară valorile coeficienților de activitate la diluție infinită obținute cu o ecuație de corelare perfecționată (Wilson) calculați de Holmes și van Winkle [56] cu valorile coeficienților de activitate obținute prin folosirea diferitelor valori ale parametrilor de solubilitate [57-69]. Din dorința de a îmbunătăți prezicerea coeficienților de activitate, Chao și Seader [60] au modificat în mod arbitrar valorile parametrilor de solubilitate, încercând să potrivească ecuația [III.102] datelor experimentale. În 1975, Maffiolo și colaboratorii [61] au aplicat metoda Chao-Seader pe ecuația [III.104]. Procedeele au fost găsite net superioare de către Daubert [62] pentru amestecuri aromatice-naftenice și pentru hidrocarburi grele la presiuni mici.

El a încercat extinderea modelului și la amestecuri nepolare care nu respectă teoria soluțiilor regulate.

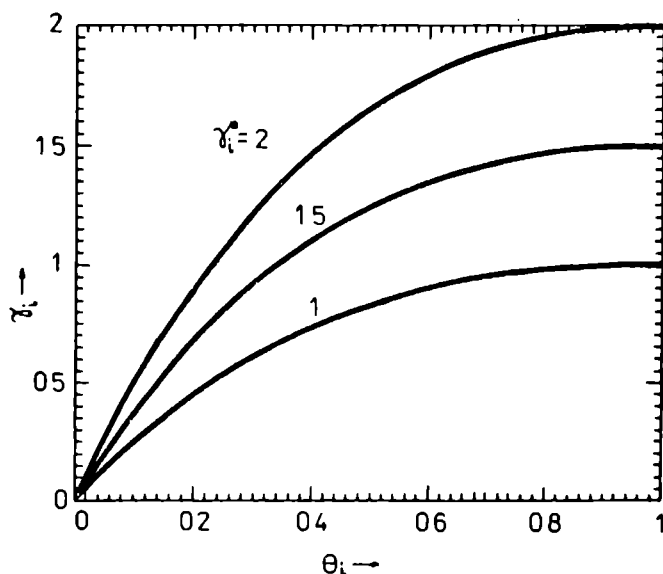


Fig. III.13. Efectul raportului volumelor asupra evaluării coeficientului de activitate cu ecuația Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins.  $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^* + \ln \theta_i - \theta_i + 1$  (SHFH);

$$\ln \gamma_i^* = V_i^* (\delta_i - \bar{\delta})^2 / RT \quad (\text{SH}); \quad \theta_i = V_i^* / \sum x_j V_j^*$$



În acest caz s-a propus ca energia de vaporizare să se calculeze în mod aditiv din contribuții nepolare, polare și legături de hidrogen

$$\Delta U = \Delta U_{n.p.d.u} + \Delta U_{p.d.u} + \Delta U_H \quad [III.106]$$

și în mod corespunzător parametrul de solubilitate se calculează din

$$\delta = \sqrt{\delta_{n.p.d.u}^2 + \delta_{p.d.u}^2 + \delta_H^2} \quad [III.107]$$

Contribuția nepolară este exact aceeași ca pentru o hidrocarbură de aceeași dimensiune, formă și structură, denumită homomorfa moleculei polare. Celelalte contribuții, nepolară și legătura de hidrogen, sunt apreciate prin metodele descrise de Hansen [58] și de Barton [63]. Aceste contribuții mai pot fi obținute și din contribuții de grup sau din presiuni de vapori, așa cum arată Hoy [57].

Aplicația imediată a acestei metode este selectarea celor mai buni solvenți pentru un solut care are o anumită valoare a parametrului  $\delta$ . Solvenții cei mai buni sunt cei care au valorile  $\delta_p$ ,  $\delta_{np}$  și  $\delta_H$  în interiorul elipsei de coordonate  $\delta_p$ ,  $\delta_{np}$  și  $\delta_H$  ale solutului.

Parametrii individuali de solubilitate variază apreciabil cu temperatura.

O corelație în acest sens este dată de Hildebrand [54] care corelează funcția  $\delta/P_c^{0.5}$  cu temperatura redusă și factorul acentric. În schimb, diferența între parametrii de solubilitate a două substanțe diferite este foarte puțin afectată de temperatură; este o practică obișnuită să se calculeze valoarea  $V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2$  la 25°C și să se folosească aceasta ca un invariant pentru orice temperatură.

Valori selectate ale parametrilor de solubilitate [64] se găsesc în tabelul III.6.

Studiul valorilor coeficienților de activitate obținuți folosind parametrii de solubilitate este făcut, *in extenso*, de Barton [63]. O comparație a valorilor coeficienților de activitate obținuți cu ecuația Wilson (care va fi prezentată în capitolul următor) și cu SHI și SHFH este prezentată în figura III.14. Se observă că valorile coeficienților de activitate calculate cu ecuația SHFH sunt apropiate de cele calculate cu ecuația Wilson, cea mai bună pentru sistemul considerat

Tabel III.5. Coeficienți de activitate la diluție infinită, calculați cu ecuația Wilson, cu ecuația Scatchard-Hildebrand folosind parametrii de solubilitate ai lui Hoy (1970), Hansen (1971) și Henley & Seader (1981) [57-59]

Sistemul Benzen+	van Winckle		Hoy		Hansen		Henley & Seader	
	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$
1-Butanol	2,398	3,887	1,984	2,185	1,797	1,944	1,824	1,975
Tetraclorură de carbon	1,084	1,121	1,049	1,053	1,016	1,017	1,004	1,004
Cloroform	0,846	0,884	1,000	1,000	1,006	1,005	1,001	1,001
Ciclohexan	1,401	1,459	1,127	1,157	1,097	1,120	1,124	1,153
Ciclopentan	1,464	1,383	1,170	1,164	1,000	1,000	1,198	1,190
Etanol	3,935	6,599	5,355	2,997	7,061	3,575	6,061	3,221
n-Heptan	1,264	1,610	1,396	1,786	1,340	1,663	1,612	2,205
n-Heptan	1,281	1,724	1,428	1,800	1,367	1,674	1,664	2,229
n-Hexan	1,400	1,631	1,600	1,956	1,500	1,783	1,597	1,949
Metanol	6,035	8,699	44,649	5,247	50,118	5,509	45,126	5,152
Metil acetat	1,355	1,250	1,012	1,010	1,001	1,001	1,003	1,002
Metilciclohexan	1,242	1,542	1,000	1,000	1,203	1,325	1,236	1,381
Metilciclopentan	1,367	1,454	1,251	1,319	1,000	1,000	1,250	1,319
1-Propanol	2,470	6,371	3,029	2,660	2,866	2,534	2,766	2,430
1-Propanol	2,906	6,235	3,251	2,695	3,065	2,565	2,951	2,459
2-Propanol	3,008	4,964	1,931	1,770	2,133	1,926	2,092	1,887
2-Propanol	3,697	6,369	1,970	1,809	2,182	1,975	2,138	1,933

Tabelul III.6. Parametrii de solubilitate calculați cu metoda Chao-Seader

	$\omega$	$\delta(\text{cal/ml})^{1/2}$	$V'(\text{ml/g-mol})$
Hidrogen		3,25	31
Parafine			
Metan		5,68	52
Etan	0,1064	6,05	68
Propan	0,1538	6,40	84
<i>i</i> -Butan	0,1825	6,73	105,5
<i>n</i> -Butan	0,1953	6,73	101,4
<i>i</i> -Pentan	0,2104	7,02	117,4
<i>n</i> -Pentan	0,2387	7,02	116,1
nco-Pentan	(0,195)	7,02	123,3
<i>n</i> -Hexan	0,2927	7,27	131,6
<i>n</i> -Heptan	0,3403	7,430	147,5
<i>n</i> -Octan	0,3992	7,551	163,5
<i>n</i> -Nonan	0,4439	7,65	179,6
<i>n</i> -Decan	0,4869	7,72	196,0
<i>n</i> -Undecan	0,5210	7,79	212,2
<i>n</i> -Dodecan	0,5610	7,84	228,6
<i>n</i> -Tridecan	0,6002	7,89	244,9
<i>n</i> -Tetradecan	0,6399	7,92	261,3
<i>n</i> -Pentadecan	0,6743	7,96	277,8
<i>n</i> -Hexadecan	0,7078	7,99	294,1
<i>n</i> -Heptadecan	0,7327	8,03	310,4
Olefine			
Etilenă	0,0949	6,08	61
Propilenă	0,1451	6,43	79
1-Butenă	0,2085	6,76	95,3
cis-2-Butenă	0,2575	6,76	91,2
trans-2-Butenă	0,2230	6,76	93,8
<i>i</i> -Butenă	0,1975	6,76	95,4
1,3 -Butadienă	0,2028	6,94	88,0
1-Pentenă	0,2198	7,05	110,4
cis-2-Pentenă	(0,206)	7,05	107,8
trans-2-Pentenă	(0,209)	7,05	109,0
2-Metil-1-Butenă	(0,200)	7,05	108,7
3-Metil-1-Butenă	(0,149)	7,05	112,8
2-Metil-2-Butenă	(0,212)	7,05	106,7
1-Hexan	0,2463	(7,40)	125,8

Tabelul III.6 Parametrii de solubilitate calculați cu metoda Chao-Scader (continuare)

	$\omega$	$\delta$ (cal/ml) <sup>1/2</sup>	$V$ (ml/g-mol)
<b>Naftene</b>			
Ciclopentan	0,2051	8,11	94,7
Metilciclopentan	0,2346	7,85	113,1
Ciclohexan	0,2032	8,20	108,7
Metilciclohexan	0,2421	7,83	128,3
<b>Aromatice</b>			
Benzen	0,2130	9,16	89,4
Toluen	0,2591	8,92	106,8
o-Xilen	0,2904	8,99	121,2
m-Xilen	0,3045	8,82	123,5
p-Xilen	0,2969	8,77	124,0
Etilbenzen	0,2936	8,79	123,1

O altă corelație interesantă este cea folosită de Helpinstill și van Winkle [65] care exprimă coeficienții de activitate la diluție infinită ca o funcție de doi parametri de solubilitate  $\lambda$  și  $\tau$

$$\Delta U/V = \lambda^2 + \tau^2 \quad [\text{III.108}]$$

adică coeficientul de activitate la diluție infinită este

$$RT \ln \gamma'_2 = RT \left[ \ln \frac{V'_2}{V'_1} + 1 - \frac{V'_2}{V'_1} \right] + V'_2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 (1 - k) \quad [\text{III.109}]$$

$$\text{cu } k = \begin{cases} 0,798 & \text{pentru hidrocarburi saturate } \pm 11,6\% \\ 0,776 & \text{pentru hidrocarburi nesaturate } \pm 8,5\% \\ 0,894 & \text{pentru hidrocarburi aromatice } \pm 13,5\% \end{cases} \quad [\text{III.110}]$$

Procentajele indică îmbunătățirea concordanței față de datele experimentale

În multe cazuri, rezultatele obținute (cu parametrii de solubilitate) au fost absolut descurajante, mai ales din momentul în care metoda contribuțiilor de grup folosind ecuația ASOG sau UNIFAC a condus la rezultate spectaculoase

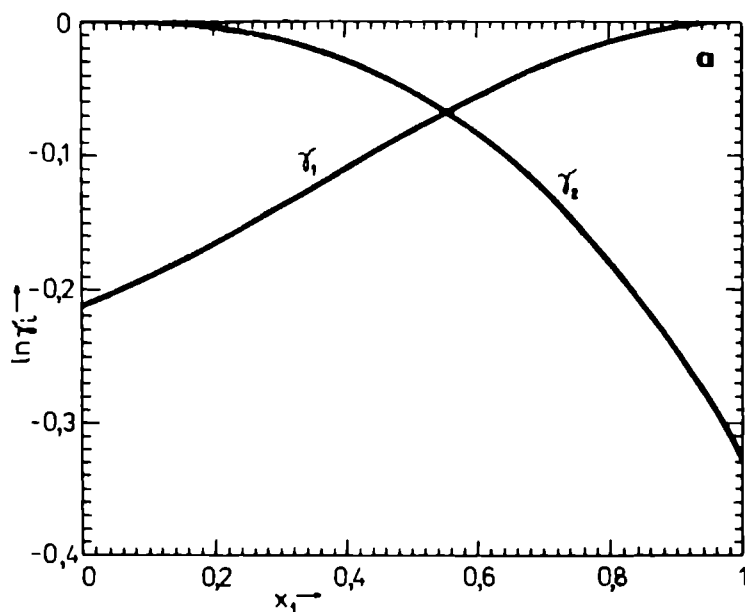


Fig. III.14. a) Coeficienți de activitate corelați prin ecuația Margules având parametrii A și B negativi:  $A=-0.2112$  și  $B=-0.3270$  pentru sistemul clorofom-metilacetat

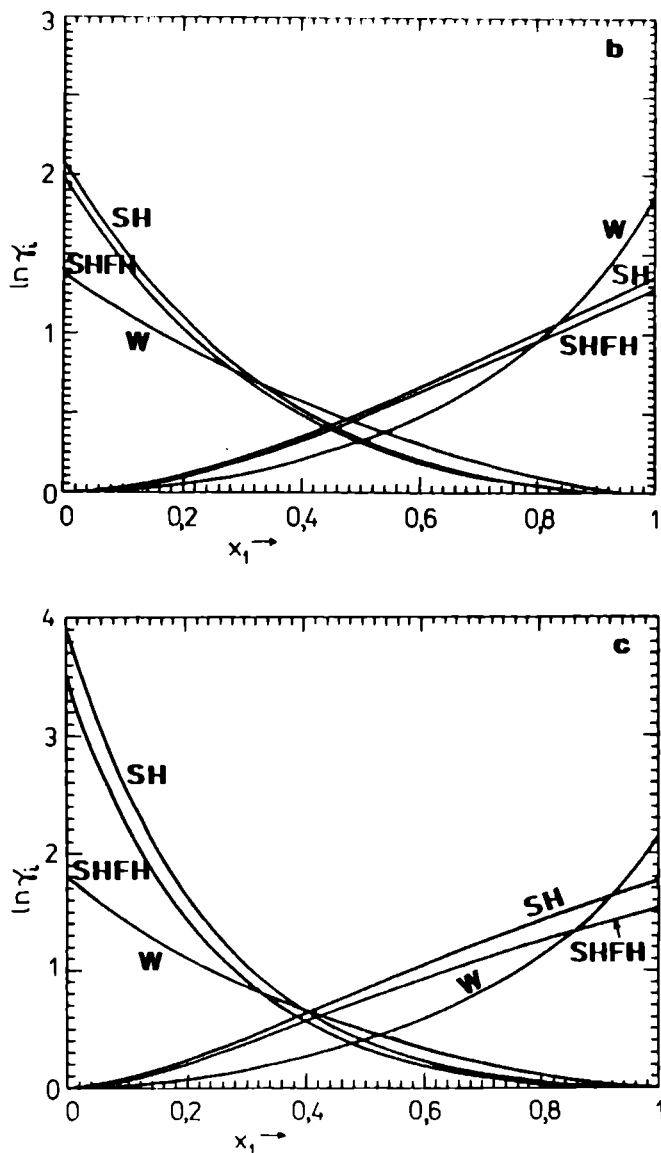


Fig. III-14 Compararea coeficienților de activitate obținuți cu ecuația Wilson, SH și SHFH. b) Sistemul benzen-etanol; c) Sistemul benzen-metanol

### III.5.2.2. Coeficienți de activitate obținuți din proprietăți ale componentelor puri

#### III.5.2.2.1. Metoda contribuțiilor structurale și energetice în modelul ASOG (*analytical solution of groups*)

Calea cea mai dorită de evaluare a coeficienților de activitate ar fi din proprietățile componentelor puri fără să se recurgă la măsurători de echilibre.

Principiul acțiunii independente enunțat de Langmuir în 1925 stabilește că proprietățile unei molecule complexe pot fi evaluate pe baza contribuțiilor grupurilor de atomi din molecule; fiecare grup de atomi își aduce o contribuție bine determinată la proprietatea respectivă independent de natura altora prezente în moleculă. Principiul s-a aplicat inițial la calcularea capacităților calorice și entalpiilor de formare. Aplicarea acestuia la evaluarea coeficienților de activitate a fost inițiată de Wilson și Deal [66] în 1962 și de către Derr și Papadopoulos [67] în 1969; metoda propriu-zisă de lucru a fost stabilită de Kojima și Tochigi [68] în 1979. Metoda introduce câteva ipoteze speciale și parcurge câteva etape în aprecierea coeficienților de activitate.

Astfel:

1. coeficientul de activitate se calculează aditiv din două contribuții - una corelată cu diferențele de dimensiune ( $S$ ) și alta cu energia interacțiilor grupurilor specifice de atomi care alcătuiesc molecula,  $G$  ( $G$  de la Gibbs):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad [\text{III.111}]$$

2. pentru calcularea contribuției de dimensiune, compoziția este exprimată ca fracție a numărului de atomi,  $v_i$ :

$$r_i = \frac{v_i}{\sum x_j v_j} = \frac{v_i}{x_1 v_1 + x_2 v_2 + \dots} \quad [\text{III.112}]$$

unde  $x_j$  este fracția molară a moleculei  $j$ , însumarea făcându-se asupra tuturor tipurilor de molecule din amestec. Contribuția de dimensiune la valoarea coeficientului de activitate al substanței  $i$  este de tip Flory-Huggins și anume:

$$\ln \gamma_i^S = 1 - \ln r_i - r_i \quad [\text{III.113}]$$

3. în cazul în care se calculează contribuția pentru interacția grupurilor, compoziția sistemului este exprimată ca funcție de numărul de grupuri și nu de fracția molară a componentelor. Se notează cu  $v_{ki}$  numărul de atomi din

grupul  $k$  al moleculei  $i$ ,  $v_{ki}$  are câteva valori particulare speciale care sunt:  $v_{H_2O} = 1,6$ ;  $v_{CH} = 0,8$ ;  $v_C = 0,5$ . Așa că:

$$S = \sum_i \left[ x_i \sum_k v_{ki} \right] = x_1(v_{11} + v_{21} + v_{31} + \dots) + x_2(v_{12} + v_{22} + v_{32} + \dots) + \dots + x_i(v_{1i} + v_{2i} + v_{3i} + \dots) \quad [\text{III.114}]$$

Când grupurile de atomi  $H_2O$ ,  $CH$  sau  $C$  nu există,  $v_i = \sum_k v_{ki}$  și atunci fracția unui grup  $L$  din amestec este:

$$x_L = \frac{1}{S} \sum_i x_i v_{Li} = \frac{1}{S} (x_1 v_{L1} + x_2 v_{L2} + x_3 v_{L3} + \dots) \quad [\text{III.115}]$$

Fracția grupului  $L$  într-o moleculă individuală,  $i$ , se obține punând condiția  $x_i = 1$  în ecuația [III.115], astfel că:

$$x_L^{(i)} = v_{Li} / \sum_i v_{ki} = \frac{v_{Li}}{v_{1i} + v_{2i} + v_{3i} + \dots} \quad [\text{III.116}]$$

4. interacțiunile energetice ale grupurilor de tip  $k$  și  $L$  din amestec sunt reprezentate de parametrul empiric  $a_{kL}$ , care este funcție de temperatură:

$$a_{kL} = \exp(m_{kL} + n_{kL}/T) \quad [\text{III.117}]$$

în care  $a_{kL} \neq a_{Lk}$  și  $a_{kk} = 1$ .

În 1981, Tochigi și colaboratorii [69] îmbunătățesc dependența de temperatură a parametrului  $a_{kL}$ . Acești parametri sunt implicați în două categorii de sume. Astfel, pentru un grup oarecare  $k$ :

$$D_k = x_1 a_{k1} + x_2 a_{k2} + x_3 a_{k3} + \dots \quad [\text{III.118}]$$

$$\text{și } C_k = x_1 a_{k1}/D_1 + x_2 a_{k2}/D_2 + x_3 a_{k3}/D_3 + \dots \quad [\text{III.119}]$$

unde însumarea se face în raport cu toate grupurile de atomi.

Expresiile corespunzătoare componentelor pure  $D_k^{(i)}$  și  $C_k^{(i)}$  se obțin din ecuațiile [III.118] și [III.119] înlocuind  $x_k$  cu  $x_k^{(i)}$ .

5. contribuția grupului  $k$  la valoarea coeficientului de activitate este dată de o ecuație de tip:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln D_k - C_k \quad [\text{III.120}]$$

în timp ce contribuția grupului  $k$  în substanța pură (ca stare standard) este:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln D_k^{(i)} - C_k^{(i)} \quad [\text{III.121}]$$

$\Gamma_k$  fiind coeficientul de activitate al grupului  $k$  al componentului  $i$  al amestecului.

Dacă în moleculă este prezent un singur grup de atomi,  $\ln \Gamma_k^{(i)} = 0$ .



Contribuția grupului total de atomi la valoarea coeficientului de activitate al unei molecule de tip  $i$  este

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(G)}) \quad [\text{III.122}]$$

Contribuția termenului dat de ecuația [III.118] și a termenului dat de ecuația [III.122] conduc la obținerea valorii coeficientului de activitate al componentului  $i$  al unui amestec.

### III.5.2.2.2. Modelul UNIFAC pentru evaluarea coeficienților de activitate (*universal function of activity coefficient*)

În această metodă contribuția pentru forma și dimensiunea grupurilor se numește configurațională ( $C$ ) în timp ce contribuția interacțională se numește reziduală ( $R$ ), astfel că:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad [\text{III.123}]$$

Metoda a fost inițiată de Fredenslund și colaboratorii în 1977 [70].

Termenul combinatorial,  $\gamma_i^C$ , se calculează pe baza ecuației UNIQUAC.

În afara parametrilor de interacție  $a_{mn}$  și  $a_{nm}$ , în contribuția combinatorială se introduc parametrul de volum al grupului,  $R_k$ , și parametrul de suprafață,  $Q_k$ .

Contribuția configurațională se calculează cu o ecuație de tip Flory-Huggins-Scatchard-Hildebrand:

$$\ln \gamma_i^C = (\ln \Phi_i / x_i + 1 - \Phi_i / x_i) - \frac{Z_i q_i}{2} \times [\ln(\Phi_i / \theta_i) + 1 - \Phi_i / \theta_i] \quad [\text{III.124}]$$

în care:

$$\Phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j \quad [\text{III.125}]$$

reprezintă fracția de volum a componentului  $i$ , în care  $x_i$  este fracția molară,  $r_i = \sum_k v_{ki} R_k$  este parametrul de volum al componentului  $i$ , iar  $q_i = \sum_k v_{ki} Q_k$  este parametrul de arie al componentului  $i$ , în care  $v_{ki}$  este numărul de grupe  $k$  din molecula  $i$

$$\theta_i = x_i q_i / \sum_j q_j x_j \quad [\text{III.126}]$$

este fracția de arie a componentului  $i$ ,  $z$  fiind numărul de coordinație și, de obicei luat  $z = 10$ .

Contribuția reziduală,  $\gamma_i^R$ , este identică cu cea din metoda ASOG (ecuația [III.122]).

$$\ln \gamma_i'' = \sum_l Q_l (\ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)}) \quad [\text{III.127}]$$

în care:

$$\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln E_k - E_k) \quad [\text{III.128}]$$

iar pentru componentul pur,  $i$ ,

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k^{(i)} (1 - \ln E_k^{(i)} - E_k^{(i)}) \quad [\text{III.129}]$$

care reprezintă coeficientul de activitate rezidual al grupului  $k$  în soluția de referință conținând numai molecule de tip  $i$ .

$$E_k = \theta_1 \psi_{1k} + \theta_2 \psi_{2k} + \theta_3 \psi_{3k} + \dots \quad [\text{III.130}]$$

$$F_k = \theta_1 \psi_{k1}/E_1 + \theta_2 \psi_{k2}/E_2 + \theta_3 \psi_{k3}/E_3 + \dots \quad [\text{III.131}]$$

în care:

$$\theta = X_m Q_m / \sum_n X_n Q_n \quad [\text{III.132}]$$

reprezintă fracțiunea din suprafața totală a ariei grupului respectiv,  $X$  fiind fracția grupului  $m$  în moleculă.

În ecuația UNIFAC, termenul de interacție  $a_{kl}$  (ecuația [III.117]) al ecuației ASOG este înlocuit prin parametrul:

$$\psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad [\text{III.133}]$$

Fracțiunea grupului  $L$  în amestec,  $X_{L_s}$ , este dată de ecuațiile [III.113] și [III.114].

În ultimii ani, intervalul de încredere și domeniul de aplicabilitate al ecuațiilor ASOG și UNIFAC au crescut considerabil. A crescut imens numărul de parametri de grup și parametri de interacție disponibili [71-72]. Câțiva din aceștia sunt prezentați în appendix B.

În ciuda rezultatelor spectaculoase, ecuația UNIFAC are limite de aplicabilitate bine conturate și anume datorită faptului că operează cu grupuri de atomi, nu poate preciza diferența de comportament a izomerilor; ecuația are un domeniu limitat de aplicabilitate: la presiuni mai mici de 10-15 atm; la temperaturi cuprinse între 275 și 425 K; gazele necondensabile, electroliții și polimerii nu pot fi tratați cu ecuația UNIFAC; în sfârșit, s-au obținut contribuții diferite pentru grupuri puternic polare situate pe același atom de carbon sau pe atomi de carbon vecini într-o moleculă (spre exemplu OH nu are același efect în alcool sau în glicol). În plus, ecuația nu permite calculul echilibrului lichid-lichid, motiv pentru care Magnussen [72] a publicat tabelele UNIFAC-LLE cu parametrii ajustați pentru echilibru lichid-lichid la 25°C.

În ultima decadă, s-au făcut eforturi deosebite pentru îmbunătățirea abilității de prevedere a coeficienților de activitate cu ecuația UNIFAC. Astfel, Gmehling și Weidlich [73-74] (Modified UNIFAC - Dortmund) și Larsen și colaboratorii [75] (Modified UNIFAC - Lyngby) au propus forme modificate ale ecuației UNIFAC, încercând să depășească anumite deficiențe ale ecuației ca: deviații negative prea mari de la idealitate când diferența între dimensiunile moleculelor este mare - ca în cazul amestecurilor de hidrocarburi pentru care contribuția reziduală este zero - și pentru care contribuția combinatorială este bine determinată; sau prevederea nesatisfăcătoare a căldurii de amestecare și a coeficienților de activitate la diluție infinită.

Modificarea Gmehling [73] introduce un exponent de 3/4 pentru fracția de volum, adică ecuația [III.125] devine:

$$\Phi_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^n r_j^{3/4} x_j} \quad [\text{III.134}]$$

Modificația Larsen [75] calculează contribuția combinatorială printr-o expresie de tip Flory-Huggins, adică neglijează ultimul termen al ecuației [III.124].

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \quad [\text{III.135}]$$

și în plus în fracția de volum se introduce un exponent mai mic decât unitatea:

$$\Phi_i = \frac{r_i^{1/2} x_i}{\sum_{j=1}^n r_j^{1/2} x_j} \quad [\text{III.136}]$$

În anul 1988, Elbro și colaboratorii [76] îmbunătățesc contribuția combinatorială, introducând efectul de volum liber prin ecuația:

$$\Phi_i^{vl} = \frac{x_i (v_i - v_i^*)}{\sum_j x_j (v_j - v_j^*)} \quad [\text{III.137}]$$

în care  $v^*$  este volumul sferei rigide, iar  $v_i$  este volumul molar.

Contribuția reziduală a fost modificată prin introducerea unor parametri de interacție de grup, dependenți de temperatură.

$$a_{ik} = a_{ik,1} + a_{ik,2} \left( T - T_0 \right) + a_{ik,3} \left[ T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right] \quad \text{[III 138]}$$

în care  $T_0 = 298,16 K$ . Această metodă cunoscută ca SUPERFAC (Larsen, 1987) a îmbunătățit prezicerea entalpiei de exces. Metoda are însă dezavantajul că necesită tabele de parametri speciale.

Abilitatea de prezicere a datelor de echilibru lichid-vapori, a căldurilor de amestecare și a coeficienților de activitate la diluție infinită cu ecuațiile UNIFAC, UNIFAC modificată - Dortmund, UNIFAC modificată - Lyngby și ASOG este prezentată în tabelul III.7.

Tabel III 7. Compararea datelor de echilibru lichid-vapori, călduri de amestecare și coeficienți de activitate la diluție infinită calculate cu ecuațiile UNIFAC; UNIFAC-MOD (DORTMUND); UNIFAC-MOD (LYNGBY) și ASOG. Sistemele alcani+alcani, aromatice, alcoolii, cetone și eteri [87]

Sistem alcani +	Date	UNIFAC $\delta Q$	Mod. UNIFAC Dortmund $\delta Q$	Mod. UNIFAC Lyngby $\delta Q$	ASOG $\delta Q$
<b>Echilibre lichid-vapori</b>					
Alcani	49	1,52	1,36	1,65	1,36
Aromatice	95	1,94	1,44	1,34	1,28
Alcoolii	106	5,54	3,42	5,32	5,59
Cetone	53	4,10	2,99	2,61	2,75
Eteri	24	6,01	2,00	5,97	8,19
<b>Călduri de amestecare</b>					
Alcani	382	76,7	83,1	76,7	90,2
Aromatice	150	50,9	6,5	44,0	16,2
Alcoolii	331	17,9	11,6	39,9	21,1
Cetone	126	31,5	9,0	37,3	44,4
Eteri	88	28,3	14,5	25,8	107,1
<b>Coeficienți de activitate la diluție infinită</b>					
Alcani	1077	21,5	6,1	7,4	24,9
Aromatice	159	15,6	5,5	27,4	16,1
Alcoolii	621	37,7	18,3	31,3	37,6
Cetone	313	19,4	12,8	15,2	20,2
Eteri	75	17,2	3,5	16,4	34,3

$$\delta Q = \left( 100 \right) \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_i^{alc} - Q_i^{asp}}{Q_i^{asp}} \right| \quad \text{unde } Q = y \text{ sau } H^E \text{ sau } \gamma_i^a$$

Din tabel, se observă că modificările ecuației UNIFAC îmbunătățesc numai valorile căldurii de amestecare

Ecuația UNIFAC a fost extinsă pentru calcularea coeficienților de activitate în soluții de electroliți de Sander și colaboratorii [77], la soluții de polimeri de Oishi și Prausnitz [78], la evaluarea tensiunii superficiale de Suarez [79] și pentru calcularea punctelor de inflamabilitate de către Wu și colaboratorii [80]

Alte variante UNIFAC sunt ale lui Fredenslund și Rasmussen [81], a lui Fredenslund [82] în 1989 și a lui Gmehling [83].

### III.5.2.2.3. Modelul DISQUAC al lui Kehiaian și Sandler

Modelul folosit de Kehiaian și colaboratorii [84-88] se numește DISQUAC (dispersive quasichemical activity coefficients) și este o versiune extinsă a teoriei quasichimice a pseudorețelei a lui Guggenheim - Barker exprimată în raport cu interacțiile suprafețelor grupurilor.

În acest model energia liberă de exces Gibbs,  $G^E$ , se consideră constituită din trei contribuții:

$$G^E = G^{E,C} + G_{\text{int}}^{E,disp} + G_{\text{int}}^{E,quac} \quad [\text{III.139}]$$

și în care  $G^{E,C}$  este un termen combinatorial de tip Flory-Huggins,  $G_{\text{int}}^{E,disp}$  este o contribuție interacțională de dispersie iar  $G_{\text{int}}^{E,quac}$  este un termen interacțional quasichimic.

$$\text{În mod similar: } H^E = H_{\text{int}}^{E,disp} + H_{\text{int}}^{E,quac} \quad [\text{III.140}]$$

Termenul dispersiv, pentru un sistem binar, este dat de ecuația:

$$G_{\text{int}}^{E,disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{disp} \quad [\text{III.141}]$$

$$\text{și } H_{\text{int}}^{E,disp} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{disp} \quad [\text{III.142}]$$

$$\text{unde: } g_{12}^{disp} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (a_{s_1} - a_{s_2})(a_{t_1} - a_{t_2}) g_{st}^{disp} \quad [\text{III.143}]$$

$$\text{și } h_{12}^{disp} = \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (a_{s_1} - a_{s_2})(a_{t_1} - a_{t_2}) h_{st}^{disp} \quad [\text{III.144}]$$

unde  $g_{st}^{disp}$  și  $h_{st}^{disp}$  sunt parametri dispersivi de schimb ai contactelor  $s$  și  $t$ ,  $a$  este fracțiunea de suprafață moleculară de tip  $s$  în molecula de tip  $i$ ,  $q_i$  este aria totală a moleculei de tip  $i$  și  $\xi_i$  este fracțiunea de suprafață a componentului  $i$  din amestec

Contribuția quasichimică (identică cu cea a lui Guggenheim [89]) este:

$$G_{\text{mi}}^{E, \text{quac}} = x_1 z q_1 \sum_s a_s \ln \left( \frac{x_s a_{s_1}}{x_{s_1} a_s} \right) + x_2 z q_2 \sum_s a_s \ln \left( \frac{x_s a_{s_2}}{x_{s_2} a_s} \right) \quad [\text{III.145}]$$

$$\text{și } H_{\text{mi}}^{E, \text{quac}} = \frac{1}{2} (q_1 x_1 + q_2 x_2) \sum_s \sum_t \left[ x_s x_t - (\xi_1 x_{s_1} x_{t_1} + \xi_2 x_{s_2} x_{t_2}) \eta_{st} h_{st}^{\text{quac}} \right] \quad [\text{III.146}]$$

Contribuțiile dispersive se obțin din ecuațiile de mai sus făcând  $z \rightarrow x$   
În ecuația [III.146]

$$\eta_{st} = \exp \left( - \frac{g_{st}^{\text{quac}}}{zRT'} \right) \quad [\text{III.147}]$$

$g_{st}^{\text{quac}}$  și  $h_{st}^{\text{quac}}$  sunt parametri de schimb quasichimici ai contactelor  $s$  și  $t$  iar  $z$  este numărul de coordinație al rețelei. Cantitățile  $x_s$  și  $x_t$  se obțin prin rezolvarea sistemului de  $\lambda$  ecuații -  $\lambda$  fiind numărul de suprafețe de contact.

$$a_s = x_s \left( x_s + \sum_t x_t \eta_{st} \right) \quad [\text{III.148}]$$

$x_s$  și  $x_t$  sunt soluțiile sistemului de ecuații [III.148] pentru componentul pur  $i$ .

Dependența de temperatură a parametrului dispersiv quasichimic,  $g_{st}$ , se exprimă printr-o ecuație de forma:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT'} = C_{st,1} + C_{st,2} \left[ \left( \frac{T^0}{T} \right) - 1 \right] \quad [\text{III.149}]$$

$$\frac{h_{st}}{RT'} = C_{st,2} \left( \frac{T^0}{T} \right) \quad [\text{III.150}]$$

în care parametrii  $C_{st,1}$  și  $C_{st,2}$  sunt corelați pentru serii omologe. Dacă grupurile  $s$  și  $t$  sunt nepolare, contactul  $(s,t)$  este caracterizat numai de coeficienți dispersivi. Dacă un grup este polar se folosesc și coeficienții dispersivi și cei quasichimici. Forma diagramelor  $G^E$  și  $H^E$  depinde de raportul termenilor dispersivi și quasichimic.

Scopul elaborării modelului DISQUAC a fost nu să dea un model universal de lucru, ci să permită o analiză critică și o interpretare a echilibrelor de fază lichid-vapori și a  $H^E$  pentru amestecurile unei serii omologe.

Alte metode care folosesc contribuții de grup sunt: metoda SIGMA propusă de Vera și Vidal [90], modelul propus de Abusleme și Vera [91-92], modelul lui Koukios și colaboratorii [93] sau al lui Eckart și colaboratorii [94]. Ele reprezintă diferite modificații ale teoriei quasichimice de rețea.

Oricum, domeniul lor de aplicabilitate este restrâns, comparativ cu al ecuațiilor ASOG sau UNIFAC.

În toate aceste teorii, moleculele au fost împărțite după grupările funcționale.

Dacă inițial această metodă se aplica cunoscând structura moleculelor, Wu și Sandler [95] au stabilit o rețetă de definire a grupelor funcționale pe baza mecanicii cuantice adică pe baza calculelor de orbitale moleculare pentru molecule singulare.

Această nouă rețetă de alegere a grupelor funcționale a condus la îmbunătățirea prezicerii ecuației UNIFAC [96].

### III.5.3. Ecuații de corelare a coeficienților de activitate

#### III.5.3.1. Generalități

În literatura de specialitate există foarte multe ecuații de corelare a coeficienților de activitate cu compoziția și temperatura; mai puține cu presiunea. Unele ecuații au mai mult sau mai puțin o fundamentare teoretică, altele sunt pur empirice, dar sunt stabilite cu intuiție. În mod normal, variabila de compoziție este fracția molară,  $x_i$ , dar se poate folosi și fracția de volum,  $\Phi_i$ , sau fracția ariei suprafeței când moleculele diferă din punct de vedere dimensional sau ca natură chimică.

În prezent există aproximativ 6 tipuri diferite de ecuații pentru corelarea coeficienților de activitate cu concentrația.

Un studiu statistic a 5 din aceste ecuații de corelare este făcut în DECHEMA VAPOUR-LIQUID DATA COLLECTION (1979). Tabelul III.8 prezintă corelarea a 15 sisteme cu aceste 5 ecuații de corelare.

Din această analiză statistică a abaterilor s-a concluzionat că ecuația Wilson este pe departe cea mai bună ecuație de corelare în timp ce UNIQUAC și van Laar sunt cele mai slabe.

Din punct de vedere teoretic, coeficienții de activitate sunt derivați din energia de exces Gibbs,  $G^E$ ; din punct de vedere practic, procesul este invers, adică  $G^E$  se calculează din valorile coeficienților de activitate obținute experimental.

Astfel, în cazul unui sistem binar, ecuația [III.76] devine:

$$G^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad [\text{III.151}]$$

din care

$$RT \ln \gamma_1 = G^E + (1 - x_1) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)$$

$$RT \ln \gamma_2 = G^E - x_1 \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right) \quad [\text{III.152}]$$

în care  $G^E$  este considerat ca funcție de fracția molară sau fracția de volum:

$$G^E = x_1 x_2 f(x_1) \text{ sau } G^E = \Phi_1 \Phi_2 f(\Phi_1) \quad [\text{III.153}]$$

În tabelul III.9 sunt date ecuațiile  $G^E/RT = f(x_i \text{ sau } \Phi_i)$  pentru principalele ecuații de corelare considerate în acest capitol pentru sisteme binare.

În tabelul III.10 sunt date ecuațiile coeficienților de activitate în sisteme binare pentru aceleași tipuri de ecuații de corelare.

Unele ecuații au fost deduse din considerații teoretice, altele sunt pur empirice. Dar toate au o bază statistică așa cum a precizat Mollerup [97]. În plus, toate funcțiile  $G^E$  trebuie să tindă la zero pentru substanțele pure.

Ecuația [III.153] se poate scrie și în forma adimensională:

$$g^E = \frac{G^E}{RTx_1x_2} \quad [\text{III.154}]$$

Această nouă funcție variază continuu de la valoarea  $g^E(0) = \ln \gamma_1^\infty \Big|_{x_1=0}$

la valoarea  $g^E(1) = \ln \gamma_2^\infty \Big|_{x_1=1}$ .

Valorile corespunzătoare coeficienților de activitate devin:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( g^E + x_1 \frac{dg^E}{dx_1} \right)$$

$$\text{și } \ln \gamma_2 = x_1^2 \left( g^E - x_2 \frac{dg^E}{dx_1} \right) \quad [\text{III.155}]$$

în care derivatele sunt evaluate la  $T$  și  $P$  constante.

Cea mai simplă formă de reprezentare a lui  $g^E$  ca funcție de compoziție, este o dezvoltare polinomială. Se poate alege oricare din dezvoltările polinomiale:

$$g^E = A_0 + A_1x_1 + A_2x_1^2 + A_3x_1^3 \quad [\text{III.156}]$$

$$g^E = B_0 + B_1x_2 + B_2x_2^2 + B_3x_2^3 \quad [\text{III.157}]$$

$$\text{Redlich-Kister: } g^E = A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + A_3(x_1 - x_2)^3 \quad [\text{III.158}]$$

$$\text{Margules: } g^E = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (B_{21}x_1 + B_{12}x_2)x_1x_2 + \dots \quad [\text{III.159}]$$



Tabel III.8. Valori ale parametrilor ecuațiilor de corelare a coeficienților de activitate cu compoziția

Compoziții					Wilson		NRTL		
	$T$	$P$	$\gamma_1^x$	$\gamma_2^x$	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$
1 hexan-toluen	30		1,27	1,34	-78.07	236.02	171.21	-13,78	0,3001
acetonitril-apă		300	8,22	14,39	142.91	1961.72	1301.23	1000.06	0,5352
acetonitril-apă		760	32,50	6,06	1391.93	1356.93	1259.00	2085.68	0,5960
apă-diacetonă alcool		100	3,14	11,23	1684.67	-3.88	1214.83	691.22	0,6205
apă-piridină		760	2,20	29,19	1020.97	1486.51	2273.97	10,91	0,4855
octan-etilbenzen		760	1,28	1,09	532.50	-211,19	-512.93	817.96	0,3382
octan-butironitril	90		2,78	4,10	-157.95	1299.67	914.60	137.07	0,2982
heptan-piridină	67.8		7,94	3,58	747.06	717.91	85.43	1200,21	0,2886
heptan-dimetilformamidă	5,0		28,71	37,36	1188.98	2426.56	1302.97	737.97	0,0693
izopren-acetonitril		760	4,86	8,14	163.51	1226.52	929.99	695.80	0,6034
hexan-octan		149.2	0,68	0,82	-464.70	301.61	901.90	-348,10	1,8262
perfluorohexan-hexan	35		15,71	8,18	1133.06	1051,54	764.85	1237.73	0,4269
hexan-heptan		92,3	0,93	1,43	-514.84	1244,18	1224,51	-723,33	0,3160
etanol-apă	10		3,36	2,89	-189.77	959.16	223,43	488,82	0,2978
etanol-apă	70		7,24	2,62	471.04	883,75	-121,27	1337,86	0,2974

Tabel III.8. Valori ale parametrilor ecuațiilor de corelare a coeficienților de activitate cu compoziția (continuare)

Compoziții	UNIQUAC		Margules		van Laar	
	$\Delta u_{12}$	$\Delta u_{21}$	$A_{12}$	$A_{21}$	$A_{12}$	$A_{21}$
1 hexan-toluen	235.06	-175.58	0.2378	0.2604	0.2377	0.2613
acetonitril-apă	1088.43	-124.55	2.0094	2.3275	1.9868	2.3643
acetonitril-apă	-1.76	852.83	2.5858	1.6373	2.9128	1.5513
apă-diacetonă alcool	-364.57	1245.78	1.1210	2.2439	1.2119	2.3600
apă-piridină	-448.24	434.50	-0.1893	2.6832	0.7014	3.1029
octan-etilbenzen	-322.41	423.29	0.2072	0.0728	0.2499	0.0917
octan-butironitril	758.50	-289.27	1.0224	1.4104	1.0526	1.4399
heptan-piridină	385.03	-28.85	1.7562	1.1417	1.9010	1.1691
heptan-dimetilformamidă	714.48	38.71	3.3358	3.5318	3.3363	3.5321
izopren-acetonitril	771.15	-76.82	1.4987	1.7361	1.4973	1.7588
hexan-octan	688.45	-503.33	-0.2503	-0.8665	-0.4106	-0.9466
perfluorohexan-hexan	293.04	9.12	2.5122	1.8896	2.5666	1.8980
hexan-heptan	668.92	-420.24	-0.1619	0.1246	-0.1587	-0.0102
etanol-apă	580.53	-242.22	1.2103	1.0529	1.2132	1.0596
etanol-apă	-30.19	337.00	1.6346	0.8563	1.7966	0.9238

Tabel III.9. Energii de exces Gibbs în sisteme binare

Ecuatia	$G / RT$
Simetrică	$Ax_1x_2$
Margules	$x_1x_2(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)$
van Laar	$1/(1/A_{12}x_1 + 1/A_{21}x_2)$
Wilson	$-x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(A_{21}x_1 + x_2)$
T-K-Wilson	$x_1 \ln \frac{x_1 + V_2x_2/V_1}{x_1 + A_{12}x_2} + x_2 \ln \frac{V_1x_1/V_2 + x_2}{A_{21}x_1 + x_2}$
NRTL	$x_1x_2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2} \right]$
UNIQUAC	$x_1 \left[ \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{q_1z}{2} \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}) \right] + x_2 \left[ \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{q_2z}{2} \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} - q_2 \ln(\theta_1\tau_{12} + \theta_2) \right]$
Scatchard-Hildebrand	$\frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT \left( \frac{1}{V_1x_1} + \frac{1}{V_2x_2} \right)}$

Tabel III.10. Ecuațiile coeficienților de activitate în sisteme binare

Ecuația	Parametri	$\ln \gamma_1$ și $\gamma_2$
Simetrică	$A$	$Ax_2^2, Ax_1^2$
Scatchard-Hildebrand	$\delta_1, \delta_2$ $\phi_1 = \frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2}$	$\frac{V_1}{RT} (1 - \phi_1)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$ $\frac{V_2}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$
Margules	$A_{12}$ $A_{21}$	$[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2$ $[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2$
van Laar	$A_{12}$ $A_{21}$	$A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$ $A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$
Wilson	$\lambda_{12}$ $\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$-\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right)$ $-\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right)$ $\Lambda_{12} = \frac{V_2^I}{V_1^I} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right) \quad \Lambda_{21} = \frac{V_1^I}{V_2^I} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$
unde: $V_i^I$ este volumul molar al componentului lichid pur, $i$		
T-K-Wilson (Tsuboka-Katayama-Wilson)	$a_{12} - a_{11} = \lambda_{12}$ $a_{21} - a_{22} = \lambda_{21}$	$\ln \frac{x_1 + V_2 x_2 / V_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + (\beta - \beta_v) x_2$ $\ln \frac{V_1 x_1 / V_2 + x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} - (\beta - \beta_v) x_1$ $\beta_v = \frac{V_2 / V_1}{x_1 + V_2 x_2 / V_1} - \frac{V_1 / V_2}{V_1 x_1 / V_2 + x_2} \quad \beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}$
NRTL	$g_{12} - g_{22}$ $g_{21} - g_{11}$ $\alpha_{12}$	$x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right]$ $x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$

Tabel III. 10. Ecuațiile coeficienților de activitate în sisteme binare (continuare)

$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$ $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$ <p>cu <math>g_{ij}</math> parametri de interacție între <math>i</math> și <math>j</math> <math>g_{ii} = g_{ii}</math>  <math>\alpha_{ij}</math> parametru de dezordine: <math>\alpha_{ij} = \alpha_{ji}</math></p>		
UNIQUAC	$u_{12} - u_{22}$ $u_{21} - u_{11}$	$\ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$ $\ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$
$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$ $\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right)$ $\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_2 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$ $\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right)$ $\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10$ <p><math>q_i</math> parametrul de arie al componentului <math>i</math>  <math>r_i</math> parametrul de volum al componentului <math>i</math>  <math>u_{ij}</math> parametrul de interacție între <math>i</math> și <math>j</math>, <math>u_{ii} = u_{ii}</math>  <math>z</math> număr de coordinație</p> <p><math>\gamma_i^C</math> contribuție combinatorică a coeficientului de activitate  <math>\gamma_i^R</math> contribuție reziduală a coeficientului de activitate</p> $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ fracția de arie a componentului } i$ $\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ fracția de volum a componentului } i$ $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$		

Primele două ecuații reprezintă dezvoltări în serie ale funcției  $g^E$  în jurul punctului  $x_1 = 0$  respectiv  $x_1 = 1$ , ecuația [III.158] este o dezvoltare în serie a funcției  $g^E$  în raport cu  $x_1$  sau  $x_2$  în jurul punctului  $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$  iar ecuația [III.159] reprezintă de fapt o combinație liniară în raport cu fracția molară ponderată a ecuațiilor [III.156] și [III.157].

În cazul în care  $g^E = A_0$  sau  $B_0$ , coeficienții de activitate devin:  $\ln \gamma_1 = A_0 x_2^2$  și  $\ln \gamma_2 = A_0 x_1^2$  în care  $A_0 = \ln \gamma_1^* = \ln \gamma_2^*$ .

Astfel de ecuații descriu comportarea sistemelor binare ideale sau cu comportare foarte aproape de idealitate.

Oricum, pentru a putea obține, prin calcul, din ecuațiile de corelare, coeficienți de activitate cu o precizie cel puțin egală cu a măsurătorilor experimentale, trebuie folosite ecuații mai complexe.

Spre exemplu, tratarea ecuațiilor bazate pe conceptul de concentrație locală a fost făcută de Hala [98]. În toate aceste ecuații, parametrii se obțin prin metoda celor mai mici pătrate folosind condiții restrictive pentru funcția obiectiv. Sau se folosesc diferite alte metode ale mecanicii statistice descrise în detaliu de Hirata [99] și Prausnitz [100] și în colecțiile LLE și VLE Dechema (1979).

### III.5.3.2. Ecuația Margules și ecuații derivate din aceasta

Ecuația Margules a fost stabilită de acesta în anul 1895, înaintea introducerii noțiunilor de activitate și coeficient de activitate.

Ea are forma ecuației [III.159] și prelucrată conduce la următoarele valori ale coeficienților de activitate pentru sisteme binare:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= A_1 x_2^2 + B_1 x_2^3 + \dots \\ \ln \gamma_2 &= A_2 x_1^2 + B_2 x_1^3 + \dots\end{aligned}\quad [\text{III.160}]$$

De obicei, ecuația este folosită în forma trunchiată rearanjată de Carlson și Colburn [101] pentru sisteme binare

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= [1 - 2(B - 1)x_1]x_1^2 \\ \ln \gamma_2 &= [B - 2(1 - B)x_2]x_2^2\end{aligned}\quad [\text{III.161}]$$

în care parametrii  $A$  și  $B$  sunt calculați din coeficienții de activitate la diluție înfînă obținând prin relațiile

$$A = \ln \gamma_1 \text{ și } B = \ln \gamma_2 \quad [\text{III.162}]$$

Energia Gibbs adimensională  $g^E$  devine

$$g^E = \frac{G^E}{RTx_1x_2} = Ax_2 + Bx_1 \quad [\text{III.163}]$$

și relevă o dependență liniară a lui  $g^E$  în funcție de compoziție, așa cum se întâmplă în sistemele ideale.

Mai mult, dacă parametrii ecuației [III.163] sunt egali, se obține ecuația Porter de forma:

$$g^E = A \quad [\text{III.164}]$$

aplicabilă sistemelor binare simetrice.

În cazul în care  $g^E$  nu variază liniar cu compoziția, se introduce și un al treilea parametru în ecuația Margules

$$g^E = Ax_2 + Bx_1 + Cx_1x_2 \quad [\text{III.165}]$$

iar în cazul în care se înregistrează o schimbare de semn a curburii variației  $g^E$  cu compoziția (ca în sistemul cloroform-etanol) se alege o ecuație Margules cu patru parametri.

Parametrii  $A$  și  $B$  din ecuațiile [III.161] se pot calcula dintr-un singur set de coeficienți de activitate determinați experimental cu ajutorul ecuațiilor

$$A = \frac{x_2 - x_1}{x_2^2} \ln \gamma_1 + \frac{2 \ln \gamma_2}{x_1}$$

$$\text{și } B = \frac{x_1 - x_2}{x_1^2} \ln \gamma_2 + \frac{2 \ln \gamma_1}{x_2} \quad [\text{III.166}]$$

În figurile III.14-III.16, se prezintă modul cum ecuația Margules corelează coeficienții de activitate, în cazul unor sisteme cu abateri mari de la idealitate.

În cazul în care sunt disponibile mai multe date experimentale, se folosește forma liniarizată:

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{\ln \gamma_1}{1 - x_1} + \frac{\ln \gamma_2}{x_1} \right) = A + (B - A)x_1 \quad [\text{III.167}]$$

în care parametrii  $A$  și  $B$  se obțin prin regresie liniară.

O expresie similară ecuației [III.165] este ecuația Redlich-Kister [102], care scrisă în raport cu energia Gibbs adimensională este:

$$G^E/RTx_1x_2 = \left[ B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad [\text{III.168}]$$

din care se obțin următoarele ecuații cu trei parametri pentru coeficienții de activitate:

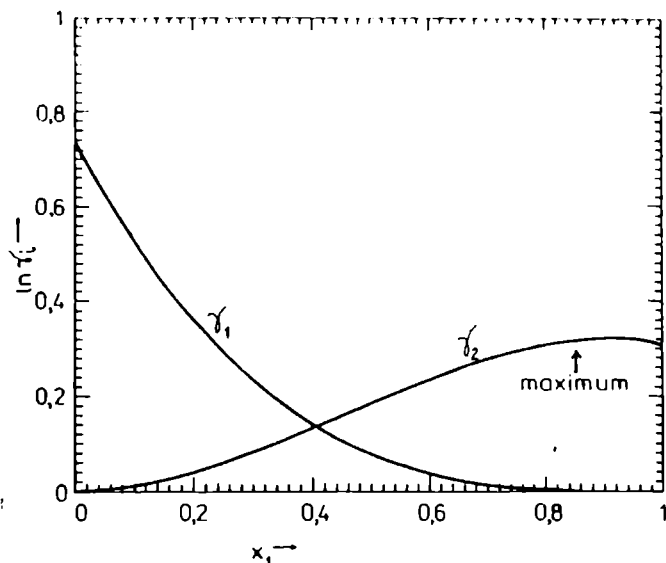


Fig. III.15. Coeficienți de activitate corelați cu ecuația Margules pentru sistemul hexilenglicol - etilbenzen folosind parametrii A și B pozitivi:  $A = 0,7358$  și  $B = 0,3105$

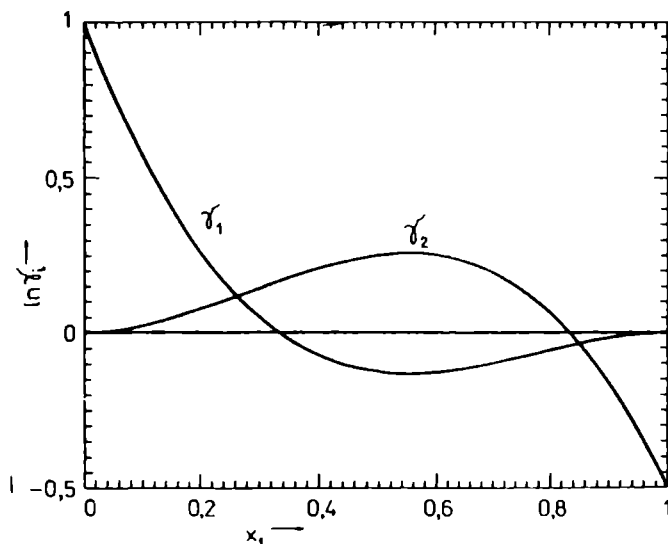


Fig. III.16. Coeficienți de activitate Margules cu maxim și minim, cu parametrii  $A = 1$ ,  $B = -0,5$



$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[ B + C(3x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[ B + C(x_1 - 3x_2) + D(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) \right]\end{aligned}\quad [\text{III.169}]$$

Parametrii  $A$ ,  $B$ ,  $C$  se obțin din trei date experimentale diferite, folosindu-se ecuația:

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = B(x_2 - x_1) + C(6x_1x_2 - 1) + D(x_2 - x_1)(1 - 8x_1x_2) \quad [\text{III.170}]$$

O altă ecuație din aceeași familie este ecuația Scatchard-Hamer [103] care folosește fracțiile de volum ca o măsură a compoziției.

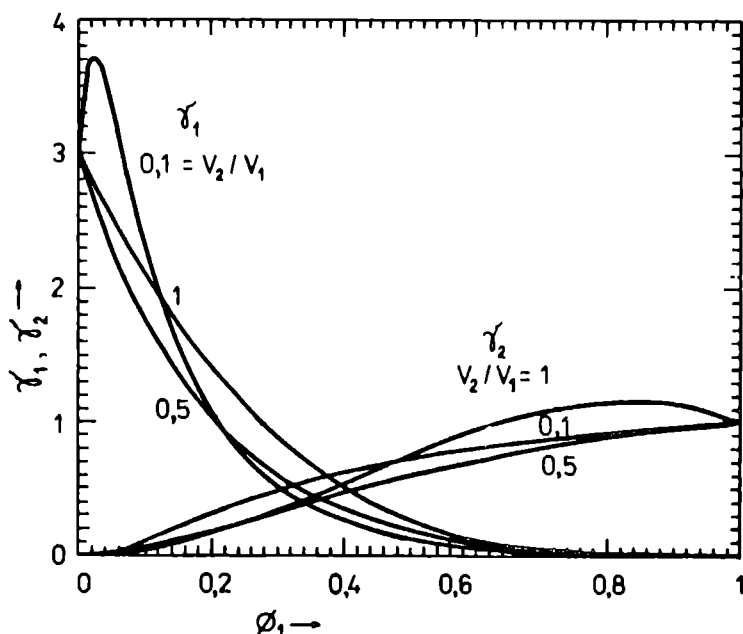


Fig. III.17. Coeficienți de activitate calculați cu ecuația Scatchard-Hamer cu parametrii  $A = 3$  și  $B = 1$

Energia liberă Gibbs exprimată în raport cu fracțiile volumetrice se scrie în forma:

$$G^E/RT = \Phi_1\Phi_2(a + b\Phi_1 + c\Phi_2) \quad [\text{III.171}]$$

din care coeficienții de activitate sunt:

$$\ln \gamma_1 = \left[ A + 2 \left( \frac{BV_1}{V_2} - A \right) \Phi_1 \right] \Phi_2^2$$

$$\ln \gamma_1 = B + 2 \frac{A}{I_1} - B \left( \Phi_1 + \Phi_2 \right) \quad [\text{III.172}]$$

Acest tip de ecuație ține seama de diferența importantă între dimensiunile moleculelor

În cazul în care  $I_2/I_1 = 1$  ecuația devine identică cu ecuația Margules

Aceste dezvoltări polinomiale au câteva avantaje nete și anume: parametrii de corelare,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  se evaluează foarte ușor; unul sau amândoi parametrii pot fi negativi spre deosebire, spre exemplu, de ecuația van Laar pentru care parametrii trebuie să aibă același semn (sau amândoi pozitivi, sau amândoi negativi) și, în fine, se pot reprezenta sistemele care prezintă valori extreme (maxime sau minime) ale coeficienților de activitate. Spre exemplu, ecuația Margules prezice o valoare extremă la o valoare a compoziției dată de ecuația:

$$x_1 = \frac{1 - 2A/B}{3(1 - A/B)} \quad [\text{III.173}]$$

care este reprezentată grafic în figura III.17.

### III.5.3.3. Ecuația van Laar

Ecuația van Laar [104] a fost dedusă din ecuația de stare van der Waals. Dar, deoarece calcularea coeficienților de activitate folosind parametrii van der Waals este complet neadecvată, ecuația s-a considerat până la urmă o ecuație pur empirică. Ea poate fi considerată ca o dezvoltare în serie, în raport cu fracția molară, a funcției reciproce a lui  $G^E$ , adică:

$$\frac{1}{G^E} = \frac{Ax_1 + Bx_2}{AB} - \left( \frac{Cx_1 + Dx_2}{CD} \right) x_1 x_2 + \dots \quad [\text{III.174}]$$

în care parametrii  $A$  și  $B$  au exact aceeași semnificație ca în ecuația Margules. În cazul în care se folosește ecuația trunchiată cu doi parametri, ecuațiile pentru coeficienți de activitate sunt:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A \left[ \frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \\ \ln \gamma_2 &= B \left[ \frac{Ax_1}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \end{aligned} \quad [\text{III.175}]$$

Parametrii  $A$  și  $B$  pot fi calculați dintr-un singur set de coeficienți de activitate experimentali

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

$$B = \ln \gamma_2' = \ln \gamma_2 \left[ 1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right]^2 \quad [\text{III.176}]$$

În anul 1958, Black [105] a elaborat o formă liniară a ecuației van Laar:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A} - \sqrt{\frac{A}{B}} \sqrt{\ln \gamma_2} \quad [\text{III.177}]$$

Ecuația van Laar nu poate reprezenta valorile extreme ale coeficienților de activitate și, în plus, amândoi parametrii  $A$  și  $B$  trebuie să aibă același semn, dacă datele se referă la întregul interval de concentrație. Oricum, este superioară ecuației Margules pentru câteva sisteme extrem de neideale ca alcoolii-amestecuri de hidrocarburi.

Null [106] încearcă să înlăture acest neajuns al ecuației van Laar, folosind valorile absolute ale parametrilor de corelare. Ecuația lui Null scrisă în raport cu energia Gibbs este:

$$\frac{RT}{G^E} = \frac{\left[ \frac{|B|}{ABx_1} + \frac{|A|}{ABx_2} \right]^2}{\frac{1}{Ax_1} + \frac{1}{Bx_2}} \quad [\text{III.178}]$$

În consecință, când parametrii  $A$  și  $B$  sunt de semn opus ecuațiile coeficienților de activitate se scriu prin valori absolute:

$$\ln \gamma_1 = A(1-Z)^2 \left[ 1 + 2Z \left( \frac{AB}{|AB|} - 1 \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = BZ^2 \left[ 1 + 2(1-Z) \left( \frac{AB}{|AB|} - 1 \right) \right] \quad [\text{III.179}]$$

în care:

$$Z = \frac{|A|x_1}{|A|x_1 + |B|x_2} \quad [\text{III.180}]$$

Compararea ecuației Null cu ecuația Margules este ilustrată în figurile III 18 și III.19.

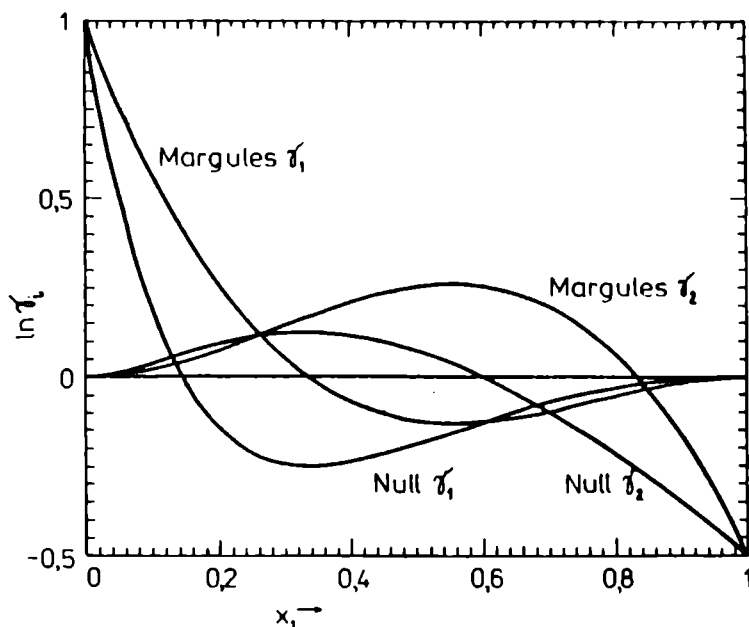


Fig. III.18. Ecuațiile Null și Margules pentru  $A = 1$  și  $B = -0,5$

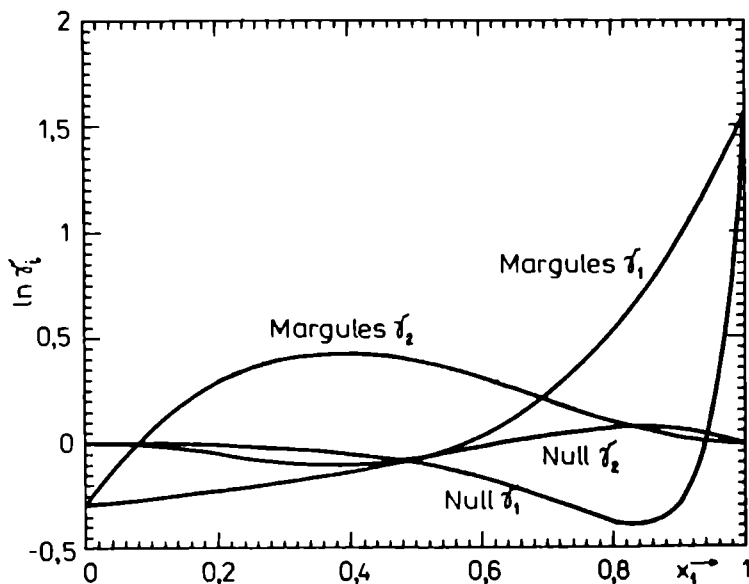


Fig. III.19. Ecuațiile Null și Margules pentru sistemul apă - 3 hidroxi - 2 butanonă  
cu  $A = -0,2977$  și  $B = 1,5637$

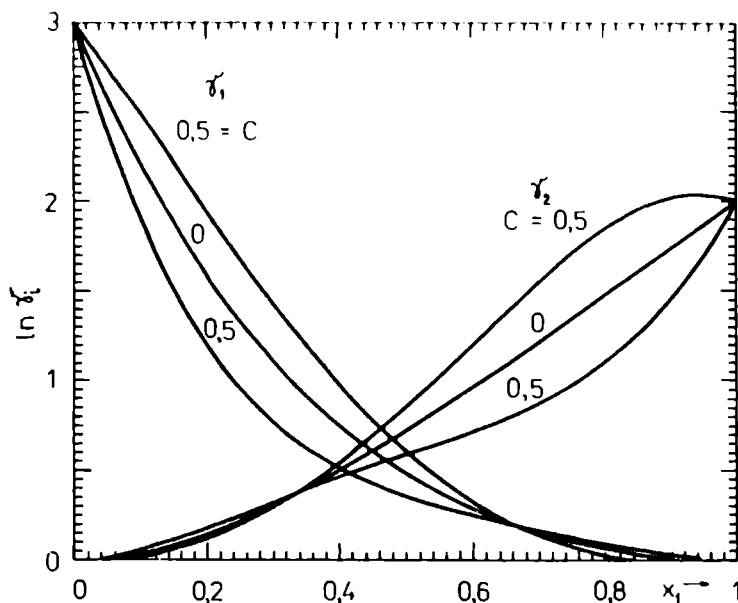


Fig. III.20. Efectul celui de-al treilea parametru,  $C$ , în extinderea ecuației van Laar

În figura III.19 este reprezentat sistemul apă - 3 hidroxi 2 - butanonă cu parametrii  $A = -0,2997$  și  $B = 1,5637$  luați din DECHEMA VLE Collection I/1, 401 și considerați cei mai buni parametri pentru acest sistem. Aceleași valori ale parametrilor s-au obținut folosind și coeficienți de activitate la diluție infinită.

Reprezentarea din figura III.19 făcută folosind ecuațiile [III.180], comparativ cu reprezentarea folosind ecuația Margules, conduce la concluzia că modificarea Null nu poate fi folosită în acest caz: chiar reprezentarea din figura III.18 cu  $A = 1$  și  $B = -0,5$  conduce la o discordanță evidentă între cele două ecuații.

Pentru îmbunătățirea ecuației s-a introdus și un al treilea parametru. Black [105] adaugă un termen în ecuația energiei Gibbs:

$$G^E/RT = 1/(1 - Ax_1 - Bx_2) + Cx_1x_2(x_1 - x_2)^2 \quad [\text{III.181}]$$

Parametrii  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sunt corelați cu coeficienții de activitate la diluție infinită prin relațiile

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A + C \\ \ln \gamma_2 &= B + C \end{aligned} \quad [\text{III.182}]$$

Efectul introducerii parametrului  $C$  este indicat în figura III.20

Parametrii  $A$ ,  $B$  și  $C$  variază cu temperatura. Variația cu temperatura este specifică fiecărui sistem în parte. În anumite sisteme, toți parametrii pot crește cu temperatura; în altele,  $A$  crește cu temperatura în timp ce  $B$  sau  $C$  descresc cu aceasta.

Există încă multe ecuații empirice alternative ale ecuațiilor Margules sau van Laar. Toate încearcă să reprezinte cât mai bine datele sistemelor binare utilizând cât mai puțini parametri empirici posibili. "Flexibilitatea" ecuației se pare că este reflectată de funcția rațională (raport de polinoame) introdusă de Van Ness și Abbott în 1982.

$$G^E = \frac{A_0 + \sum A_n (x_1 - x_2)^n}{1 + \sum B_m (x_1 - x_2)^m} \quad [\text{III.183}]$$

Ecuația de mai sus [III.181] poate fi considerată ca un caz special al dezvoltării în serie de tip Margules și van Laar, combinând diversele grade de putere de precizie a celor două ecuații.

Asfel, ecuația modificată Margules elaborată de Abbott și Van Ness în 1975 [107]:

$$G^E = Ax_1 + Bx_2 - \frac{\alpha \beta x_1 x_2}{\alpha x_1 + \beta x_2 + \eta x_1 x_2} \quad [\text{III.184}]$$

este un succes în reprezentarea energiei Gibbs a binarelor puternic neideale conținând o substanță asociată (de exemplu, sistemul etanol-heptan).

#### III.5.3.4. Ecuația Wilson

În elaborarea ecuației sale, Wilson [108] a plecat de la ipoteza că interacția între molecule depinde de *concentrațiile locale* exprimate de el în raport cu volumele. Ce sunt aceste concentrații locale?

Chimia fizică precizează că proprietățile coligative și forțele intermoleculare obișnuite nu depind de masa moleculelor; prin urmare, fracția de greutate nu poate fi considerată o variabilă de compoziție. În schimb, pentru amestecuri lichide de neelectroliți se pot folosi ca variabile de compoziție fracțiile molare, fracțiile de volum și, așa cum s-a văzut în metoda contribuțiilor de grup, fracția ariei suprafeței de contact (variabile *macro*).

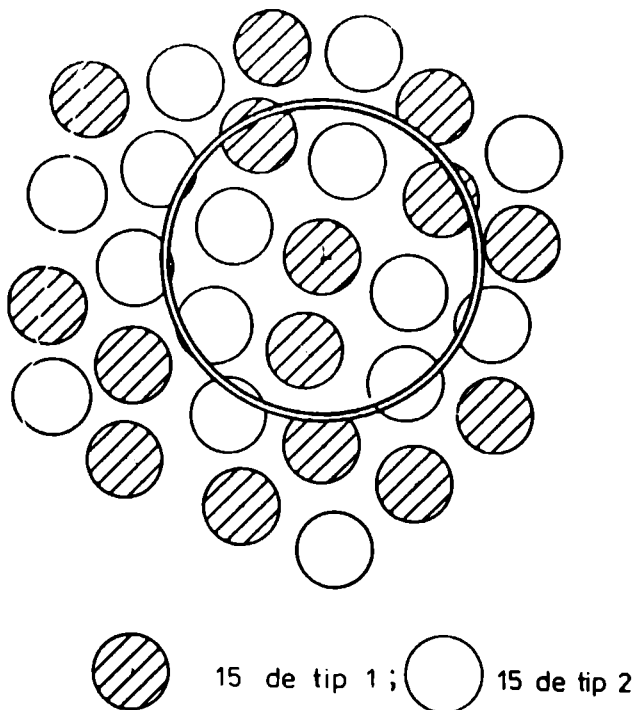


Fig. III.21. Compoziții locale și conceptul de fracții molare locale.

Fracția molară este  $x_1 = x_2 = 1/2$ ; fracțiile molare locale sunt definite ca:

$$\frac{\text{numarul de molecule de tip 2 in jurul lui 1}}{\text{numarul total de molecule in jurul lui 1}} \text{ condiționate de } x_{11} + x_{21} = 1 \text{ și } x_{21} + x_{22} = 1.$$

În exemplul din figură:  $x_{11} = 3/8$  și  $x_{21} = 5/8$

În amestecuri de lichide obișnuite, forțele intermoleculare sunt forțe de mică distanță, extinse asupra câtorva diametre moleculare și din acest motiv este mult mai convenabil să se folosească o variabilă de compoziție *micro*, care să oglindească compoziția unei cantități de 20 - 30 de molecule, în locul utilizării unei variabile *macro* de compoziție.

Aceste microcompoziții se numesc compoziții *locale* și se corelează prin ecuații bine stabilite cu compozițiile *macro*; practic, ele se măsoară foarte greu, necesitând condiții și aparatură specială.

Figura III. 21 indică o porțiune dintr-un amestec binar de molecule diferite. Pentru un astfel de sistem fracțiile molare locale se definesc ca:

$$x_{21} = \frac{\text{numarul de molecule de tip 2 care inconjoara o molecula centrala}}{\text{numarul total de molecule care inconjoara molecula centrala}} \quad [\text{III.185}]$$

și

$$x_{11} = \frac{\text{numarul de molecule de tip 1 care inconjoara o molecula centrala}}{\text{numarul total de molecule din jurul moleculei de tip 1}} \quad [\text{III.186}]$$

Legea conservării cere ca:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad [\text{III.187}]$$

În cazul în care molecula de tip 2 este considerată centrală

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad [\text{III.188}]$$

În mod similar, se pot exprima și fracțiile locale de volum:

$$\xi_{21} = \frac{x_{21}V_2}{x_{21}V_2 + x_{11}V_1} \quad [\text{III.189}]$$

Odată definite compozițiile locale, se pune problema calculării coeficienților de activitate, în funcție de acestea. Metoda Wilson [108] folosește ecuația Flory-Huggins a amestecurilor atermică și, fără o justificare, acesta înlocuiește fracțiile de volum folosite de Flory și Huggins prin fracții locale de volum; în același timp, corelează compozițiile globale (macro) cu compozițiile locale prin factori de tip Boltzman.

După Wilson, compozițiile locale sunt corelate cu fracțiile molare prin ecuațiile:

$$\begin{aligned} \frac{x_{11}}{x_{21}} &= \frac{x_1 \exp(-u_{11}/RT)}{x_2 \exp(-u_{21}/RT)} \\ \frac{x_{12}}{x_{22}} &= \frac{x_1 \exp(-u_{12}/RT)}{x_2 \exp(-u_{22}/RT)} \end{aligned} \quad [\text{III.190}]$$

$u_{ij}$  fiind parametrul energetic molar ce caracterizează interacția între moleculele  $i$  și  $j$ .

Fracțiile de volum din ecuația [III.189] devin, prin utilizarea ecuațiilor [III.190]

$$\xi_{21} = \frac{x_{11}V_1}{x_{11}V_1 + x_{21}V_2} = \frac{1}{1 + \frac{x_2V_2}{x_1V_1} \exp[-(u_{21} - u_{11})/RT]} = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2}$$

și



$$\xi_2 = \frac{1}{1 + \frac{x_1 I'_1}{x_2 I'_2} \exp[-(u_{12} - u_{22})/RT]} = \frac{x_2}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \quad [\text{III.191}]$$

în care:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp[-(u_{21} - u_{11})/RT] = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right)$$

și

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp[-(u_{12} - u_{22})/RT] = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right) \quad [\text{III.192}]$$

în care  $\lambda_{12} = u_{21} - u_{11}$  și  $\lambda_{21} = u_{12} - u_{22}$  cu  $u_{12} = u_{21}$ .

O altă ipoteză introdusă de Wilson este că energia Gibbs depinde de  $\ln \xi_i$  în aceeași manieră în care valoarea lui  $G^{\text{id}}$  depinde de  $\ln x_i$ , așa că energia  $G^E$  se scrie:

$$G^E/RT = (G - G^{\text{id}})/RT = \sum x_i \ln(\xi_i/x_i) \quad [\text{III.193}]$$

în care dacă, pentru un sistem binar, se înlocuiesc valorile lui  $\xi_i$  din ecuațiile [III.191], se obține ecuația:

$$G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad [\text{III.194}]$$

și din aceasta se obțin coeficienții de activitate:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - \beta x_1 \quad [\text{III.195}]$$

$$\text{cu } \beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \quad [\text{III.196}]$$

Ecuația se poate extinde la sisteme multicomponente utilizând parametri de interacție binari și introduce, prin intermediul parametrului  $\lambda_{ij}$ , influența temperaturii asupra coeficientului de activitate. Generalizarea ecuației pentru un sistem cu  $i$  componenți este indicată în tabelul III.11.

O altă metodă pentru calcularea coeficienților de activitate, plecând de la conceptul de concentrație locală, este cea propusă de Renon și Prausnitz [109]. Aceștia folosesc un alt procedeu plecând de la expresia energiei de amestecare scrisă pentru un binar în forma:

$$U^E = x_1 x_{21}(u_{21} - u_{11}) + x_2 x_{12}(u_{12} - u_{22}) \quad [\text{III.197}]$$

Urmărind raționamentul lui Wilson, ei corelează fracțiile molare cu fracțiile molare locale prin expresii de forma:

$$\frac{x_{11}}{x_{11}} = \frac{v_1}{v_1} \exp\left(\frac{v_{12}}{C}\right)$$

și

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \exp\left(\frac{v_{12}}{C}\right) \quad [\text{III.198}]$$

în care  $v_u = (u_u - u_u)/RT$  și  $C$  este o constantă binară.

Energia Helmholtz este corelată cu energia de amestecare prin relația Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial F^E/T}{\partial(1/T)}\right)_P = U^E \quad [\text{III.199}]$$

Presupunând diferențele de parametri energetici  $u_u - u_u$  independente de temperatură, integrarea ecuației de mai sus, la volum constant, între  $1/T = 0$  și  $1/T$  conduce la

$$F^E/RT = -C[x_1 \ln(1 - Lx_2) + x_2 \ln(1 - Mx_1)] \quad [\text{III.200}]$$

în care:

$$L = 1 - \exp(-v_{21}/C) \text{ și } M = 1 - \exp(-v_{12}/C) \quad [\text{III.201}]$$

Pentru obținerea acestei expresii s-a folosit condiția suplimentară:

$$\text{când } 1/T \rightarrow 0, F^E \rightarrow 0 \quad [\text{III.202}]$$

Așa cum au arătat Hildebrand și Scott [110], pentru amestecuri lichide la presiune mică, se poate considera cu o bună aproximație că:

$$F_v^E = G_p^E \quad [\text{III.203}]$$

Prin urmare, ecuația [III.200] permite calculul coeficienților de activitate printr-o ecuație de tip Wilson, dar cu trei parametri. O analiză mai atentă a acestei ecuații, făcută de Maurer și Prausnitz [111], conduce la concluzia că al treilea parametru,  $C$ , este corelat cu numărul de coordinație. Când  $C = 1$ , numărul de coordinație este 2, valoare exactă pentru un sistem unidimensional, dar prea mică pentru un sistem tridimensional, pentru care numărul de coordinație este în domeniul 6 - 12

Tabel III.11. Ecuațiile coeficienților de activitate în sisteme multicomponente

	Parametrii	$\ln \gamma_i$
Scatchard-Hildebrand	$\delta_i$	$\frac{V_i}{RT} \left[ \delta_i - \sum_j \frac{x_j V_j \delta_j}{\sum_k x_k V_k} \right]^2$
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right) - \ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$	
NRTL	$\tau_{ij} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_i} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{i=1}^m G_{ji} x_i} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right)$
UNIQUAC	$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ $l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right]$ $z = 10$
T-K-Wilson	$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$	$- \ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$ $+ \ln \left( \sum_i v_i V_i / l_i \right) + \sum_k v_k \left( \frac{V_i V_k}{\sum_l V_l x_l V_l} \right)$

Tabel III.12 Ecuațiile Wilson și Tsuboka-Katayama-Wilson

Wilson:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{i1} + x_2 \Lambda_{i2} + x_3 \Lambda_{i3}) - \frac{x_1 \Lambda_{1i}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} - \frac{x_2 \Lambda_{2i}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} - \frac{x_3 \Lambda_{3i}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3}$$

$$\Lambda_{ii} = 1$$

T-K-Wilson:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{x_1 V_{i1} + x_2 V_{i2} + x_3 V_{i3}}{x_1 \Lambda_{i1} + x_2 \Lambda_{i2} + x_3 \Lambda_{i3}} + x_1 \left[ \frac{V_{1i}}{x_1 + x_2 V_{12} + x_3 V_{13}} - \frac{\Lambda_{1i}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} \right] +$$

$$+ x_2 \left[ \frac{V_{2i}}{x_1 V_{21} + x_2 + x_3 V_{23}} - \frac{\Lambda_{2i}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} \right] + x_3 \left[ \frac{V_{3i}}{x_1 V_{31} + x_2 V_{32} + x_3} - \frac{\Lambda_{3i}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \right]$$

$$V_{jk} = V_k / V_j$$

$$\Lambda_{ii} = 1$$

Există multe încercări de îmbunătățire a ecuației Wilson. Unele modifică parametrii, altele încearcă să găsească o bază teoretică ceva mai riguroasă. Mollerup [101] dezvoltă o ecuație de tip van der Waals pe baza conceptului de compoziție locală. Nitta și Katayama [112] interpretează ecuația Wilson pe baza teoriei soluțiilor asociate. Tsuboka și Katayama [113] arată că ecuația Wilson este un caz particular al ecuației lor, și anume pentru volume egale ale componentilor (tabel III.12).

### III.5.3.4.1. Evaluarea parametrilor

Parametrii Wilson se pot aprecia numai când se cunosc date experimentale ale coeficienților de activitate. Dacă numărul de date experimentale este mare, pentru găsirea celor mai buni parametri ca și pentru controlul calculului, se folosește așa-numita *funcție obiectiv* ( $F.O.$ ). Aceasta reprezintă cea mai mică diferență posibilă între proprietățile experimentale și cele calculate. Ea poate fi apreciată în raport cu date  $P-T-x-y$  sau alte mărimi derivate ca:  $G^E/RT = \sum x_i \ln \gamma_i$ .

Analiza statistică a datelor precizează că trebuie alese ca date precise acela valori pentru care, spre exemplu, așa cum a ales Hirata [103], funcția obiectiv este:

$$F.O. = \sum \left[ \left( G^E/RT \right)_{\text{calc}} - \left( G^E/RT \right)_{\text{exp}} \right] \leq \varepsilon_G \quad [\text{III.204}]$$

Gmehling și Onken [114] utilizează, pentru colecția DECHEMA, funcția obiectiv:

$$F.O. = \sum \left( 1 - \gamma_{calc} / \gamma_{exp} \right)^2 \leq \varepsilon_y \quad [III.205]$$

sau

$$F.O. = \sum \left( P_{calc} - P_{exp} \right)^2 \leq \varepsilon_P \quad [III.206]$$

Dacă se calculează abaterile standard ale diferitelor proprietăți măsurate, Prausnitz [115] recomandă folosirea următoarei funcții:

$$F.O. = \sum \left[ \frac{(\Delta P)^2}{\sigma_P^2} + \frac{(\Delta T)^2}{\sigma_T^2} + \frac{(\Delta x)^2}{\sigma_x^2} + \frac{(\Delta y)^2}{\sigma_y^2} \right] \leq \varepsilon \quad [III.207]$$

cu  $\Delta$  notându-se diferențele între mărimile experimentale și calculate iar deviațiile standard,  $\sigma$ , găsite de Anderson și Prausnitz [116] sunt:  $\sigma_P = 1 \text{ mmHg}$ ,  $\sigma_T = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_x = 0,001$  și  $\sigma_y = 0,0003$ .

Perechile de valori găsite cu ecuația [III.207] depind de algoritmul folosit și de valorile de inițializare. În figura III.22 orice pereche de valori ale parametrilor Wilson din interiorul fiecărei elipse corespunde unor valori mult mai mici decât ale funcției obiectiv. Pentru evaluarea acestor parametri s-au folosit diferite metode matematice, cele mai bune considerându-se metoda neliniară a celor mai mici pătrate, utilizată de Hirata [103], și metoda gradientilor, utilizată de Gmehling [114].

În cazul în care numărul de date experimentale nu este așa de mare încât să permită o analiză statistică a acestora, parametrii Wilson se pot calcula din coeficienți de activitate la diluție infinită

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \\ \ln \gamma_2^\infty &= -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \end{aligned} \quad [III.208]$$

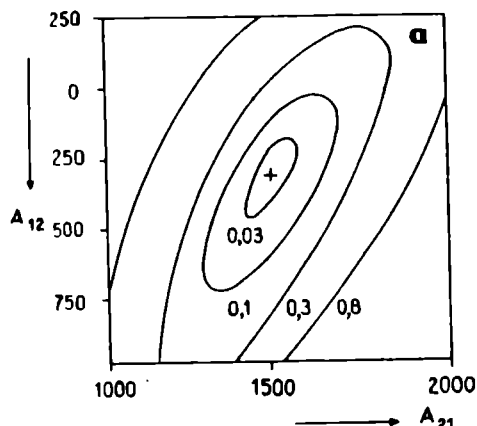
Din aceste două ecuații se poate obține, prin rezolvarea sistemului, o singură ecuație cu o singură necunoscută pentru

$$\Lambda_{12} = \frac{1}{\gamma_1^\infty} \exp \left[ 1 - \frac{1}{\gamma_2^\infty} \exp(1 - \Lambda_{12}) \right] \quad [III.209]$$

și pentru

$$\Lambda_{21} = 1 - \ln(\Lambda_{12} \gamma_1^\infty) \quad [III.210]$$

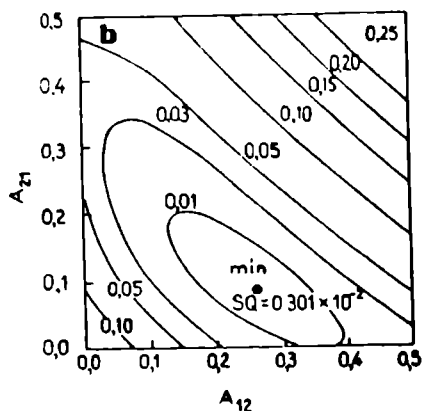
Fig. III.22. Domeniile diferiților parametri utilizați în calcularea coeficienților de activitate pentru diferite funcții obiectiv



(a) Parametrii Wilson pentru sistemul acetonă - apă pentru care

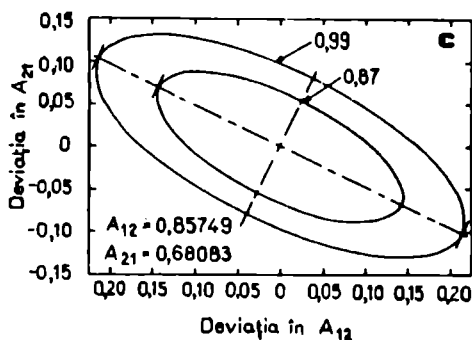
$$F.O. = \sum_i \left( 1 - \gamma_{calc} / \gamma_{exp} \right)^2,$$

F.O. folosită din date DECHEMA (1979) este 0,0197



(b) Parametrii Wilson pentru sistemul benzen + cloroform cu

$$F.O. = \left[ \left( \sum x_i \ln \gamma_i \right)_{calc} - \left( \sum x_i \ln \gamma_i \right)_{exp} \right]^2$$



(c) Parametrii van Laar pentru sistemul acetonă - metanol. Valorile cele mai bune ale parametrilor sunt situate între cele două elipse între nivelele de încredere 0,87 și 0,99

Valoarea de inițializare pentru metoda încercărilor în rezolvarea ecuației [III.209] se poate lua din nomograma lui Miyahara [117]. Așa cum se vede din nomogramă, când coeficienții de activitate la diluție infinită sunt mai mici decât unitatea, sunt posibile mai multe perechi de valori ale parametrilor Wilson.

Un alt mod de calcul al parametrilor este acela care pleacă de la amestecuri echimoleculare: se obține o singură ecuație cu o singură variabilă parcurgând următoarele etape: inițial se calculează variabilele  $\beta$  și  $A_{21}$  din ecuația [III.196], respectiv [III.195] și se obține:

$$\beta = \frac{2\Lambda_{12}}{1 + \Lambda_{12}} - \frac{2\Lambda_{21}}{1 + \Lambda_{21}} \quad [\text{III.211}]$$

$$\text{și } \Lambda_{21} = \frac{4}{\gamma_1 \gamma_2 (1 + \Lambda_{12})} - 1 \quad [\text{III.212}]$$

Dacă se elimină  $\Lambda_{21}$  între cele două ecuații, se obține

$$\Lambda_{12} = -1 + 2 \exp(0,5\beta - \ln \gamma_1) \quad [\text{III.213}]$$

care se rezolvă prin metoda încercărilor.

În cazul în care se utilizează o pereche oarecare de valori pentru  $\gamma_i$ , calculul parametrilor Wilson presupune soluționarea simultană a două ecuații neliniare, de obicei prin metoda lui Newton-Raphson.

Ecuația Wilson, așa cum s-a mai precizat, are două avantaje nete în raport cu alte ecuații de corelare, și anume: se pot calcula cu destulă acuratețe coeficienții de activitate pentru amestecuri polare și nepolare, și se extinde la sisteme multicomponente numai cu parametrii binarelor.

Dar are și câteva dezavantaje majore, și anume: rădăcini multiple ale ecuației când  $\gamma_i''$  este mai mic decât unitatea, care presupune o selecție ce nu este ușor de făcut; nu sunt permise valori negative ale parametrilor dacă datele reprezintă întregul domeniu de compoziție; ecuațiile nu pot descrie imiscibilitatea sistemelor lichid-lichid.

Ecuația Wilson este cea mai studiată ecuație în ceea ce privește problema rădăcinilor multiple. Este foarte clar că atunci când amândoi coeficienții de activitate la diluție infinită sunt mai mari decât unitatea, există un singur set de parametri  $A_{12}$  și  $A_{21}$  care se poate calcula cu ecuațiile [III.209] și [III.210].

În cazul în care amândoi coeficienții de activitate la diluție infinită,  $\gamma_1'$  și  $\gamma_2'$ , sunt mai mici decât unitatea, se obțin trei seturi de parametri  $\Lambda_{ij}$  ca spre exemplu în sistemul acetonă - cloroform pentru care  $\gamma_1' = 0,4$  și  $\gamma_2' = 0,5$ .

Firește că numai un set de parametri se potrivește datelor experimentale; problema este selectarea acestuia. Curbele coeficienților de activitate care prezintă maxime sau minime pronunțate nu se iau în considerare la calculul parametrilor ecuației

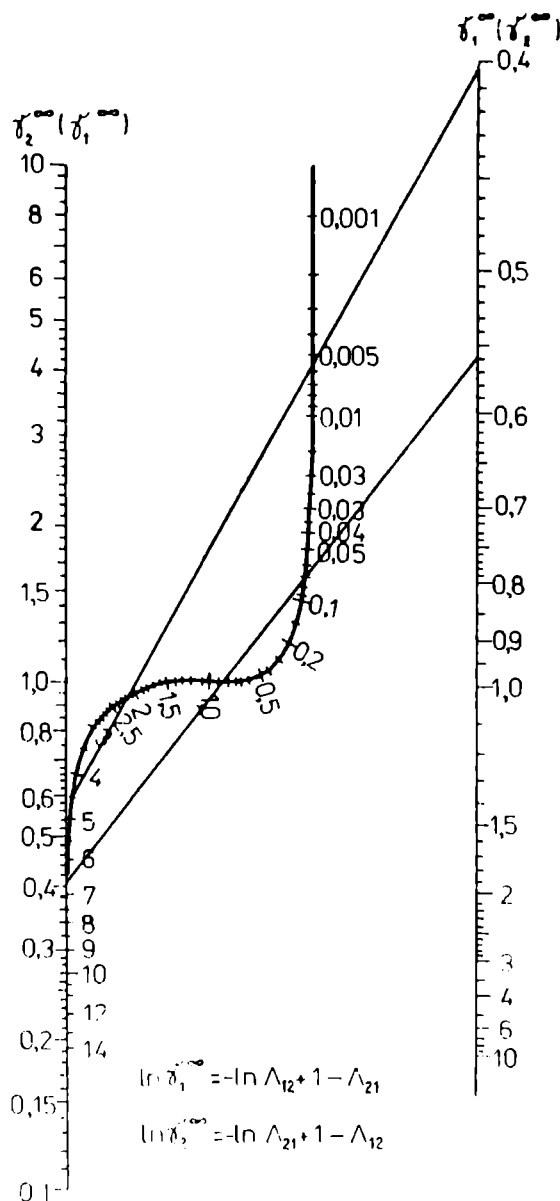


Fig. III.23. Nomograma Miyahora pentru calcularea parametrilor Wilson funcție de coeficienții de activitate la diluție infinită. Se obțin trei perechi de valori:  $(\Lambda_{12}, \Lambda_{21}) = (0,08; 4,6)$ ,  $(0,83; 2,15)$  și  $(6,7; 0,005)$  pentru o singură pereche  $\gamma_1^\infty = 0,4$  și  $\gamma_2^\infty = 0,56$ .

Ladurelli [118] a propus o regulă de selecție de forma  $\Lambda_{12}\Lambda_{21} > 1$  dar care funcționează pentru amestecuri de molecule de aceeași formă și dimensiune, ca în cazul sistemului acetonă - cloroform.

Silverman și Tassios [119] au propus o altă regulă de selecție și anume:

$$|\lambda_{12}| + |\lambda_{21}| \leq \varepsilon \text{ cu}$$

parametrii  $\lambda_{ij}$  exprimați în forma:

$$\lambda_{ij} = RT \ln(\Lambda_{ij} I_i / I_j) \quad \text{[III.214]}$$

Valorile coeficienților de activitate, calculați folosind parametrii  $\Lambda_{12}$  și  $\Lambda_{21}$  cu regula Silverman sunt reprezentate în figura III.25.



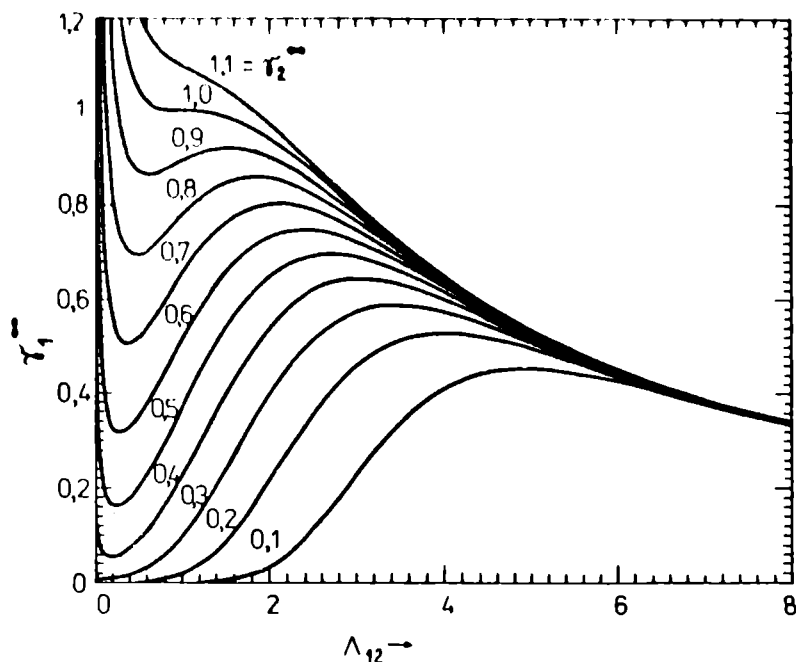


Fig. III.24. Reprezentarea grafică a coeficienților de activitate la diluție infinită de tip Wilson în funcție de parametrii Wilson. Curbele pun în evidență apariția rădăcinilor multiple

#### III.5.3.4.2. Forme modificate ale ecuației Wilson

Prin introducerea unui multiplicator  $C_{12}$ , ecuația Wilson permite reprezentarea echilibrelor lichid-lichid:

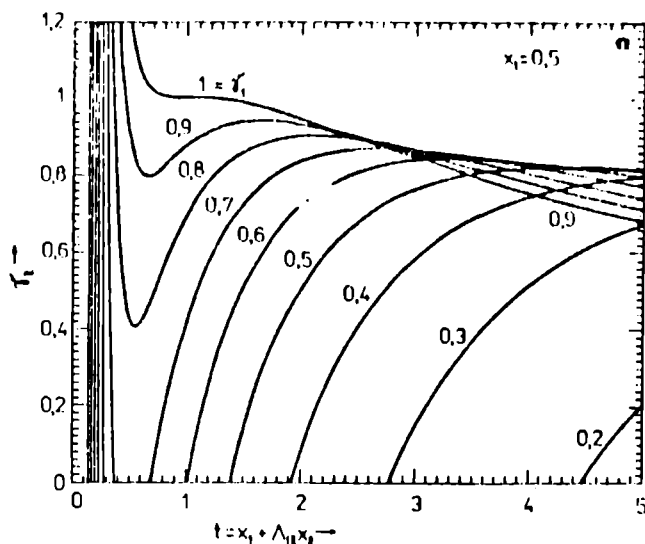
$$\ln \gamma_1 = C_{12} \left[ \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2 \right] \quad [\text{III.215}]$$

Hiranuma [120] a elaborat o ecuație foarte complicată încercând să confere o bază teoretică celui de al treilea parametru al ecuației Wilson.

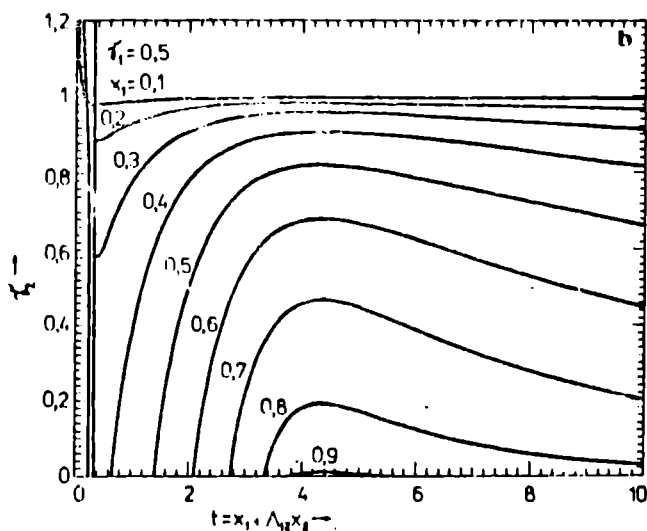
Schulte și colaboratorii [121] au introdus un al treilea termen în expresia lui  $G^E$  a ecuației Wilson, de forma:

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 (V_1 x_1 - V_2 x_2) \quad [\text{III.216}]$$

Ținând seama de faptul că parametrii de solubilitate  $\delta$  și fracțiile de volum,  $\varphi_i$ , depind doar de proprietăți ale substanțelor pure, ecuația rămâne de fapt cu doi parametri.



a) valori ale lui  $\gamma_2$  pentru diferite  $\gamma_1$  și  $x_1 = 0.5$



b) valori ale lui  $\gamma_2$  pentru  $\gamma_1 = 0.5$  și diferite  $x_1$

Fig. III.25. Reprezentarea grafică a ecuației Wilson în forma rearanjată de

$$\text{Silverman și Tassios } \gamma_2 = \frac{(\gamma_1 t)^{x_1/x_2}}{x_2} \left[ 1 + \frac{x_1}{x_2} (\ln \gamma_1 t) - 1 - \frac{x_1}{t} \right]$$

Se pare că cea mai bună modificare a ecuației Wilson este ecuația Tsuboka-Katayama-Wilson [122], care scrisă în raport cu energia Gibbs de exces adimensională are forma:

$$G^E/RT = x_1 \ln \frac{x_1 + V_{12}x_2}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + x_2 \ln \frac{V_{21}x_1 + x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \quad [\text{III.217}]$$

în care  $V_{ij}$  este  $V_{ij} = V_i/V_j$ ; în cazul în care acest raport este egal cu unitatea, se obține ecuația Wilson.

Expresiile coeficienților de activitate pentru binare sunt:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \frac{x_1 + V_{12}x_2}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + (\beta - \beta_v)x_2 \\ \ln \gamma_2 &= \ln \frac{V_{21}x_1 + x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} - (\beta - \beta_v)x_1 \end{aligned} \quad [\text{III.218}]$$

în care:

$$\beta_v = \frac{V_{12}}{x_1 + V_{12}x_2} - \frac{V_{21}}{V_{21}x_1 + x_2} \quad [\text{III.219}]$$

și

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \quad [\text{III.220}]$$

Extinderea ecuației pentru sisteme multicomponente este prezentată în tabelul III.13.

Versiunea Tsuboka-Katayama-Wilson pentru diluție infinită este:

$$\begin{aligned} (\ln \gamma_1^\infty)_{TKW}^* &= (\ln \gamma_1^\infty)_w + \ln(V_1/V_2) + 1 - V_1/V_2 = 1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \\ (\ln \gamma_2^\infty)_{TKW}^* &= (\ln \gamma_2^\infty)_w + \ln(V_2/V_1) + 1 - V_2/V_1 \end{aligned} \quad [\text{III.221}]$$

expresii identice cu cele Wilson prezentate în tabel III.12. Ecuația se aplică bine și echilibrelor lichid-lichid. Pentru aprecierea parametrilor acestei ecuații se calculează coeficienții de activitate la diluție infinită cu parametrii Wilson, după care se înlocuiesc valorile acestora în ecuațiile [III.121].

În figura III.26 sunt comparate câteva ecuații ai căror parametri folosesc aceleași valori ale lui  $\gamma_i^\infty$ ; ecuațiile Wilson și Tsuboka-Katayama-Wilson sunt reprezentate practic prin aceleași curbe din cauza raportului volumelor molare apropiat de unitate.

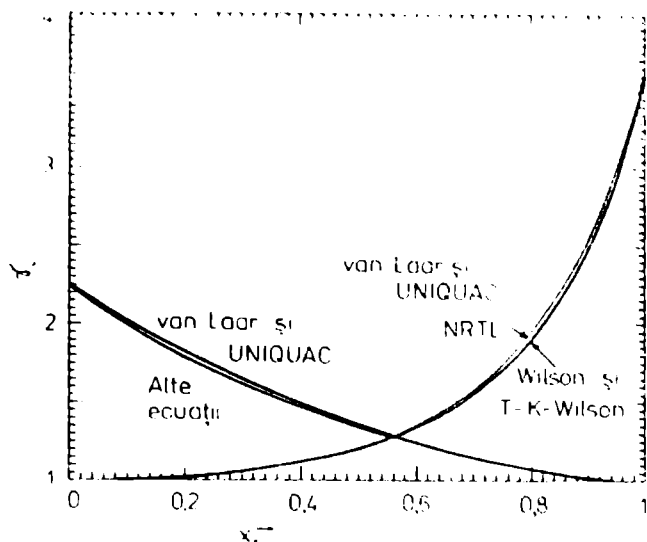


Fig. III 26. Corelarea coeficienților de activitate din valori ale acestora la diluție infinită pentru amestecul nhexan - dietilcetonă la 65°C:  $\gamma_1^{\infty} = 2,25$ ;  $\gamma_2^{\infty} = 3,67$

### III.5.3.5. Ecuația NRTL (Renon)

Pentru deducerea ecuației NRTL (*nonrandom two-liquids*), Renon [123] a folosit teoria celulară a lui Scott, conform căreia amestecul lichid este considerat ca fiind construit din celule moleculare de tip 1 și 2, fiecare moleculă considerată centrală fiind înconjurată de același tip de molecule (1 sau 2). Dacă se notează cu  $g_{ii}$  energia de interacție în care  $i$  este molecula centrală și cu  $x_{ii}$  fracția molară locală, energia Gibbs a celor două specii de celule este

$$\begin{aligned} g^{(1)} &= x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \\ g^{(2)} &= x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \end{aligned} \quad \text{[III 222]}$$

în care  $g_{11}$  și  $g_{22}$  sunt energiile Gibbs ale substanțelor pure. Se presupune că  $g_{12} = g_{21}$ . Energia Gibbs de exces a ansamblului de celule este

$$g^E = x_1x_{21}(g_{11} - g_{12}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad \text{[III 223]}$$

fracțiile molare locale fiind calculabile cu același tip de ecuații ca și ai ecuației Wilson

$$\begin{aligned} x_{11} &= x_1 \exp(-\alpha_{11}g_{11}/RT) \\ x_{12} &= x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT) \end{aligned}$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{22}/RT)} \quad [\text{III.224}]$$

cu  $\alpha_{12}$  o constantă care oglindește "dezordinea" din amestec. Și aici, ca și în cazul ecuației Wilson, legea conservării impune ecuațiile [III.187]-[III.188]

$x_{21} + x_{11} = 1$ ;  $x_{12} + x_{22} = 1$  și atunci fracțiile molare locale au expresiile:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]}$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT]} \quad [\text{III.225}]$$

Dacă aceste fracții molare se înlocuiesc în ecuația [III.223], se obține, pentru energia Gibbs adimensională, expresia:

$$G^E/RT = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right] \quad [\text{III.226}]$$

în care:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT$$

$$\tau_{21} = (g_{12} - g_{11})/RT$$

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

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad [\text{III.227}]$$

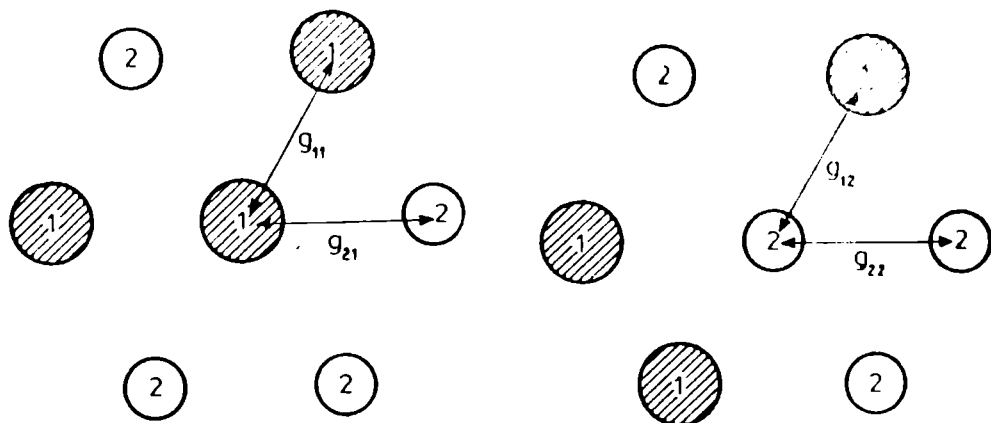
iar valorile coeficienților de activitate, obținute prin diferențierea ecuației [III.226] sunt:

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

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad [\text{III.228}]$$

Ecuația NRTL conține 3 parametri independenți:  $\alpha_{12}$ ,  $\tau_{12}$  și  $\tau_{21}$ .

Ca și ecuația Wilson, ecuația NRTL se poate extinde la sisteme multicomponente folosind parametrii binari.



**a** Molecula centrală de tip 1

(a) Molecula de tip 1 centrală

**b** Molecula centrală de tip 2

(b) Molecula de tip 2 centrală

Fig. III.27. Teoria lui Scott a amestecurilor binare formate din două tipuri de celule;  
 $g_{ij}$  este energia de interacție

### III.5.3.5.1. Evaluarea parametrilor

Parametrii  $\tau_{12}$  și  $\tau_{21}$  ai ecuației NRTL se pot calcula din valori ale coeficienților de activitate la diluție infinită cu ecuațiile:

$$\tau_{21} = \ln \gamma_1^{\infty} - \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \text{ și}$$

$$\tau_{12} = \ln \gamma_2^{\infty} - \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad [\text{III.229}]$$

dacă cel de al treilea parametru,  $\alpha_{12}$ , este bine estimat folosind, spre exemplu, metoda Newton-Raphson.

Inițial, cel de al treilea parametru,  $\alpha_{12}$ , a fost corelat de Renon și Prausnitz [123] cu inversul numărului de coordinație; dar valorile numerice găsite au demonstrat că este un parametru pur empiric. Ei au sugerat valori ale lui  $\alpha_{12}$  situate în domeniul 0,2 - 0,47.

În figura III.28 este redată relativa insensibilitate a coeficienților de activitate în raport cu valoarea lui  $\alpha_{12}$  situată în domeniul 0,1 - 0,5.

Tabel III.13 Corelarea coeficienților de activitate a datelor colecției DECHEMA cu 5 ecuații de corelare

Sisteme	Nr. date	Margules	van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
1. Organice apoase	504	0,143	0,071	0,240	0,403*	0,143
2. A. Alcooli	574	0,166	0,085	0,395*	0,223	0,131
2. B. Alcooli și fenoli	480	0,213	0,119	0,342*	0,225	0,102
3/4. Alcooli, cetone, eteri	490	0,280*	1,167	0,243	0,155	0,155
6. A. Hidrocarburi $C_4-C_6$	587	0,172	0,133	0,365*	0,232	0,099
6. B. Hidrocarburi $C_7-C_{18}$	435	0,225	0,170	0,260*	0,209	0,136
7. Aromaticc	493	0,260*	1,187	0,225	0,160	0,172
	3563	0,206	0,131	0,300	0,230	0,133

\*  $\alpha_{12} = 0,2$

Marina și Tassios [124] au găsit că valoarea  $\alpha_{12} = -1$  permite o bună reprezentare a binarelor miscibile și a celor imiscibile, dar până la urmă s-a demonstrat că are aproape același efect ca  $\alpha_{12} = 0,3$ .

Valori ale lui  $\alpha_{12}$  cuprinse între 0,01 și 100 sunt utilizate în corelarea datelor în DECHEMA VLE COLLECTION din 1979 [125]. Astfel, pentru amestecuri de hidrocarburi  $C_4-C_6$  cu alte hidrocarburi, cea mai bună valoare, pentru 588 sisteme, a fost găsită  $\alpha_{12} = 0,336$  cu o deviație standard de 0,096; pentru amestecuri de hidrocarburi  $C_7-C_{18}$  cu alte hidrocarburi, pentru 419 sisteme, valoarea cea mai bună este 0,316; pentru aldehide, cetone și esterii s-a găsit o valoare  $\alpha_{12} = 0,310$ ; pentru sistemele apoase se folosește  $\alpha_{12} = 0,388$ . S-a considerat că pentru sisteme neapoase se poate alege  $\alpha_{12} = 0,3$  în timp ce pentru sisteme apoase  $\alpha_{12} = 0,4$ .

Influența temperaturii asupra parametrilor  $\tau_{12}$  și  $\tau_{21}$  este reflectată de ecuația [III.227].

Așa cum se vede și din tabelul III.13, ecuația NRTL reprezintă destul de bine datele de echilibru lichid-vapori pentru sisteme binare, fiind superioară ecuațiilor Margules sau van Laar.

Tabel III 14. Coeficienți de activitate la diluție infinită în sisteme binare

van Laar și Margules	
$A_{12} - \ln \gamma_1^{\infty}$	$A_{21} = \ln \gamma_2^{\infty}$
Scatchard-Hildebrand	
$\ln \gamma_1^{\infty} = \frac{V_1^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$	$\ln \gamma_2^{\infty} = \frac{V_2^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$
Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins	
$\ln \gamma_1^{\infty} = \frac{V_1^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_1}{V_2}$	$\ln \gamma_2^{\infty} = \frac{V_2^*}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_2}{V_1} + 1 - \frac{V_2}{V_1}$
Wilson	
$\ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21} = 1 - \ln \gamma_1^{\infty} = k_1$	$\Lambda_{12} + \ln \Lambda_{21} = 1 - \ln \gamma_2^{\infty} = k_2$
$\Lambda_{12} = \exp(k_1 - \exp(k_2 - \Lambda_{12}))$	$\Lambda_{21} = \exp(k_2 - \Lambda_{12})$
T-K-Wilson	
$\ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21} = \ln \frac{V_2^*}{V_1 \gamma_1^{\infty}} + \frac{V_1^*}{V_2^*} = k_3$	$\Lambda_{12} + \ln \Lambda_{21} = \ln \frac{V_1^*}{V_2 \gamma_2^{\infty} + \frac{V_2^*}{V_1}} = k_4$
$\Lambda_{12} = \exp[k_3 - \exp(k_4 - \Lambda_{12})]$	$\Lambda_{21} = \exp(k_4 - \Lambda_{12})$
NRTL	
$\tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) + \tau_{21} = \ln \gamma_1^{\infty} = k_5$	$\tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) = \ln \gamma_2^{\infty} = k_6$
$\tau_{21} = k_5 - \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$	$\tau_{12} = k_6 - \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$
UNIQUAC	
$k_7 = \frac{1}{q_1} \left[ \ln \frac{r_1}{r_2} - \ln \gamma_1^{\infty} + 5q_1 \ln \frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} - \frac{r_1 l_2}{r_2} + q_1 + l_1 \right] + 1$	
$k_8 = \frac{1}{q_2} \left[ \ln \frac{r_2}{r_1} - \ln \gamma_2^{\infty} + 5q_2 \ln \frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} - \frac{r_2 l_1}{r_1} + q_2 + l_2 \right] + 1$	
$\tau_{12} = \exp[k_8 - \exp(k_7 - \tau_{12})]$	$\tau_{21} = \exp(k_7 - \tau_{12})$

Ea se aplică sistemelor multicomponente utilizând numai parametri binari. Ecuația NRTL corelează chiar mai bine decât modificările ecuației Wilson echilibrele lichid-lichid. În schimb, ea conține 3 parametri și valoarea parametrului  $\alpha_{12}$  trebuie aleasă cu multă grijă



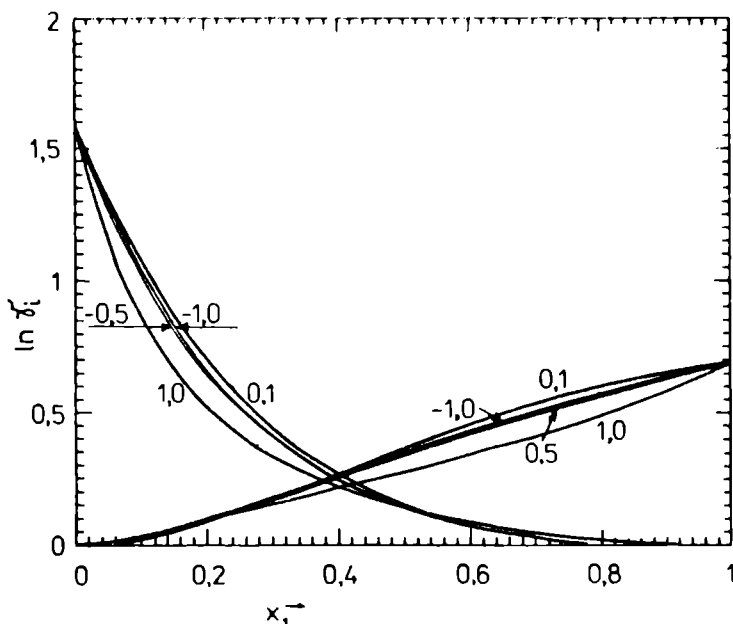


Fig. III.28. Sensibilitatea coeficienților de activitate calculați cu parametrii NRTL din  $\gamma_1^{\infty} = 5$ ,  $\gamma_2^{\infty} = 2$  și cu  $0.1 < \alpha_{12} < 0.5$

### III.5.3.6. Ecuația UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical Activity Coefficients*)

În anul 1975, Abrams și Prausnitz [126], folosind modelul celor două lichide și conceptul de concentrație locală au propus o ecuație semiempirică denumită UNIQUAC, în care energia Gibbs este compusă din două contribuții: o contribuție datorită diferențelor de dimensiune și formă a moleculelor (contribuția configurațională sau combinatorială) și una datorită diferențelor de interacție (contribuția reziduală). Tabelul III.7 prezintă ecuația și parametrii ei, în timp ce tabelul III.14 corelează coeficienții de activitate la diluție infinită cu acești parametri.

În ecuația UNIQUAC, parametrii de volum și suprafață,  $r_i$  și  $q_i$ , sunt obținuți din măsurători cristalografice sau se pot calcula din contribuții de grup. Valorile acestor parametri sunt tabelate [127-129].

O variantă a ecuației UNIQUAC este prezentată de Maurer și Prausnitz [130], ea conține trei parametri, dar nu se poate extinde la sisteme multicomponente. O ecuație similară, cu trei parametri, dezvoltă și Nagata și Katoh [131]. O variantă mult îmbunătățită pentru amestecuri de hidrocarburi este dezvoltată de Kikic [132].

Este interesant de arătat [126] că ecuațiile van Laar, Margules, Wilson sau NRTL sunt cazuri particulare ale ecuației UNIQUAC pentru valori speciale ale parametrilor  $r_i$  și  $q_i$ .

Ca și ecuațiile Wilson sau NRTL, ecuația UNIQUAC poate fi rezolvată în raport cu coeficienții de activitate la diluție infinită cu ecuațiile:

$$\tau_{12} = \exp[k_8 - \exp(k_7 - \tau_{12})] \quad \text{și}$$

$$\tau_{21} = k_8 - \ln \tau_{12} \quad \text{[III.230]}$$

unde  $k_7$  și  $k_8$  sunt constante definite în tabelul III.14.

Parametrii ecuației UNIQUAC au fost considerați, într-o primă aproximație, independenți de temperatură. Concordanța cu datele experimentale a fost mult îmbunătățită considerând numărul de coordinație,  $z$ , ca o funcție de temperatură [128] de forma:

$$z = 35,2 - 0,1272T + 0,00014T^2 \quad \text{[III.231]}$$

Pentru cele mai multe lichide, în condiții normale,  $z = 10$ . Ecuația de mai sus dă o valoare  $z = 9,6$  la 300 K și  $z = 6,7$  la 400 K. Krumins și colaboratorii [133] au obținut o corelație mult mai bună folosind  $z = 6$ .

Există și o ecuație UNIQUAC cu un parametru, care s-a obținut presupunând că:

$$u_{11} = -\Delta^v U_1 / q_1$$

$$u_{22} = -\Delta^v U_2 / q_2 \quad \text{[III.232]}$$

în care  $\Delta^v U_i$  este energia de vaporizare a componentului  $i$ , iar

$$u_{12} = u_{21} = (1 - C_{12}) \sqrt{u_{11} u_{22}} \quad \text{[III.233]}$$

Singurul parametru care trebuie determinat este  $C_{12}$ . Krumins [133] face un studiu comparativ al ecuațiilor cu un parametru.

Ecuația UNIQUAC se poate aplica sistemelor multicomponente utilizând parametrii binari, se poate aplica echilibrelor lichid-lichid și amestecurilor cu molecule de dimensiuni și forme diferite. Ea este ecuația de bază pentru obținerea coeficienților de activitate prin metoda UNIFAC. Singurul dezavantaj este calculul algebric laborios.

Meritul fiecărei ecuații în corelarea coeficienților de activitate a fost precizat la prezentarea individuală și o comparație a lor este prezentată în tabelul III.13.

Se impun totuși câteva concluzii generale și anume:

1. Ecuațiile Margules, van Laar, etc. sunt simple din punct de vedere matematic, parametrii din ecuațiile de corelare se calculează ușor și uneori permit reprezentarea binarelor puternic neideale sau a sistemelor parțial miscibile. Nu se aplică la multicomponente fără parametri de interacție multipli.

2. Ecuația Wilson este aplicabilă în calculul echilibrelor lichid-vapori în binare și multicomponente numai prin folosirea parametrilor binari. Din cauza simplității este preferabilă ecuației NRTL sau ecuației UNIQUAC.

Deși nu se aplică direct la echilibre lichid-lichid, forma sa modificată Tsuboka-Katayama-Wilson este satisfăcătoare pentru acest gen de echilibru.

3. Ecuația NRTL este aplicabilă la echilibrele lichid-vapori și lichid-lichid destul de bine pentru binare și multicomponente. Este mai simplă, în formă, decât UNIQUAC, dar are dezavantajul că necesită 3 parametri pentru fiecare pereche de constituenți. Pentru  $\alpha_{12}$  s-au adoptat două valori: una universală  $\alpha_{12} = -1$  și alta  $\alpha_{12} = 0,2$  folosită de DECHEMA LLE Data Collection.

4. Deși necesită numai 2 parametri pe perechea de constituenți, ecuația UNIQUAC este mai complexă algebric.

Ea necesită cunoașterea suprafețelor moleculare și a volumelor componentilor puri, care se pot estima din contribuții structurale și din această cauză ecuația se utilizează pentru amestecuri cu molecule foarte diferite. Se aplică echilibrelor lichid-vapori și lichid-lichid în binare și multicomponente. Ecuația UNIQUAC este baza metodei contribuției de grup UNIFAC pentru coeficienți de activitate.

Un studiu comparativ al aplicabilității acestor ecuații este făcut de Eckert, Thomas și Johnson [134].

### III.5.4. Metode experimentale de obținere a coeficienților de activitate

Coeficienții de activitate se pot determina din măsurători de echilibre de fază lichid-vapori, lichid-lichid sau lichid-solid precum și din măsurători de presiune osmotică, de coborâre a punctului de congelare sau ridicare a punctului de fierbere a soluției. Mai precis, se poate întrebuița una din

următoarele metode: măsurători de presiune osmotică, măsurători de coborâre a punctului de congelare a soluției față de solventul pur, măsurători de creștere a punctului de fierbere a soluției cu solut nevolatil, măsurători de scădere a presiunii de vapori a unei soluții cu solut nevolatil față de solventul pur, măsurători de forțe electromotoare, măsurători de distribuție a unui solut între doi solvenți nemiscibili, măsurători de echilibre lichid-vapori etc.

### III.5.4.1. Măsurători de presiune osmotică

În acest tip de măsurători, un solvent  $A$  la o anumită temperatură  $T$  și presiune  $P$  și o soluție de concentrație  $x_A$ , la aceeași temperatură  $T$  și inițial la aceeași presiune sunt separate printr-o membrană permeabilă, numai în raport cu moleculele solventului.

Pentru stabilirea echilibrului termodinamic, presiunea soluției se mărește cu o cantitate  $\Delta P_{os}$ . La atingerea echilibrului

$$\mu_A(T, P, x_A = 1) = \mu_A(T, P + \Delta P_{os}, x_A) \quad [\text{III.234}]$$

Variația de potențial chimic al solventului din cauza creșterii presiunii soluției este:

$$\mu_A^0(T, P + \Delta P_{os}) - \mu_A^0(T, P) = \int_{P_A^0}^{P_A^0 + \Delta P_{os}} V_A dP \quad [\text{III.235}]$$

din care se obține:

$$\ln a_A = \ln \gamma_A x_A = - \frac{1}{RT} \int_{P_A^0}^{P_A^0 + \Delta P_{os}} V_A dP \quad [\text{III.236}]$$

Cum presiunile osmotice au valori subatmosferice, se poate neglija variația volumului molar al solventului cu presiunea astfel că:

$$\ln a_A = - \frac{V_A \cdot \Delta P_{os}}{RT} \quad [\text{III.237}]$$

În cazul soluțiilor ideal diluate,  $x_A \rightarrow 1$ ,  $\gamma_A \rightarrow 1$  și

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \ln x_A = \lim_{x_B \rightarrow 0} \ln(1 - x_B) \cong -x_B = - \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong - \frac{n_B}{n_A} \quad (\text{în care } A \text{ este}$$

solventul și  $B$  este solutul)

În acest caz se înlocuiește în ecuația [III.237]  $\ln a_A$  prin  $-\frac{n_B}{n_A}$  și se obține:

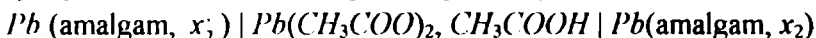
$$\Delta P_{ox} = \frac{n_B}{n_A V_A} RT - \frac{n_B}{V} RT = C_B RT \quad [\text{III.238}]$$

în care  $C_B$  este concentrația molară a soluției.

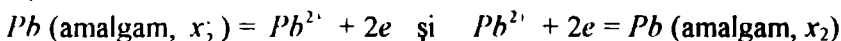
### III.5.4.2. Măsurători de tensiuni electromotoare

Deși măsurătorile de forțe electromotoare sunt folosite în mod special pentru determinarea activității electroliților, metoda poate fi folosită și în obținerea de informații referitoare la activitățile neelectroliților.

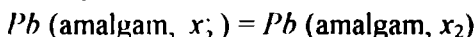
Astfel s-au putut obține valori ale activităților unor componenți ai unor aliaje (soluții solide) din măsurători de forțe electromotoare [135], de exemplu pentru o celulă cu amalgam de plumb (pilă de concentrație):



Reacțiile care au loc la cei doi electrozi, conținând aceeași soluție de sare de plumb, sunt:



iar reacția pe celulă este:



Pentru că cele două amalgame conțin aceleași componente, se alege aceeași stare standard pentru  $Pb$  în fiecare amalgam. În acest caz, transferul solutului ( $Pb$ ) între cele două soluții de diferite concentrații ale aceluiași solvent este însoțit de o variație de energie liberă Gibbs:

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 - (\mu_1^0 + RT \ln a_1) = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad [\text{III.239}]$$

Pe de altă parte,  $\Delta G = -z\varepsilon F$  unde  $\varepsilon$  este tensiunea electromotoare a pilei,  $F$  constanta lui Faraday (96500 C/eq) iar  $z$  numărul de electroni schimbați în reacția din pilă. Dacă concentrațiile amalgamelor sunt exprimate ca fracții molare și  $a_2 = x_2 \gamma_2$ , atunci:

$$n\varepsilon F = RT \ln(\gamma_2 x_2 / a_1) \quad [\text{III.240}]$$

$$\text{sau } \varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln x_2 - \frac{RT}{zF} \ln \gamma_2 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \quad [\text{III.241}]$$

Se măsoară forțele electromotoare pentru o serie de celule în care se variază  $x_2$  și se menține constant  $x_1$ , valorile obținute sunt date în tabelul III.15.

Tabel III.15 Forțe electromotoare pentru celula

**Pb** (amalgam,  $x_2 = 6,253 \cdot 10^{-4}$ ) **Pb**(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH | **Pb** (amalgam,  $x_1$ ) la 25°C

$x_2$	$-\varepsilon/(V)$	$nF\varepsilon/RT + \ln x_2$	$1000a_2$	$\gamma_2$
0,0006253	0,000000	-7,3773	0,6099	0,975
0,0006302	0,000204	-7,3854	0,6197	0,983
0,0009036	0,0004636	-7,3700	0,8750	0,968
0,001268	0,008911	-7,3640	1,220	0,962
0,001349	0,009659	-7,3603	1,294	0,959
0,001792	0,013114	-7,3453	1,693	0,945
0,002055	0,014711	-7,3327	1,917	0,933
0,002744	0,018205	-7,3155	2,516	0,917
0,002900	0,018886	-7,3132	2,653	0,915
0,003086	0,019656	-7,3110	2,817	0,913
0,003203	0,020068	-7,3059	2,909	0,908
0,003729	0,021827	-7,2908	3,335	0,894
0,003824	0,022111	-7,2877	3,410	0,892
0,004056	0,022802	-7,2826	3,598	0,887
0,004516	0,023954	-7,2649	3,936	0,872
0,005006	0,025160	-7,2557	4,323	0,864
0,005259	0,025692	-7,2478	4,506	0,857
0,005670	0,026497	-7,2353	4,798	0,846
0,006085	0,027256	-7,2237	5,090	0,836
0,006719	0,028340	-7,2090	5,538	0,824
0,007858	0,029951	-7,1778	6,278	0,799
0,007903	0,030010	-7,1767	6,306	0,798
0,008510	0,030771	-7,1619	6,691	0,786
0,009737	0,032062	-7,1277	7,399	0,760
0,01125	0,033437	-7,0903	8,234	0,732
0,01201	0,033974	-7,0668	8,586	0,715
0,01388	0,035226	-7,0195	9,465	0,682
0,01406	0,035323	-7,0142	9,537	0,678
0,01456	0,035609	-7,0015	9,751	0,670
0,01615	0,036375	-6,9575	10,35	0,641
0,01650	0,036394	-6,9375	10,37	0,628

$$\frac{zEF}{RT} + \ln x_2 = \ln a_2 = \ln \gamma_2 \quad [\text{III.242}]$$

Se calculează partea dreaptă a ecuației de mai sus, ca în tabelul III.15 și se reprezintă grafic această cantitate funcție de  $x_2$ ; se extrapolează la  $x_2 = 0$ , ca în figura III.29.

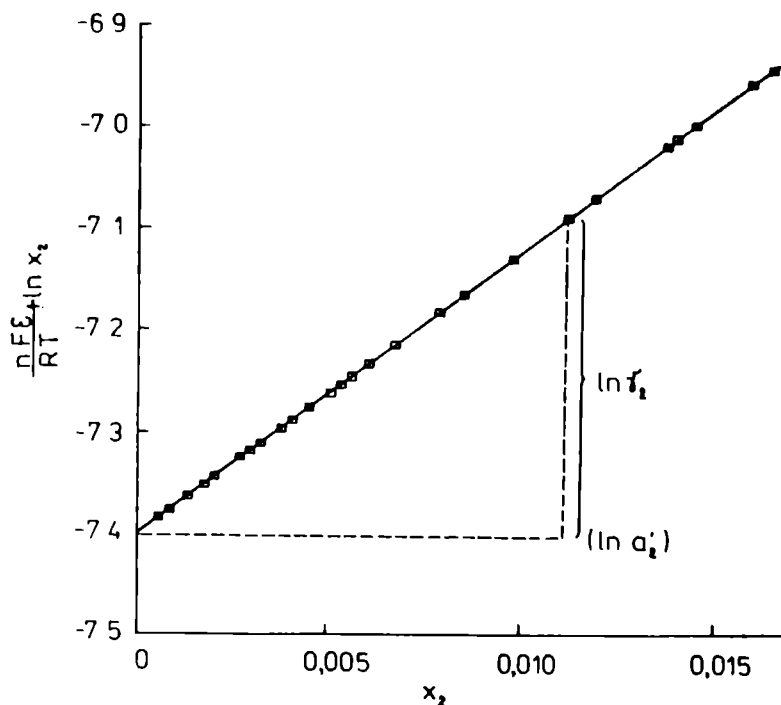


Fig. III.29. Extrapolarea datelor forței electromotoare pentru obținerea unei constante necesare calculării activității în amalgame

Se știe că  $\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{x_2} = 1$  astfel că:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{zEF}{RT} + \ln x_2 \right) = \ln a_2^0 \quad [\text{III.243}]$$

astfel că valoarea de extrapolare este chiar  $\ln a_2^0$ .

Odată cunoscut  $a_2^0$ , se poate determina  $\gamma_2$  din ecuația [III.241]. Valorile acestuia sunt date în tabelul III.15 și reprezentate grafic în figura III.29.

### III.5.4.3. Măsurători de scădere a punctului de îngheț al soluției

Procesul constă în congelarea unei soluții de concentrație  $x_a$  la o temperatură  $T$  care este mai coborâtă decât temperatura de congelare a solventului pur,  $T^0$ . În punctul de congelare al solventului,  $T^0$ ,

$$\mu_1(T^0, \text{lichid}, x_a = 1) = \mu_2(T^0, \text{solid pur } A) \quad [\text{III.244}]$$

în timp ce în punctul de congelare al soluției  $T$

$$\mu_3(T, \text{lichid}, x_a) = \mu_4(T, \text{solid } A) \quad [\text{III.245}]$$

Diferența între potențialul chimic al solventului congelat și cel al solventului pur în stare lichidă la temperatura  $T$  este:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_4(T, A \text{ solid}) - \mu_5(T, \text{lichid pur}) = \mu_3(T, \text{lichid}, x_a) - \mu_5(T, \text{lichid pur}) = \\ &= RT \ln a_a = - \int_{T^0}^T \frac{H'}{T} dT + \int_{T^0}^T \frac{H^s}{T} dT \end{aligned} \quad [\text{III.246}]$$

care se transformă în:

$$RT \ln a_a = \int_{T^0}^T \frac{\Delta' H}{T} dT \quad [\text{III.247}]$$

de unde:

$$\ln a_a = \ln \gamma_a x_a = \int_{T^0}^T \frac{\Delta' H}{RT^2} dT \quad [\text{III.248}]$$

Integrala din membrul drept al ecuației [III.248] se poate rezolva folosind anumite ipoteze simplificatoare.

1) Dacă  $\Delta' H$  este o constantă egală cu entalpia latentă de topire,  $\lambda^0$ , a lichidului pur și dacă se notează scăderea punctului de congelare a soluției față de solventul pur prin  $\theta = T^0 - T$ , atunci integrala devine:

$$\ln a_a = -\lambda_0 \theta / RT^0 (T^0 - \theta) \quad [\text{III.249}]$$

2) Dacă  $\Delta' H$  se dezvoltă în serie Taylor până la al doilea termen, adică:

$$\Delta' H = \lambda_0 + \left( \frac{\partial \Delta' H}{\partial T} \right) (T - T^0) = \lambda_0 + [C_p' - C_p^s] (T - T^0) \quad [\text{III.250}]$$

atunci:

$$\ln a_a = \frac{(\lambda_0 - T^0 \Delta C_p') \theta}{RT^0 (T^0 - \theta)} + \frac{\Delta C_p'}{R} \ln \frac{T^0 - \theta}{\theta} \quad [\text{III.251}]$$



Când  $\Delta C_p = 0$ , ultima ecuație se transformă în ecuația [III.249]

3) Dacă  $\Delta H/T^*$  este dezvoltată în serie Taylor până la termenul de ordinul unu

$$\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{\lambda_0}{T^{*2}} + \frac{1}{T^{*2}} \left( \Delta C_p - \frac{2\lambda_0}{T^*} \right) (T - T^*) \quad [\text{III.252}]$$

și integrala devine

$$\ln a_u = -\frac{\lambda_0 \theta (T^* - \theta)}{RT^{*2}} + \frac{\Delta C_p}{2RT^{*2}} \theta^2 \quad [\text{III.253}]$$

Ecuația [III.253] este mai ușor de rezolvat în raport cu  $\theta$  decât ecuația [III.251], dar nu se reduce la aceasta dacă  $\Delta C_p = 0$ . În cazul particular în care  $\Delta C_p = 0$  raportul membrilor din partea dreaptă a ecuațiilor [III.249] și [III.253] devine  $1/\left[1 - (\theta/T^*)^2\right]$ , care diferă cu mai puțin de 1% de valoarea 1 când  $\theta/T^* < 0,1$ ; în cazul apei acest lucru se întâmplă când scăderea punctului de congelare este mai mic decât 27 K.

Integrarea ecuației [III.248] se efectuează ușor când entalpia de cristalizare este cunoscută ca o dezvoltare polinomială în raport cu  $T$ .

#### III.5.4.4. Măsurători de creștere a punctului de fierbere a soluției

Dacă solutul este nevolatil, creșterea punctului de fierbere a soluției față de solvent se notează cu  $\theta$  și

$$\ln a_u = \ln \gamma_u x_u = - \int_{T^*}^T \frac{H^v - H^l}{RT^2} dT = - \int_{T^*}^T \frac{\Delta^v H}{RT^2} dT \quad [\text{III.254}]$$

Dacă  $\Delta^v H = \lambda_0$ , activitatea se calculează cu ecuația:

$$\ln a_u = \frac{\lambda_0 \theta}{RT^* (T^* + \theta)} \quad [\text{III.255}]$$

iar dacă  $\Delta^v H$  este exprimată printr-o dezvoltare în serie Taylor trunchiată, atunci

$$\ln a_u = \frac{1}{R} \left[ \frac{(\lambda_0 - T^* \Delta C_p) \theta}{T^* (T^* + \theta)} + \Delta C_p \ln \frac{T^* + \theta}{T^*} \right] \quad [\text{III.256}]$$

Soluțiile foarte diluate au coeficienții de activitate egali cu unitatea, așa că activitatea devine identică cu fracția molară. În acest caz, toate ecuațiile deduse mai sus corelează direct fracția molară a solutului ( $1-x_s$ ) cu presiunea osmotică, cu scăderea punctului de îngheț sau creșterea punctului de fierbere al soluției.

### III.5.4.5 Măsurători de presiuni de vapori

Dacă se rearanjează ecuația generală de echilibru

$y_i \tilde{\phi}_i^s P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} (P) P_i^{sat}$  în forma:

$$\gamma_i = \left[ \frac{y_i \tilde{\phi}_i^s}{\phi_i^{sat}(P)} \right] \frac{P}{x_i P_i^{sat}} \rightarrow \frac{P}{x_i P_i^{sat}} \quad [\text{III.257}]$$

când solutul este nevolatil,  $y_i = 1$ . Toți termenii din paranteză conduc la o valoare aproximativ egală cu unitatea când valorile sunt luate la o presiune în jur de o atmosferă. În consecință, coeficientul de activitate se obține simplu din măsurători de presiune,  $P$ , din măsurarea fracției molare a solventului,  $x_i$ , și a presiunii de vapori,  $P_i^{sat}$ , a solventului pur.

### III.5.4.6. Măsurători de distribuție a unui solut între doi solvenți nemiscibili

Metoda se poate aplica în cazul în care se cunoaște activitatea solutului într-un solvent și se fac măsurători de distribuție între cei doi solvenți în funcție de concentrație.

În figura III.30 este prezentată situația în care pantele curbelor de fugacitate sunt diferite în cei doi solvenți. Cele două soluții respectă legea limită Henry la diluție infinită. Curbele din figură indică de asemenea că stările standard ale celor doi solvenți sunt diferite deoarece soluțiile ipotetice de concentrație 1 molal au fugacități diferite.

Dacă solutul din soluția  $A$  este în echilibru cu solutul din soluția  $B$ , atunci potențialul chimic,  $\mu_2$ , trebuie să fie identic în cei doi solvenți. Însă activitatea solutului în soluțiile  $A$  și  $B$  este diferită deoarece  $(\mu_2^0)_A \neq (\mu_2^0)_B$ :

$$(\mu_2^0)_A + RT \ln(a_2)_A = (\mu_2^0)_B + RT \ln(a_2)_B \quad [\text{III.258}]$$

sau

$$RT \ln \frac{(a_2)_B}{(a_2)_A} = (\mu_2^0)_A - (\mu_2^0)_B \quad [\text{III.259}]$$

Ecuatia [III.259] stabilește că dacă trebuie să se calculeze, spre exemplu,  $(a_2)_B$ , trebuie să se cunoască  $(a_2)_A$  și să se aprecieze diferența,  $[(\mu_2^0)_A - (\mu_2^0)_B]$ , a potențialelor chimice standard.

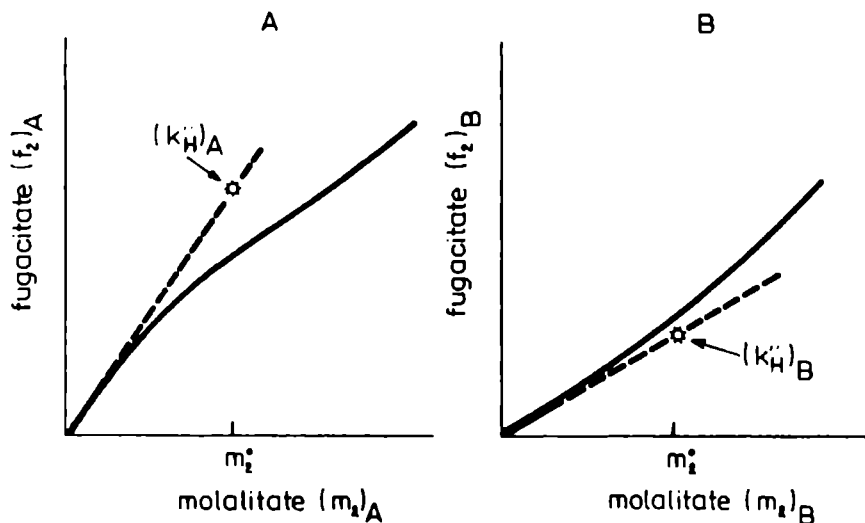


Fig. III.30. Compararea diagramelor fugacitate - molalitate pentru un solut în doi solvenți nemiscibili; curbele sunt utilizate pentru obținerea constantelor Henry

Potențialul chimic standard al unui solut într-o soluție care respectă legea limită Henry, este:  $\mu_2^0 = \mu_2^{0g} + RT \ln \frac{k_H}{f_2^{0g}}$  [III.260]

$$\text{așa că } (\mu_2^0)_B - (\mu_2^0)_A = RT \ln \left[ \frac{(k_{H_2})_B}{(k_{H_2})_A} \right] \quad [\text{III.261}]$$

$$\text{și deci } \frac{(a_2)_B}{(a_2)_A} = \frac{(k_{H_2})_A}{(k_{H_2})_B} \quad [\text{III.262}]$$

Pentru determinarea raportului activităților solutului în cei doi solvenți, trebuie cunoscut raportul constantelor Henry ale solutului în cele două soluții.

În cazul în care concentrația, exprimată ca fracție molară, nu este prea convenabilă, se poate lucra cu molalități. Astfel, dacă fracția molară din

ecuația  $f_2^g = k_H x_2^{\text{conv}}$ , se înlocuiește prin molalitate, se obține, la diluție extremă,  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$  [III.263]

$$\text{și } f_2^g = k_H \frac{n_2}{n_1} = k'_H \frac{m_2}{m_2^0} \quad [\text{III.264}]$$

$$\text{și } \lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{f_2^g}{m_2/m_2^0} = k'_H \quad [\text{III.265}]$$

care transpusă în cazul solutului repartizat între doi solvenți nemiscibili se scrie:

$$\lim_{(m_2)_A \rightarrow 0} \frac{(f_2^g)_A}{(m_2)_A/m_2^0} = (k'_H)_A \quad [\text{III.266}]$$

$$\text{și } \lim_{(m_2)_B \rightarrow 0} \frac{(f_2^g)_B}{(m_2)_B/m_2^0} = (k'_H)_B \quad [\text{III.267}]$$

La echilibru,  $(f_2^g)_A = (f_2^g)_B$  pentru că amândouă soluțiile sunt în echilibru cu aceiași vapori și urmează că:

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{(m_2)_A}{(m_2)_B} = \frac{(k'_H)_B}{(k'_H)_A} \quad [\text{III.268}]$$

așa că ecuația [III.262] devine:

$$(a_2)_B = (a_2)_A \lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{(m_2)_B}{(m_2)_A} \quad [\text{III.269}]$$

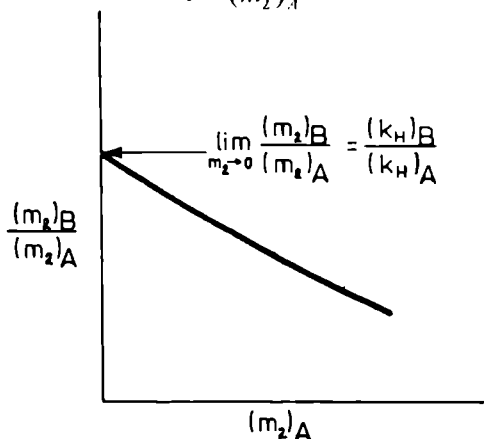


Fig. III.31. Extrapolarea datelor de distribuție pentru a obține factorul de conversie pentru activitățile solutului

Ecuația [III.269] se utilizează pentru calculul activității unui solut într-un solvent dacă se cunoaște activitatea solutului într-un alt solvent nemiscibil cu primul și dacă se pot determina molalitățile de echilibru în amândoi solvenții pentru domeniul de molalități dorit.

Valoarea  $\lim_{m_2 \rightarrow 0} \frac{(m_2)_H}{(m_2)_A}$  se obține din reprezentarea grafică a lui  $(m_2)_H/(m_2)_A$  funcție de  $(m_2)_A$  și extrapolare la  $(m_2)_A \rightarrow 0$  ca în figura III.31.

### III.5.4.7. Măsurători de echilibru de fază lichid-vapori

Datele corecte de echilibru lichid-vapori obținute experimental sunt preferabile datelor calculate fie cu ecuații de stare, fie din contribuții de grup.

Orice echilibru de fază presupune egalitatea temperaturii, presiunii și fugacităților parțiale ale componentilor individuali ale unui sistem în toate fazele sistemului, adică:

$$T_1 = T_2 = \dots$$

$$P_1 = P_2 = \dots$$

$$\tilde{f}_{i(1)} = \tilde{f}_{i(2)} = \dots \text{ cu } i = 1, 2, \dots, n \text{ componenți} \quad [\text{III.270}]$$

Pentru orice component al unui sistem prezent în faza lichidă și de vapori, ecuația [III.270] înseamnă:

$$\tilde{f}_i^g = \tilde{f}_i^l \quad [\text{III.271}]$$

adică:

$$\tilde{\phi}_i P y_i = \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \left( \int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{\bar{V}_i^l}{RT} dP \right) \quad [\text{III.272}]$$

din care se calculează coeficientul de activitate,  $\gamma_i$ :

$$\gamma_i = \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \cdot \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \frac{1}{(fP)_i} \frac{y_i}{x_i} \quad [\text{III.273}]$$

La presiuni de câteva atmosfere, factorul Poynting,  $FP$ , este foarte aproape de unitate și în mod curent este considerat 1. La presiuni moderate, raportul coeficienților de fugacitate poate fi și el considerat egal cu unitatea, așa că expresia de calcul a coeficientului de activitate, în forma sa cea mai simplă, este:

$$\gamma_i = \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \frac{y_i}{x_i} = \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \frac{y_i}{x_i} \quad [\text{III.274}]$$

Dacă se cunoaște ecuația de stare care guvernează starea de gaz, din datele de echilibru obținute, adică  $P$ ,  $T$  și compozițiile celor două faze în

echilibru, se pot calcula valorile coeficienților de activitate exact pentru punctele de echilibru măsurate. Pentru calcularea coeficienților de activitate în orice punct de echilibru, trebuie găsiți parametrii ecuațiilor de corelare a coeficienților de activitate ca funcții de  $T$ ,  $P$  și compoziție.

### III.5.4.8. Coeficienți de activitate la diluție infinită

Coeficienții de activitate la diluție infinită sunt utilizați în evaluarea parametrilor de corelare în ecuații de tip Margules, van Laar, Wilson etc. precum și în procesele de separare, acolo unde interesează domeniul diluțiilor avansate.

Tehnica experimentală actuală permite măsurători deosebit de precise la concentrații mici, mult mai precise decât acelea care se obțin din extrapolarea datelor de echilibru lichid-vapori.

Pentru obținerea coeficienților de activitate la diluție infinită prin metoda extrapolării, trebuie cunoscute diagramele temperaturii de fierbere funcție de compoziție la presiune constantă sau diagramele presiunii de vapori funcție de compoziție în condiții izoterme.

Metoda cea mai utilizată de determinare a coeficienților de activitate la diluție infinită este metoda gaz - cromatografiei. Metoda a fost introdusă prin 1952, iar acum este larg folosită, datorită tehnicilor experimentale de înaltă performanță. În principiu, sunt folosite două metode, amândouă utilizând un solvent de volatilitate redusă, adsorbit pe suport inert, ca de exemplu bile de sticlă. În prima metodă, metoda timpului de retenție, o cantitate de circa 1  $\mu$ l de solut este injectată în curentul de gaz purtător - de obicei heliu - care trece prin coloană. Coeficientul de activitate al solutului este corelat matematic cu timpul de retenție al solutului în coloană și cu alte proprietăți ale componentelor puri.

În cea de a doua metodă, 0,01 ml de solut sunt injectați în 20 ml de solvent și apoi introduși în cromatograf. Se măsoară variația în timp a concentrației solutului în gazul eluent.

Separarea cromatografică este caracterizată termodinamic, în anumite condiții de temperatură și presiune, prin constanta de repartiție:

$$K_c = \frac{a_2^f}{a_2^m} = \frac{c_2^f}{c_2^m} \cdot \frac{\gamma_2^f}{\gamma_2^m} = K_{cr} \cdot \frac{\gamma_2^f}{\gamma_2^m} \quad [\text{III.275}]$$

În relația de mai sus, cu indicele 2 s-a notat solutul mai volatil, cu exponenții  $f$  și  $m$ , faza staționară, respectiv faza mobilă, iar  $K_{cr}$  este așa-numitul coeficient cromatografic de repartiție [136].

Metoda timpului de retenție se bazează pe o serie de premize simplificatoare: coloana cromatografică funcționează în permanență în condiții de echilibru, presiunea în coloană este constantă, gazul purtător este insolubil în solvent (componentul nevolatil), solventul este absent în faza gazoasă, fenomenele de adsorbție sunt absente.

Trecând de la concentrații molare, la fracții molare și ținând seama că atât amestecul gazos cât și cel lichid sunt foarte diluate în component 2, rezultă:

$$K_{cr} = \frac{x_2^f}{x_2^m} \frac{n_1^f V^m}{n_3^m V^f} \quad [\text{III.276}]$$

Dar, conform legilor Raoult:  $P_i^m = f_2^{sat} x_2^f \gamma_2^f$  și Dalton

$$\frac{x_2^f}{x_2^m} = \frac{P^m}{P_2^{sat} \gamma_2^f} \quad [\text{III.277}]$$

Ținând seama de comportarea ideală a fazei gazoase și combinând ecuațiile [III.276] și [III.277], rezultă:

$$K_{cr} = \frac{RTn_1^f}{P_2^{sat} V^f \gamma_2^f} \quad [\text{III.278}]$$

Timpul de retenție (mărimea măsurată) este direct corelat, prin intermediul parametrilor de funcționare ai cromatografului, cu volumul de retenție  $V_N = K_{cr} \cdot V^f$ .

Pentru soluții ideal diluate și în condițiile comportării ideale a fazei gazoase, coeficientul cromatografic de repartiție capătă caracterul unei constante termodinamice, de aceea metoda este adecvată în principal pentru determinarea coeficientului de activitate la diluție infinită:

$$\gamma_2^\infty = \frac{RT}{P_2^{sat}} \frac{n_1^f}{V_N^\infty} \quad [\text{III.279}]$$

Așa cum se poate vedea din ecuația [III.278], metoda poate fi, în principiu, extinsă și la determinarea coeficienților de activitate la concentrații finite. Această extindere a fost realizată de Conder și Purnell [137-138], la sfârșitul anilor 1960.

Metoda cromatografică a fost, spre exemplu, folosită de Tassios [139] pentru aprecierea coeficienților de activitate la diluție infinită pentru unii

solvenți utilizați în distilare extractivă. Perechile de soluți, în rapoarte volumetrice egale, sunt injectate într-o coloană încărcată fie cu solvent, fie cu suport inert. Se înregistrează variația concentrației eluentului în gazul purtător. Din acest fel de măsurători s-au determinat și volatilitățile relative ale perechilor de soluți cu puncte de fierbere apropiate în diverși solvenți posibili pentru distilare extractivă.

Aceste două metode, a timpului de retenție și metoda *stripping*, au fost testate și de Santacesaria [140], pentru 6 hidrocarburi în solvenți de distilare extractivă ca: fenol, furfural și dimetil-formamidă. Metodele au fost îmbunătățite de Eckert și colaboratorii [141] care au măsurat coeficienții de activitate chiar în solvenți care sunt mai volatili ca soluții. S-au făcut măsurători în solvenți ca benzen, 1-2-diclorețan și etanol. Rezultatele sunt comparabile cu cele obținute din date de echilibru lichid-vapori și din date ebulliometrice.

Aplicarea metodei cromatografice în măsurarea echilibrelor de fază lichid-vapori este amplu considerată în lucrarea lui Lechter [142] care subliniază seriosul dezavantaj al metodei cromatografice și anume că nu se pot măsura cu precizie ambii coeficienți de activitate la diluție infinită ai unui sistem binar, ci numai al componentului mai volatil. Această informație experimentală este strict suficientă pentru ecuațiile în versiunea cu un singur parametru ca Margules, Wilson sau UNIQUAC.

Un avantaj important al metodei cromatografice constă în posibilitatea evaluării volatilităților relative ale amestecurilor în prezența unor solvenți mai puțin volatili.

Faptul că diferite amestecuri prezintă aceleași valori ale coeficienților de activitate la diluție infinită nu garantează că valorile la diferite concentrații intermediare ale coeficienților de activitate sunt identice așa cum se vede din figura III.32.

Deși nu permite investigarea abaterilor de la idealitate pentru toți componenții soluției, spre deosebire de metoda ebulliometriei diferențiale, metoda cromatografică este afectată de erori mult mai mici, în domeniul concentrațiilor extreme.

O altă metodă de obținere a coeficienților de activitate la diluție infinită este din date de echilibru lichid-vapori.

În condiții particulare izoterme, în cazul în care neidealitatea fazei de vapori este neînsemnată, Carlson și Colburn [105] calculează din ecuația



fundamentală a echilibrului de fază [III 273] scrisă în formă particulară pentru idealitatea fazei de vapori, coeficientul de activitate cu expresia:

$$\gamma_1 = \frac{P}{x_1 P_1^0} \gamma_1(x, P) \quad [\text{III.280}]$$

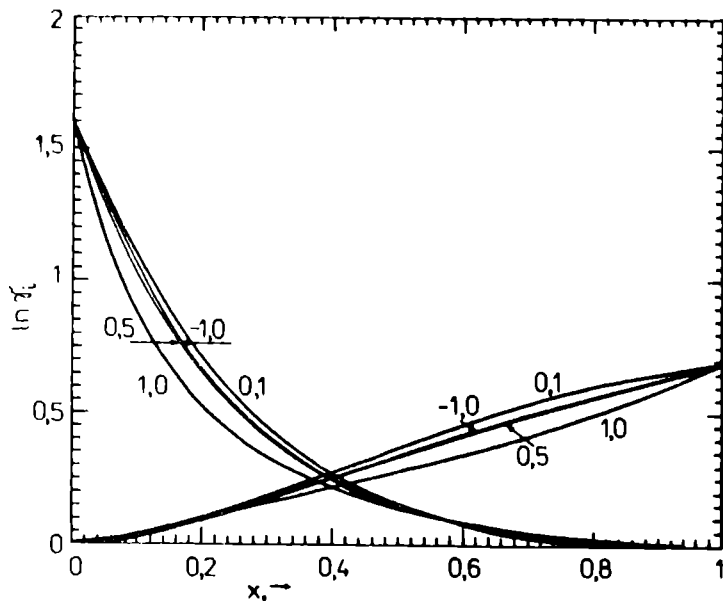


Fig. III.32. Sensibilitatea coeficienților de activitate NRTL în raport cu valorile parametrilor  $\alpha_{12}$ , obținuți din coeficienți de activitate la diluție infinită  $\gamma_1^\infty = 5$  și  $\gamma_2^\infty = 2$

Deoarece  $\gamma_1 \rightarrow 1$  când  $x_1 \rightarrow 0$ , se definește

$$\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{P - x_2 P_2^0}{x_1 P_1^0} \quad [\text{III.281}]$$

$$\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{P - x_1 P_1^0}{x_2 P_2^0} \quad [\text{III.282}]$$

Redlich și Kister [106] au propus obținerea coeficienților de activitate la diluție infinită din extrapolarea la diluție infinită a volatilității relative,  $\alpha$ .

Cum

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \alpha = \alpha_1 = \gamma_1^0 \frac{P_1^0}{P^0} \quad \text{și} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \alpha = \alpha_2 = \gamma_2^0 \frac{P_2^0}{P^0} \quad [\text{III.283}]$$

se obțin valorile limită ale coeficienților de activitate ca

$$\gamma_1^0 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{P_1^0}{P_1^0} \alpha_1 \quad \text{și} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{P_1^0}{P_2^0} \alpha_2 \quad [\text{III.284}]$$

O altă metodă folosită tot pentru măsurători izoterme este cea a lui Gautreaux - Coates, corespunzător căreia:

$$\gamma_1^0 = \frac{P_2^0 \phi_{1,2}^{0,0}}{P_1^0 \phi_{1,1}^{0,0}} \left[ 1 + \left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} \left( \frac{V_1^0 - V_2^0}{RT} \right) \right] \exp \left( - \int_{P_1^0}^{P_2^0} \frac{V_1^0}{RT} dP \right) \quad [\text{III.285}]$$

și

$$\gamma_2^0 = \frac{P_1^0 \phi_{2,1}^{0,0}}{P_2^0 \phi_{2,2}^{0,0}} \left[ 1 - \left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} \left( \frac{V_1^0 - V_2^0}{RT} \right) \right] \exp \left( \int_{P_2^0}^{P_1^0} \frac{V_2^0}{RT} dP \right) \quad [\text{III.286}]$$

În aceste ecuații, mărimile cele mai importante sunt pantele  $(dP/dx_1)_{x_1=0}$  și  $(dP/dx_1)_{x_1=1}$ .

Determinarea acestora se face mai ușor folosind funcția auxiliară introdusă de Ellis și Jonah [143]

$$P_D = P - P_2^0 - (P_1^0 - P_2^0)x_1 \quad [\text{III.287}]$$

care are următoarele proprietăți limită

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left( \frac{P_D}{x_1 x_2} \right) = 0 \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{dP}{dx_1} \frac{dx_1}{1 - 2x_1} = \left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} \quad [\text{III.288}]$$

și

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \left( \frac{P_D}{x_1 x_2} \right) = \left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1} - \left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} \quad [\text{III.289}]$$

Prin urmare, pantele sunt

$$\left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} = \left( \frac{P_D}{x_1 x_2} \right)_{x_1=0} + \frac{P_1^0 - P_2^0}{x_1} \quad [\text{III.290}]$$

și

$$\left( \frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1} = \left( \frac{P_D}{x_1 x_2} \right)_{x_1=1} + \frac{P_1^0 - P_2^0}{x_1} \quad [\text{III.291}]$$

Maher [144] și colaboratorii au observat că de fapt  $P_{12}/x_1x_2$  variază liniar cu  $x_1$ .

Pentru a obține valori precise ale coeficienților de activitate la diluție infinită, trebuie făcute măsurători foarte precise în domeniul concentrațiilor mici, urmate apoi de extrapolarea la diluție zero sau infinită.

Eckert și colaboratorii [145] au înfruntat dificultățile măsurărilor ebulliometrice, măsurând diferențele între temperaturile de fierbere ale solvenților și ale soluțiilor diluate cu termometre capabile să detecteze  $10^{-3}$  K și concentrații cu o precizie de  $5 \cdot 10^{-3}$  în fracție molară. Un ebulliometru precis pentru concentrații mai mici de 3% a fost utilizat de Tochigi și Kojima [146] care au folosit coeficienții de activitate la diluție infinită pentru calcularea coeficienților de activitate prin metoda ASOG.

## Bibliografie

1. P. G. Mikolaj și D. Lachman, A. I. Ch. E. Journal, 17, 2, 343 (1971).
2. L. C. Yen și S. S. Woods, A. I. Ch. E. Journal, 12, 95-105 (1966).
3. L. C. Yen și R. E. Alexander, A. I. Ch. E. Journal, 11, 334 (1965).
4. A. L. Lydersen, R. A. Greenkorn și O. A. Hongen, *Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids*, Univ. Wisconsin, Coll. Eng., Eng. Exp. St. Rep.4, Madison, Wis, Oct. 1955.
5. B. I. Lee și M. G. Kesler, A. I. Ch. E. Journal, 21, 510 (1975).
6. R. D. Gunn și T. Yamada, A. I. Ch. E. Journal, 17, 1341-1346 (1971).
7. H. G. Rackett, J. Chem. Eng. Data 15, 514-520 (1970) și 16, 308-312 (1971).
8. C. F. Spencer și R. P. Danner, J. Chem. Eng. Data 17, 236-240 (1972) și 18, 230-240 (1973).
9. T. Yamada și R. D. Gunn, J. Chem. Eng. Data 18, 2, 334-350 (1973).
10. F. A. Gothard, *Echilibre lichid-vapori*, Edit. Academiei, București, 1975, p. 83-94 și M. Codrea și F. A. Gothard, *Lucrările seminarului "Echilibre lichid-vapori"*, Ploiești, 1971-1974.

11. V. L. Bhirud, A. I. Ch. E. Journal, 24, 880 (1978)
12. P. I. Chueh și J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. 60, 34-52 (1968)
13. Citat în R. C. Reid, J. M. Prausnitz și T. K. Scherwood, *The Properties of Liquids and Gases*, McGraw-Hill, N. Y., 1976, p. 57-59.
14. R. F. Fedors, Poly. Eng. Sci., 14, 147, 153 (1974).
15. I. Prigogine, A. Bellemans și V. Mathot, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland, Amsterdam, 1957.
16. R. Vilcu, *Termodinamică chimică*, Edit. Tehnică, București, 1996.
17. J. A. Barker, J. Chem. Phys., 20, 1526-1532 (1952).
18. T. S. Ree și A. Eyring, J. Chem. Phys., 41, 524-534 (1964) și J. Phys. Chem., 66, 221 (1964).
19. H. Eyring, T. Ree și N. Hirai, Proc. Natl. Acad. Sci., 44, 683-673 (1958).
20. A. R. Miller, Proc. Comb. Phil. Soc., 38, 109-124 (1942).
21. M. L. Huggins, *Thermodynamic Properties of Solutions*, N. Y. Acad. Sci, 43, 1-32 (1942).
22. E. S. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
23. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 9, 660-661 (1941).
24. A. J. Staverman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 69, 163-174 (1956).
25. H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths, London, 1956.
26. W. J. Trappeniers, Chem. Phys. Lett., 5, 541-545 (1970).
27. L. A. Kleintjens, J. Supercrit. Fluids, 1, 23-48 (1988).
28. L. A. Kleintjens și R. Koningsveld, Fluid Phase Equilibria 10, 183-201 (1983).
29. E. Nies, L. A. Kleintjens, R. Koningsveld, R. Simho și R. K. Jain, Fluid Phase Equilibria 12, 11-23 (1983).
30. J. E. Lennard-Jones și A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (A) 163, 53-63 (1937).
31. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 3, 300-330 (1935).
32. I. Prigogine și G. Gariakian, J. Chim. Phys., 45, 273 (1948).
33. M. D. Donohue și J. M. Prausnitz, Can. J. Chem., 53, 1586 (1975).
34. W. Sheng și B. C.-Y. Lu, Fluid Phase Equilibria, 54, 167-189 (1990).
35. G. M. Sowers și S. I. Sandler, Fluid Phase Equilibria 63, 1-25 (1991).

36. Y. Song și E. A. Mason, *Phys. Rev. A*, 42, 4743-4755 (1990) și *Fluid Phase Equilibria* 88, 25-34 (1993).
37. R. A. Orwell și P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6814-6822 (1967).
38. H. Tompa, *Trans. Farad. Soc.*, 48, 363 (1952).
39. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtiss și R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New York, 1954.
40. R. K. Jain și R. Simha, *J. Chem. Phys.* 70, 2792-2801 și 5329-5337 (1970).
41. I. C. Sanchez și R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, 80, 2352-2360 și 2568-2575 (1976).
42. J. H. Vera, *Polymer J.*, 14, 1681-1689 (1986).
43. C. Panayiotu și J. H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, 59, 501-513 (1981).
44. G. Wilczek-Vera și J. H. Vera, *Fluid Phase Equilibria* 59, 5-30 (1990).
45. S. Kémeny, G. J. Balog, Gy. Radnai, J. Sawinsky și G. Rezessy, *Fluid Phase Equilibria* 54, 247-275 (1990).
46. N. A. Smirnova și A. I. Victorov, *Fluid Phase Equilibria* 34, 235-250 (1987).
47. J. H. Keenan et al., *Steam Tables Thermodynamic Properties of Water*, Wiley, N. Y., 1969.
48. S. Wood, R. Battino, *Thermodynamics of Chemical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1990.
49. J. V. Larkin, *Selected Data on Mixtures*, International Data Series B, Thermodynamic Properties of Aqueous Organic Systems, Engineering Sciences Data Unit. Ltd., 1978.
50. J. S. Rowlinson și F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, 1982.
51. O. Redlich, *Thermodynamics Fundamentals and Applications*, Elsevier, 1979.
52. J. Bett, J.S. Rowlinson și A. Saville, *Thermodynamics for Chemical Engineers*, New York, 1975.
53. International Data Series: Data on Mixtures, Thermodynamics Research Center, Texas A and M University, 1973-1981.
54. J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz și R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand, 1970.

55. T. E. Anderson, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 19, 1 (1980) și 19, 9 (1980)
56. M. J. Holmes și M. van Winkle, *Ind. Eng. Chem.* 62, 21-31 (1970)
57. K. L. Hoy, *J. Paint Technology*, 42, 541, 76-118 (1970)
58. C. Hansen și A. Beerbower, *Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement* (1971).
59. E. J. Henley și J. D. Seader, *Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, 1981.
60. K. C. Chao și J. D. Seader, *A. I. Ch. E. Journal* 7, 598-605 (1961).
61. G. Maffiolo, J. Vidal și L. Aeselineau, *Chem. Eng. Science* 30, 625-630 (1975).
62. T. E. Daubert, M. S. Graboski și R. P. Danner, *Technical Data Book - Petroleum Refining*, 8-78, American Petroleum Institute (1978).
63. A. F. Barton, *Chem. Reviews*, 75, 730-753 (1975).
64. *Handbook of Solubility Parameter and Other Cohesive Parameters*, Wiley and Sons, New York, 1991.
65. J. G. Helpinstill, M. van Winkle, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 7, 213-220 (1968).
66. G. M. Wilson și C. H. Deal, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1, 20-23 (1962).
67. E. L. Derr și M. N. Papadopoulos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2285 (1959).
68. K. Kojima și K. Tochigi, *Prediction of Vapour-Liquid Equilibria by the ASOG Method*, Elsevier, 1979
69. L. Tochigi, B. C.-Y. Lu, K. Ochi și K. Kojima, *A. I. Ch. E. Journal*, 27, 1022-1024 (1981).
70. Aa. Fredenslund, J. Gmehling și P. Rasmussen, *Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
71. J. Gmehling și V. Onken, *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt (BRD), 1, 13 parts, 1977.
72. T. Magnussen, R. Rasmussen și Aa. Fredeslund, *UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria*, I.E.C. Proc. Des. Dev., 20, 331-339 (1981).
73. J. Gmehling și V. Weidlich, *Fluid Phase Equilibria* 27, 171 (1986).

74. J. Gmehling (Ed), *Dortmund Data Book*, Lehrstuhl Technische Chemie B, Universität Dortmund, 1977
75. B. L. Larsen, P. Rasmussen și Aa. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2274 (1987)
76. H. S. Elbro, Aa. Fredenslund și P. Rasmussen, *Report SEP 8819*, Institutet for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark, 1988.
77. B. Sander, Aa. Fredenslund și P. Rasmussen, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171 (1986).
78. T. Oishi și J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 17, 333 (1978).
79. J. T. Suarez, C. Torres - Marchal și P. Rasmussen, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 782 (1989).
80. D. Wu, L. Longinger și J. C. Klein, Presented at XIX FATIPEC Congress, Aachen, 1988.
81. Aa. Fredenslund și P. Rasmussen, *Report SEP 8807*, Institutet for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark, 1988.
82. Aa. Fredenslund, *Fluid Phase Equilibria*, 52, 135 (1989).
83. J. Gmehling, D. Tiegs și U. Knipp, *Fluid Phase Equilibria*, 54, 147 (1990).
84. H. V. Kehiaian și S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilibria*, 17, 139-145 (1984).
85. H. V. Kehiaian, *Ber. Bun. Sengers. Phys. Chem.*, 81, 908 (1977).
86. H. V. Kehiaian, R. Bravo, M. Barral, M. I. Paz Androde, H. Scuien și J.P.E. Grolier, *Fluid Phase Equilibria*, 17, 187-216 (1984).
87. H. V. Kehiaian și B. Morangiu, *Fluid Phase Equilibria*, 21, 197-209 (1985).
88. H. V. Kehiaian, *Pure and Appl. Chem.*, 57, 15 (1989).
89. E. H. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
90. J. H. Vera și J. Vidal, *Chem. Eng. Sci.*, 39, 651 (1984).
91. J. A. Abusleme și J. H. Vera, *Fluid Phase Equilibria*, 22, 123 (1985) și 44, 273 (1989).
92. J. A. Abusleme și J. H. Vera, *A. I. Ch. E. Journal*, 21, 116 (1989).
93. E. J. Koukios, C. H. Chien, R. A. Greekorn și K. C. Chao, *A. I. Ch. E. Journal*, 30, 662 (1984).

94. D. E. Eckart, D. W. Arnold, R. A. Greekorn și K. C. Chao, *A. I. Ch. E. Journal*, 32, 307 (1986).
95. H. S. Wu și S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 881-889 (1991).
96. I. Sandler, *Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, New York, 1994.
97. J. Mollerup, *Fluid Phase Equilibria*, 7, 121-138 (1981).
98. E. Hala, J. Pick, V. Fried și O. Vilim, *Vapor-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, 1967.
99. H. Hirata, S. Ohe și K. Nagahama, *Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier, 1976.
100. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler și E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd. ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
101. H. C. Carlson și H. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 581 (1942).
102. O. Redlich și A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1945).
103. G. Scatchard și W. J. Hamer, *J. A. Ch. S.*, 57, 1805-1809 (1935).
104. J. J. van Laar, *Z. Physik. Chem.* 72, 723-751 (1910).
105. C. Black, *Ind. Eng. Chem.* 50, 403-412 (1958).
106. H. R. Null, *A. I. Ch. E. Symposium Series* 63, 52-56 (1967).
107. H. C. van Ness și M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*, McGraw-Hill, New York, 1982, ser. 5-7.
108. G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 127-130 (1964).
109. H. Renon, *J. M. Prausnitz, A. I. Ch. E. Journal*, 15, 785 (1969).
110. J. H. Hildebrand și R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3<sup>rd</sup> ed., 1950, reprinted by Dover Publication, New York, 1964.
111. G. Maurer și J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilibria*, 2, 91 (1978).
112. T. Nitta și T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan*, 7, 381-382 (1974).
113. T. Tsuboka și T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 404-406 (1978).
114. J. Gmehling și V. Onken, *Int. Chem. Eng.*, 19, 566-570 (1979).
115. J. M. Prausnitz, *Proceedings, 2<sup>nd</sup> International Conference, Berlin E FCE, DECHEMA*, 231-282 (March 21, 1980).
116. T. F. Anderson și J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17, 552-567 (1978).



117. K. H. S. Miyahara și K. Kitamura, J. Chem. Eng. Japan 3, 157-160 (1970).
118. A. J. Ladurelli, Ind. Eng. Chem. Fundam., 14, 191-195 (1975).
119. N. Silverman și D. Tassios, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, 13-20 (1977).
120. M. Hiranuma, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 219-222 (1974).
121. H. W. Schulte, P. Grenzheuser și J. Gmehling, Fluid Phase Equilibria 4, 185-196 (1980).
122. T. Tsuboka și T. Katayama, J. Chem. Eng. Japan 8, 181-187 (1975).
123. H. Renon și J. M. Prausnitz, A. I. Ch. E. Journal 14, 135-144 (1968).
124. J. M. Marina și D. P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 67-71 (1973).
125. J. Gmehling, V. Onken, W. Arlt, J. Rarey-Nies și D. Tiegs, Vapour Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt/Main (1979).
126. D. S. Abrams și J. M. Prausnitz, A. I. Ch. E. Journal 21, 116-128 (1975).
127. R. C. Reid și B. L. Beagle, A. I. Ch. E. Journal 23, 726-732 (1977).
128. S. Skjold - Jorgensen, B. Kolbe, J. Gmehling și P. Rasmussen, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, 714-722 (1979), Chem. Eng. Science 35, 2389-2403 (1980) și 37, 99-111 (1982).
129. J. A. Zarkarian, F. E. Anderson, J. A. Boyd și J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, 657-661 (1979).
130. G. Maurer și J. M. Prausnitz, Fluid Phase Equilibria, 2, 9-99 (1978).
131. I. Nagata și K. Katoh, Fluid Phase Equilibria, 5, 225-244 (1980).
132. I. Kikic și P. Alessi, Canad. J. Chem. Eng., 55, 78-81 (1977) și 58, 253-258 (1980).
133. A. E. Krumins, A. K. Rastagi, M. E. Rusak și D. Tassios, Canad. J. Chem. Eng. 58, 663-669 (1980).
134. C. A. Eckert, E. R. Thomas și K. P. Johnson, Proc. 2<sup>nd</sup> International Conf. on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, West Berlin, March 1990.
135. I. M. Klotz și R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, A Wiley - Interscience Publication, J. Wiley & Sons Inc., 1994.

136. R. Vileu și M. Leca, *Termodinamica polimerilor prin cromatografie de gaze*, Ed. Academiei, București 1987, p. 44 și 121
137. J. R. Conder și J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc. 64, 1505 și 3100 (1968).
138. J. R. Conder și J. H. Purnell, Trans. Faraday Soc. 65, 832 și 839 (1969).
139. D. P. Tassios, I. E. C. Proc. Des. Dev., 11, 43 (1972)
140. E. Santacesaria, Fluid Phase Equilibria, 3, 167 (1979)
141. C. A. Eckert, B.-A. Newman, G. L. Nicolaidis și T. C. Long, A. I. Ch. E. Journal, 27, 33 (1981).
142. T.M. Letcher în M.L. McGhashan - editor, *Chemical Thermodynamics*, vol. 2, Specialist Periodical Report, p. 416-70, The Chemical Society, London (1978).
143. S. R. M. Ellis și D. A. Jonah, Chem. Eng. Science, 17, 971-976 (1962)
144. P. J. Maher și B. D. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 354-357 (1979).
145. C. A. Eckert, E. R. Thomas, B. A. Newman și G. L. Nicolaidis, J. Chem. Eng. Data 27, 233-240 (1982).
146. K. Tochigi și K. Kojima, Chem. Eng. Japan, 9, 267-273 (1976)

## ECHILIBRUL DE FAZĂ ÎN SISTEME MONOCOMPONENTE

### IV.1. Teoria generală a transformărilor de fază

Transformarea de fază constă în modificarea stării unui sistem eterogen, la echilibru, prin unul din procesele de mai jos: modificarea stării de agregare a compuşilor constitutivi, trecerea dintr-o formă cristalină în alta, transformarea din compuşi feromagnetici în paramagnetici, transformarea din conductori normali în supraconductori etc.

Transformările de fază sunt clasificate în transformări de ordinul 1, 2, 3.

Ehrenfest [1] stabileşte că ordinul unei transformări de fază este dat de ordinul acelor derivate ale potenţialului termodinamic care înregistrează variaţii finite în punctul de tranziţie. Se precizează că o transformare de fază este de ordinul  $n$  dacă derivatele entalpiei libere Gibbs de acelaşi ordin prezintă discontinuitate, la o temperatură de echilibru, iar toate derivatele care le preced sunt continue [2].

Deci, dacă două faze diferite ale aceluiaşi component ating echilibrul, potenţialele chimice ale componenţilor sunt egale, dar derivatele de diferite ordine, care înseamnă volume, entropii, entalpii etc. înregistrează variaţii bruşte.

Astfel, tranziţiile de fază de ordinul 1 sunt acele transformări pentru care  $G = G(T)$  este o funcţie continuă, dar derivatele de ordinul 1 în raport cu variabilele intensive  $T$  şi  $P$ , adică  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ ,  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ , înregistrează variaţii bruşte la tranziţia de fază, curbele  $C_p = C_p(T)$ ,  $V = V(P)$  şi  $S = S(T)$  înregistrând discontinuitate, aşa cum se vede din figura IV.1.

Pentru astfel de tranziţii de fază  $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$ ,

$$\alpha = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \alpha \text{ și } \beta = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = \alpha \quad [IV.1]$$

În aceste tranziții, variațiile entalpice ( $\Delta H \neq 0$ ) se datorează modificării energetice a structurii fazelor, variațiile de entropie  $\Delta S = \Delta H/T \neq 0$  marchează trecerea sistemului dintr-o stare cu o anumită ordine la o altă stare, caracterizată de o altă ordine în timp ce  $\Delta T \neq 0$  pune în evidență modificarea geometriei de aranjare a particulelor în noua structură.

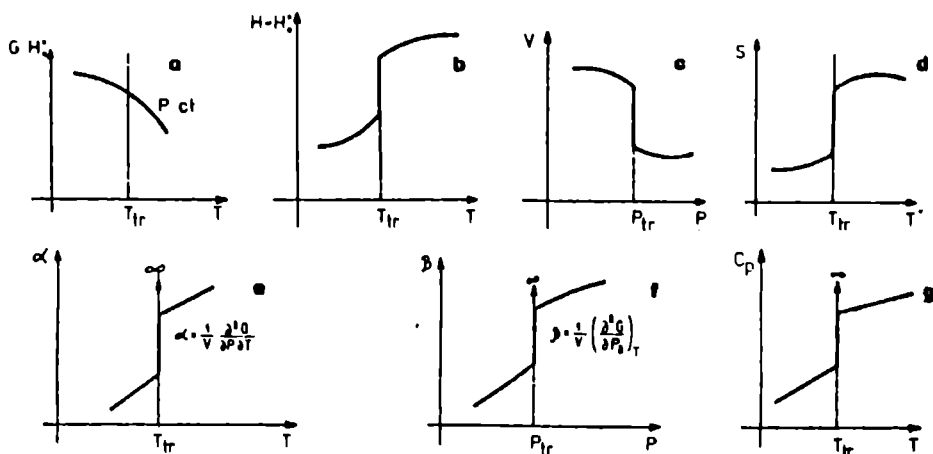


Fig. IV.1. Variațiile funcțiilor termodinamice în tranzițiile de fază de ordinul I

Landau [3] a dat în 1937 o teorie a tranzițiilor de fază, în care diferențierea între acestea se face în baza unui alt criteriu (de natură mai mult calitativă) și anume maniera în care transformările structurale asociate tranziției se produc la nivel atomic sau molecular. În cazul transformărilor de ordinul I, schimbările se produc brusc, după cum urmează:

- la temperatura de transformare alotropică se trece dintr-o dată de la o rețea cristalină la alta;

- până la temperatura de topire există o aranjare regulată pe distanțe mari a particulelor în rețeaua cristalină, peste această temperatură ordinea există doar pe distanță echivalentă cu câteva diametre moleculare;

- la temperatura de fierbere, particulele constituente ale lichidului capătă mișcare de translație liberă pe distanțe mari, ceea ce în lichid nu era posibil datorită interacțiilor puternice cu vecinii apropiați.

În cazul transformărilor de ordinul 2, aranjarea particulelor în faza stabilă la temperaturi joase începe să se schimbe înaintea temperaturii de tranziție. Cu alte cuvinte, dispoziția particulelor se schimbă în mod continuu, în jurul acestei temperaturi.

Astfel, tranziția la starea seignetto-electrică a titanatului de bariu ( $BaTiO_3$ ) are loc cu migrarea atomilor de  $O$  și  $Ti$  de-a lungul uneia din axele rețelei cubice, stabilă la temperaturi ridicate. Această migrare începe la o anumită temperatură; în același timp, simetria înaltă a rețelei cubice este distrusă, trecându-se la una tetragonală. Migrarea atomilor continuă în rețeaua de tip tetragonal, până la desăvârșirea procesului, considerat o tranziție de fază de ordinul doi (figura IV.2).

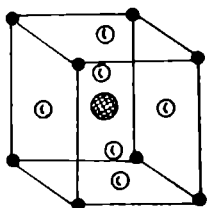


Fig. IV.2. Rețeaua cubică a  $BaTiO_3$ ; • atomii de Ba; ⊙ atomii de  $O_2$ ; ⊗ atomii de Ti

Din studiul termodinamic al unui număr mare de solide, a rezultat că o proporție importantă (circa 30%) prezintă transformări de fază care nu sunt conforme cu teoria simplă a tranzițiilor de ordinul 1, de multe ori nici în teoria transformărilor de ordin superior a lui Ehrenfest. Acest lucru se întâmplă în special în cazul substanțelor organice cu mase moleculare mari.

Transformările de fază în polimeri depind de masa moleculară medie și de gradul de cristalinitate al acestora. Ele se încadrează numai parțial în prevederile teoriei transformărilor de fază de ordinul 2. Dispersia masei moleculare și neomogenitatea cristalinității polimerilor sunt probabil cauzele principale ale deosebirilor între transformările de fază în compuși macromoleculari și cele ale corpurilor pure cu masă moleculară mică. Tranzițiilor între stările caracteristice polimerilor - vitrosă, înalt elastică și fluid vâscoasă - le corespunde din punct de vedere structural, pe măsura creșterii temperaturii, o intensificare a mișcărilor de vibrație și rotație a segmentelor din lanțurile macromoleculare și a grupărilor laterale.

Dar abateri de la comportarea tipică în tranziții de ordinul 1 se întâlnesc și în cazul unor substanțe micromoleculare. Astfel, în apropierea temperaturii de tranziție, entropia poate înregistra o creștere mai rapidă decât ar rezulta din extrapolarea creșterii anterioare. O astfel de comportare se poate

înregistra de o parte, de alta, sau de amândouă părțile, în raport cu temperatura de tranziție (fig. IV. 3). Această comportare semnalează faptul că în domeniul de temperatură respectiv au loc procese care indică începutul transformării de fază.

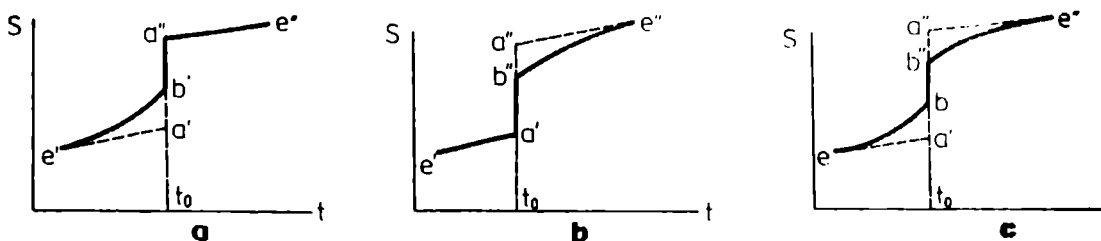


Fig. IV.3. Creștere anormală a entropiei de o parte și de alta a temperaturii de tranziție

O comportare similară se constată și în raport cu volumul. Sunt foarte ușor de observat, de asemenea, creșteri anormale ale coeficienților legați de derivatele de ordinul doi ale potențialului termodinamic ca:  $C_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta_T$ .

În urma acestui tip de comportare, saltul valorii derivatelor de ordinul unu ale potențialelor termodinamice ( $S$ ,  $V$ ,  $H$ ), la punctul de tranziție se diminuează.

S-au constatat astfel de comportări denumite *transformări premergătoare* la o gamă largă de substanțe, de la metale (în apropierea temperaturii de topire, coeficientul de dilatare al  $Cd$  și  $Zn$  devine anormal de mare) până la compuși organici (valori anormal de mari ale  $C_p$  înainte de punctul de topire în cazul  $CH_3-CCl_3$ , abateri de la valorile normale ale diferiților parametri pe un domeniu de circa  $15^\circ$  sub punctul de topire, la hidrocarbura  $C_{18}H_{38}$ ).

La limită, saltul se poate micșora atât de mult încât să se anuleze. Curbele reprezentând variațiile entropiei și volumului celor două faze se racordează, prezentând o tangentă verticală comună (fig. IV.4).

Aceasta nu înseamnă că transformarea a devenit de ordinul 2. Diferența constă tocmai în această tangentă verticală, care denotă că derivatele de ordinul doi ale entalpiei libere (și mărimile asociate lor) tind spre valori infinite la punctul de tranziție. Această transformare a fost denumită *transformarea limită de ordinul unu*.

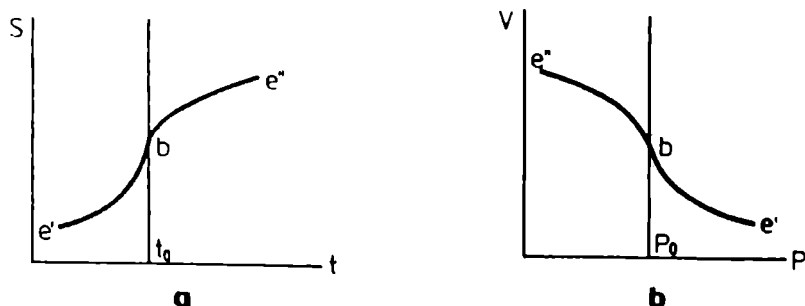


Fig. IV.4. Transformări premergătoare: a)  $\Delta S = 0$  ; b)  $\Delta V = 0$

Akopian [4, p. 280] sintetizează observațiile asupra variațiilor funcțiilor termodinamice în tranziții de ordinul 1 și 2 după cum urmează.

#### Ordinul unu

- 1)  $G^{\beta} - G^{\alpha} = 0$
- 2)  $V^{\beta} - V^{\alpha} = \text{finit (la limită 0)}$   
 $S^{\beta} - S^{\alpha} = \text{finit (la limită 0)}$
- 3)  $C_p^{\alpha} = C_p^{\beta} = \infty$   
 $\alpha_p^{\alpha} = \alpha_p^{\beta} = \infty$   
 $\beta_p^{\alpha} = \beta_p^{\beta} = \infty$

#### Ordinul doi

- 1)  $G^{\beta} - G^{\alpha} = 0$
- 2)  $V^{\beta} - V^{\alpha} = 0$   
 $S^{\beta} - S^{\alpha} = 0$
- 3)  $C_p^{\beta} - C_p^{\alpha} = \text{finit}$   
 $\alpha_p^{\beta} = \alpha_p^{\alpha} = \text{finit}$   
 $\beta_p^{\beta} - \beta_p^{\alpha} = \text{finit}$

Transformarea de fază lichid-vapori în sisteme monocomponente, la punctul critic, poate fi considerată ca un caz particular de transformare limită de ordinul 1.

## IV.2. Tranziții de fază de ordinul I

### IV.2.1. Ecuații generale

La echilibrul între două faze, în sistem monocomponent, varianța sistemului este  $f = 1 + 2 - 2 = 1$ . Deci la variația unui parametru de stare

( $T$  sau  $P$ ), pentru a menține cele două faze în echilibru, celălalt parametru de stare trebuie să aibă o valoare determinată. La o valoare determinată a oricăruia din cei doi parametri intensivi (termic și mecanic), procesul va decurge în condiții izoterm-izobare.

În sistemele cu un singur component nepunându-se problema compoziției fazelor, se va urmări variația temperaturii de echilibru între faze cu presiunea, sau reciproc, deci se va aplica ecuația Clausius-Clapeyron particularizată pentru cazul  $C = 1$ .

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{ech}} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} \quad [\text{IV.2}]$$

$$\text{sau } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{ech}} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad [\text{IV.3}]$$

Dar cum transformarea de fază decurge în condiții izobare și sistemul se află permanent în stare de echilibru ( $dQ' = 0$ ), din ecuația  $dG = dH - TdS$  rezultă  $TdS = dH$ . Trecând de la procesul diferențial la procesul integral cu un mol de component transferat dintr-o fază în alta, rezultă:

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \quad [\text{IV.4}]$$

Ecuația [IV.4] permite calculul entropiei de tranziție de fază, din căldura latentă respectivă și temperatura la care are loc tranziția. Ecuația [IV.3] devine:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{ech}} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad [\text{IV.5}]$$

Ecuația Clausius-Clapeyron, în forma particulară pentru sisteme monocomponente, poate fi obținută în mod simplu și din condiția de echilibru:

$$dG^{\beta} - dG^{\alpha} = 0 \quad [\text{IV.6}]$$

Scriind pe  $dG^{\alpha}$  și  $dG^{\beta}$  ca diferențiale totale exacte și ținând seama că

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \text{ și } \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \text{ rezultă:}$$

$$-S^{\alpha} dT + V^{\alpha} dP = -S^{\beta} dT + V^{\beta} dP \quad [\text{IV.7}]$$

ecuație echivalentă cu [IV.3].



Ilustrarea grafică a modului cum ecuația Clausius-Clapeyron [IV.3] rezultă din condiția de echilibru [IV.6] ( $\mu = G$  pentru sisteme monocomponente) se poate vedea în figura IV.5.

Termenul tranziție de fază este utilizat în locul celui mai general, de transformare de fază, pentru cazul când fazele sunt definite în sensul clasic al cuvântului. Acest caz corespunde transformărilor de fază de ordinul I.

Ecuația Clausius-Clapeyron este deci ecuația diferențială care redă analitic curba de echilibru între faze, în coordonate  $P$ - $T$ .

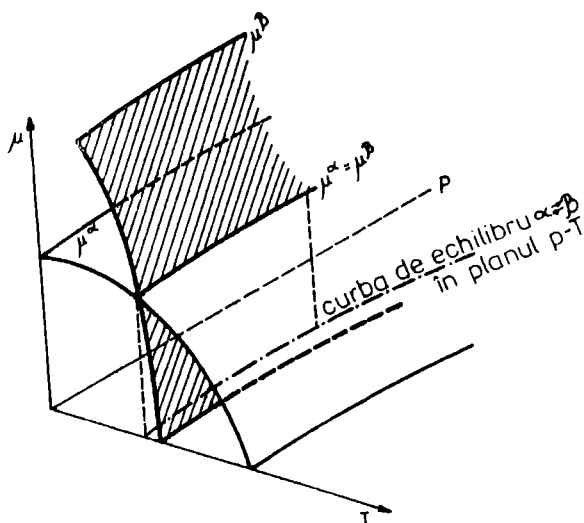


Fig. IV.5. Suprafețele  $\mu = \mu(T, P)$  se intersectează determinând echilibrul de faze  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ , dar în diagrama  $P$ - $T$  se reprezintă proiecția curbei de echilibru din spațiu

Dacă ambele faze sunt condensate (cazul transformărilor alotropice sau polimorfe și al topirii), analiza ecuației [IV.5] scrisă în forma:

$$\left( \frac{d \ln T}{dP} \right)_{\text{ech}} = \frac{\Delta T^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad \text{[IV.8]}$$

dă indicii asupra pantei dependenței temperaturii de tranziție de presiune. Datorită densităților apropiate ale celor două faze, asociate cu valori apreciable ale căldurilor latente, aceste temperaturi de tranziție sunt puțin

influențate de presiunile accesibile în mod obișnuit. Între densitățile lichidului și solidului ale aceleiași substanțe, diferența nu depășește în general 15%, în cazul transformărilor alotropice fiind chiar mai mică. Căldurile latente ale aceluiași transformări sunt cu cel mult un ordin de mărime mai mici decât căldura de vaporizare la punctul normal de fierbere. O presiune de 1000 atm produce variații ale temperaturii de topire care ating rareori 20°C, fiind în general mult mai mici (tabelul IV.1).

Tabel IV.1. Puncte de topire și triple pentru câteva substanțe organice

Substanța	Punct triplu		
	$T_i$ (°C)	$T$ (°C)	$P$ (tor)
Naftalină	80,2	80	7,4
Tetraclorură de carbon	-22,96	-22,6	7,9
Acid acetic	16,6	16,7	9,7
Benzen	5,5	5,47	36,1
	32,5		1000 (mmHg)
	114,6		5000 (mmHg)
	190,5		10000 (mmHg)
Amoniac	-77,71	-77,7	43,4
Metan	-182,5	-183,2	70
Camfor	179,5	175	354
Cianogen	-27	-27,92	555
Acetilena	-81,5	-81	950
Dioxid de carbon	-56	-56,4	3906

Situația este radical diferită atunci când una din faze este gazoasă. În afara domeniului din proximitatea punctului critic, diferența dintre volumul fazelor gazoasă și condensată este de mai multe ordine de mărime. Astfel, în calculul lui  $\Delta V^{a \rightarrow g}$ ,  $V^a$  poate fi neglijat, iar  $V^g$  poate fi exprimat cu ajutorul ecuației de stare:  $PV^g = ZRT$ .

Ecuația [IV.5] devine:

$$\left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{ech} = \frac{\Delta H^{a \rightarrow g}}{ZRT^2} \quad [IV.9]$$

În cazul comportării ideale a fazei gazoase,  $Z = 1$ .

Dacă volumul fazei lichide nu este neglijabil, în raport cu al celei gazoase, se poate aplica același tip de ecuație de stare și fazei lichide, ecuația [IV.9] devenind, pentru echilibrul de vaporizare:

$$\left( \frac{d \ln P}{dT} \right)_{\text{ech}} = \frac{\Delta' H}{RT^2 \Delta' Z} \quad [\text{IV.10}]$$

Este ușor de observat că modificarea presiunii produce variații însemnate ale temperaturilor de fierbere și sublimare. Acest fapt are implicații practice importante, cum ar fi fierberea apei la temperaturi diferite de punctul normal de fierbere în funcție de presiune, procese de distilare conduse la presiuni sub sau supraatmosferice etc.

Ecuația [IV.10] a fost scrisă considerând presiunea ca variabilă independentă. Variația presiunii de vapori cu temperatura este o problemă esențială în aplicațiile practice ale echilibrelor de fază. Ecuațiile presiunii de vapori ale corpurilor se obțin, de obicei, prin integrarea ecuației [IV.10]. Un capitol special este rezervat acestei problematice.

Diagrama de fază simplă a unui compus pur, ce prezintă o singură fază solidă, este prezentată în figura IV.6.

Problema diagramelor de fază ale componentelor puri este însă mult mai complexă și va fi analizată în secțiunea [IV.2.8].

Reprezentarea spațială a diagramelor de echilibru în coordonate  $P$ - $T$ - $V$  este schematizată în figura IV.7.

Curbele de echilibru între faze reprezintă echilibre stabile până la limita de coexistență a fazelor. Această limită poate fi punctul critic, caracterizat de  $T_C$ ,  $P_C$ ,  $V_C$  pentru echilibrul de fază  $L \leftrightarrow V$ ; poate fi o limită critică pentru solidificarea gazelor (spre exemplu pentru  $He$ ,  $T_C = 90K$ ,  $V_C = 8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  și  $P_C = 29000 \text{ atm}$ ); sau o limită pentru curba de topire  $S \leftrightarrow L$ . Ultimele două posibilități sunt discutabile pentru că un astfel de punct critic ar însemna de fapt posibilitatea de transformare continuă a unei faze ordonate într-o fază cu grad ridicat de dezordine sau complet dezordonată, (în condiții extreme de temperatură și presiune, în zone insuficient explorate), ceea ce practic nu există.

Parametrii unor ipotetice puncte critice  $S \leftrightarrow L$  sau  $S \leftrightarrow V$  se pot calcula punând condiția de egalitate a energiilor interne ale celor două faze la temperatura de tranziție.

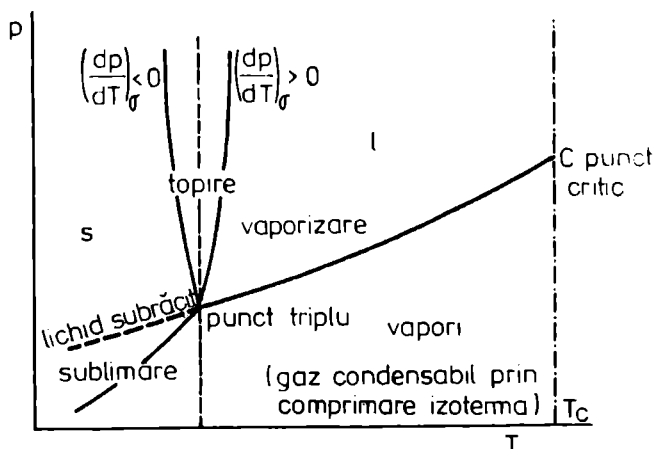


Fig. IV.6. Diagrama de stare  $P$ - $T$  care indică curbele de echilibru, pantele posibile ale curbei de topire, continuitatea transformării gaz-lichid în punctul critic, punctul triplu și forma metastabilă de lichid subrăcit

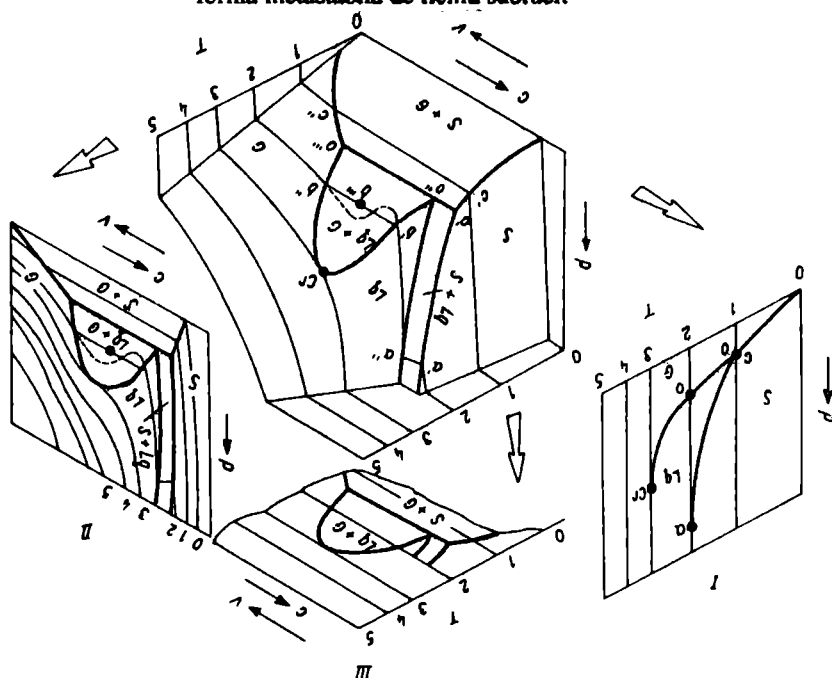


Fig. IV.7. Diagrama de fază tridimensională a  $CO_2$  și proiecțiile sale în planele  $P$ - $T$ ,  $P$ - $V$  și  $V$ - $T$ .

## IV.2.2. Ecuații ale presiunii de vapori

Pentru corelarea presiunii de vapori cu temperatura există două metode. Prima metodă se bazează pe integrarea ecuației Clapeyron (ecuația [IV.5]). Cea de a doua metodă se bazează pe folosirea ecuațiilor de stare și corelează presiunea de saturație a componentilor puri pe un larg domeniu de temperatură de la punctul triplu la punctul critic.

Așa cum s-a arătat în secțiunea IV.2.1, ecuațiile presiunii de vapori se obțin, în principiu, prin integrarea ecuației [IV.10]. Cea mai simplă formă se obține pentru un interval restrâns de temperatură, pentru care  $\Delta H^{a \rightarrow g}$  poate fi considerată constantă, interval care să corespundă la presiuni moderate, la care  $V^g \gg V^a$  și în care vaporii se comportă quasi-ideal, astfel că  $\Delta Z^{a \rightarrow g} \cong 1$ . Rezultă:

$$\ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{\Delta H^{a \rightarrow g}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [IV.11]$$

sau prin integrare nedefinită:

$$\ln P^{sat} = -\frac{\Delta H^{a \rightarrow g}}{RT} + C \quad [IV.12]$$

Deci ecuația presiunii de vapori cea mai simplă reprezintă o dependență liniară  $\ln P^{sat} = f(1/T)$ :

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} \quad [IV.13]$$

Ecuația este cunoscută sub numele de ecuația Clapeyron și poate reprezenta cu precizie convenabilă presiunea de saturație pe intervale de temperatură de până la 20K.

Soluția exactă a ecuației diferențiale Clausius-Clapeyron necesită cunoașterea dependenței entalpiei și volumului de vaporizare, de temperatură (sau/și presiune). Nu se cunosc expresii riguros fundamentate fizic ale acestor dependențe, astfel că se folosesc relații empirice, care prezintă și avantajul de a conduce la expresii ușor integrabile.

Ecuații mai sofisticate, dar și mai precise decât ecuația Clapeyron, se obțin dacă se ia în considerare dependența de temperatură a entalpiei tranziției de fază. În cazul considerării unei valori constante ale variației capacității calorice a compusului în cursul tranziției de fază

$$\Delta H_p^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H_m^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta} T \quad [IV.14]$$

astfel că pentru ecuația presiunii de vapori, se obține forma

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad [IV.15]$$

Această ecuație a fost propusă de Rankine în 1849 și de Kirchhoff în 1858 și este rar utilizată dar a folosit ca bază de plecare pentru elaborarea altor ecuații ale presiunii de vapori.

Pentru dependența de temperatură a capacităților calorice se utilizează în general ecuații polinomiale, astfel că și pentru  $\Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}$  rezultă o formă analitică similară. Dacă  $\Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}$  se exprimă prin una din ecuațiile:

$$\begin{aligned} \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta} &= \Delta a + \Delta b T \text{ sau} \\ \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta} &= \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \end{aligned} \quad [IV.16]$$

rezultă pentru presiunea de vapori ecuațiile:

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad [IV.17]$$

și respectiv

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad [IV.18]$$

$$\text{cu } B = -\frac{\Delta H_0^{\alpha \rightarrow \beta}}{R}; \quad C = \frac{\Delta a}{R}; \quad D = \frac{\Delta b}{2R}; \quad E = \frac{\Delta c}{6R} \quad (\text{în ecuația [IV.15]},$$

$C = \frac{\Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}}{R}$ ). În cazul sublimării ( $\alpha \equiv S$ ), constanta  $A$  este legată direct de constanta chimică (constantă chimică convențională). Ecuația [IV.18] este cunoscută sub numele de ecuația Riedel. Același autor a propus variante ale ecuației [IV.18] cum ar fi:

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (\text{Riedel [5]}) \quad [IV.19]$$

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + DT + ET^3 \quad (\text{Riedel-Plank-Miller [6]}) \quad [IV.20]$$

Un amplu studiu comparativ al acestor ecuații este făcut de Vâlcu și Cenușe [7].

În anul 1888, Antoine a propus o variantă empirică a ecuației [IV.13] care poate reprezenta presiunea de vapori a compuşilor organici neasociați în

domeniul  $(5-200) 10^3 \text{ N/m}^2$  cu o precizie echivalentă cu cea atinsă în măsurătorile experimentale

Pentru substanțe care se asociază într-o fază sau alta, domeniul de utilizare al ecuației Antoine este mult mai mic, fiind cuprins între  $(5-80) 10^3 \text{ N/m}^2$ . Ecuația poate fi scrisă sub forma

$$P = A - B/(T + C) \quad [\text{IV.21}]$$

Constantele ecuației Antoine pentru peste 10000 de compuși organici sunt tabelate în cărțile lui Reid, Boublik, Malanowski și alții [8-12], precum și în TRC Thermodynamics Tables [13].

Ecuația Antoine poate fi folosită pentru calcule precise ale lui  $dP/dT$  și sau  $dT/dP$  și pentru calcularea entalpiei de vaporizare:

$$\Delta H = T \Delta^\circ V \frac{dP}{dT} = T \Delta^\circ V \frac{PB}{(C + T)^2} \quad [\text{IV.22}]$$

Presupunând că volumul vaporilor poate fi reprezentat prin ecuația virială de stare întreruptă la al doilea coeficient virial  $B(T)$ , ecuația [IV.22] poate fi scrisă în forma:

$$\Delta H = T \left( \frac{RT}{P} - B(T) - V' \right) \frac{PB}{(C + T)^2} \quad [\text{IV.23}]$$

Cu această ecuație s-au calculat valori ale entalpiei de vaporizare care diferă cu 0,1 - 0,4 comparativ cu valoarea măsurată experimental. Tabele ale entalpiei de vaporizare sunt publicate în cartea lui Majer și Svoboda [14].

Utilizarea ecuației Antoine pentru calcule foarte precise necesită precauții speciale. Astfel, colecția de date termodinamice, TRC Thermodynamic Tables [13], a fost elaborată presupunând că valorile lui  $B$  și  $C$  sunt funcții monotone de numărul de atomi de carbon din seria omologă sau funcții monotone ale punctelor de fierbere [15]. Constantele calculate în acest mod sunt consistente în raport cu datele experimentale de entalpie dar nu redau cu destulă precizie datele de presiune de vaporizări.

Luarea în calcul, în elaborarea ecuațiilor de presiuni de vaporizări din ecuația Clausius-Clapeyron, a factorului  $\Delta Z^{\text{vir}}$  este utilă în general doar în cazul vaporizării ( $\alpha \equiv l$ ). În acest caz, forma ecuației este implicită așa cum au arătat Frost și Kalkwarf care au calculat  $\Delta^\circ Z$  cu ajutorul ecuației de stare van der Waals [16]. Pentru cazul variației liniare a căldurii de vaporizare cu temperatura, ecuația este:

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{D}{T^2} \quad [IV.24]$$

Aproape toate ecuațiile presiunii de vapori au fost transpuse și în formă redusă. Cea mai simplă ecuație a presiunii de vapori se obține din ecuația [IV.13]. În prima etapă se elimină constanta  $A$ , aplicând ecuația în punctul critic.

$$\ln P_r^{sat} = \frac{B}{T_c} \left( 1 - \frac{T}{T_r} \right) \quad [IV.25]$$

Constanta  $B$  se elimină aplicând aceeași ecuație la temperatura normală de fierbere. Rezultă:

$$\ln P_r^{sat} = \frac{T_f \ln P_c(atm)}{1 - T_f} \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad [IV.26]$$

Aceasta este o ecuație a presiunii de vapori redusă cu trei parametri de corelare  $T_c$ ,  $P_c$  și  $T_f$  (specifci substanței). Ecuația nu este de utilitate practică. Panta dependenței  $\ln P_r = f(1/T_r)$  este aproximativ egală cu 3.

Pentru a transpune în formă redusă ecuațiile sale pentru presiuni de vapori [IV.19, IV.20], Riedel utilizează ca parametru de corelare suplimentar (în afară parametrilor critici), factorul introdus de el,  $\alpha_c$  [5].

Astfel, ecuația [IV.19] se scrie în formă redusă ca:

$$\ln P_r^{sat} = A^x - \frac{B^x}{T_r} + C^x \ln T_r + D^x T_r^6 \quad [IV.27]$$

unde:

$$A^x = -35Q; \quad B^x = -36Q; \quad C^x = 42Q + \alpha_c$$

$$D^x = -Q; \quad Q = 0,0838(3,758 - \alpha_c)$$

Așa cum s-a arătat, determinarea lui  $\alpha_c$ , cu ajutorul ecuației de definiție este dificilă și afectată de erori importante, astfel că se preferă determinarea sa indirectă, dintr-o valoare a presiunii de vapori (de obicei la punctul normal de fierbere).

În general, ecuațiile cu 3 parametri nu sunt adecvate pentru prezicerea presiunii de vapori pe un domeniu larg, între punctul triplu și punctul critic. Din acest motiv, s-au corectat ecuațiile cu trei parametri prin adaosul de parametri suplimentari.

O ecuație cu 4 parametri a fost propusă de Miller și Reid [17], având forma:



$$\ln P_r^{sat} = AT_r \left[ 1 - T_r^2 + B(3 + T_r)(1 - T_r)^2 \right] \quad [\text{IV.28}]$$

în care  $A$ ,  $B$  sunt parametrii ajustabili iar  $T_c$  este temperatura critică. Parametrul  $P_c$  are dimensiunea presiunii critice, dar de fapt este un parametru generat de forma curbei presiunii de vapori.

Thek și Stiel [18] au utilizat în integrarea ecuației Clausius-Clapeyron o dependență de temperatură a căldurii de vaporizare rezultată din dezvoltarea în serie a ecuației Watson:

$$\Delta^v H(T_2) = \Delta^v H(T_1) \left( \frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad [\text{IV.29}]$$

Valoarea considerată pentru  $n$  în acest caz este 0,375. Influența temperaturii asupra  $\Delta^v Z$  a fost introdusă sub forma unui termen corectiv în dezvoltarea în serie a lui  $\Delta^v V$ . Acest termen corectiv a fost conceput în așa fel încât să satisfacă trei condiții: (a)  $\Delta^v Z \rightarrow 1$  când  $T \rightarrow T_{triplu}$  (temperaturi joase), (b) să se regăsească valoarea corectă a lui  $\alpha_c$  când  $T \rightarrow T_c$  și (c) raportul  $\Delta^v H / \Delta^v Z$  să treacă printr-un maxim pentru  $T_r \approx 0,8$ . Avantajul major al acestei ecuații, așa cum a fost remarcat chiar de autorii ei, ar fi o mai bună reprezentare a valorilor presiunii de vapori a substanțelor polare și asociate la temperaturi joase. Forma analitică a ecuației este destul de complicată:

$$\begin{aligned} \ln P_r^{sat} = & A(1,14893 - \frac{1}{T_r} - 0,11719T_r - 0,03174T_r^2 - 0,375 \ln T_r) + \\ & + (1,042\alpha_c - 0,46284A) \times \left[ \frac{T_r^{(5,2691 + 2,0758A - 3,1738h)} - 1}{5,2691 + 2,0753A - 3,1738h} + 0,040 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad [\text{IV.30}]$$

$$\text{cu } A = \frac{\Delta^v H(t.f)}{RT_c(1 - T_{fr})^{0,375}} \text{ și } h = \frac{T_{fr} \ln P_c(atm)}{1 - T_{fr}}$$

De remarcat că ecuația conține 4 parametri specifici substanței:  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\alpha_c$  (determinat din  $P_r^{sat}$  (t.f) și  $\Delta^v H$  la o temperatură, ceea ce constituie o explicație a performanțelor superioare. Astfel, includerea  $\Delta^v H$  printre parametrii de corelare introduce informații privitoare la interacții între molecule polare și asocierea prin legături de hidrogen.

O îmbunătățire substanțială în corelarea presiunii de vapori a obținut Wagner [19], folosind ecuația

$$\ln\left(\frac{p^{sat}}{P_c}\right) = \left[a_1\theta + a_2\theta^{1.2} + a_3\theta^{1.5} + f(\theta)\right](1-\theta)^{-1} \quad [IV.31]$$

în care  $\theta = 1 - T/T_c$ , iar  $f(\theta)$  conține unul sau doi termeni ai lui  $\theta$  la alte puteri decât cele indicate;  $a_i$  sunt parametrii ajustabili iar  $P_c$  este presiunea critică.

În tabelul IV.2 sunt prezentate valori ale parametrilor Wagner pentru alcani  $C_1$ - $C_{20}$ .

Ecuația Wagner este probabil singura ecuație care poate descrie la ora actuală precis datele de presiuni de vapori de la  $T_r = 0,5$  până la punctul critic. Această ecuație nu se poate aplica în domeniul de temperatură înaltă dacă substanța se descompune parțial.

Tabel IV.2. Proprietăți critice, factori acentrici și parametri Wagner pentru  $n$ -alcani ( $C_1$ - $C_{20}$ )

$N_C$	$T_C(K)$	$P_C(bar)$	$\omega$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
1	190,55	45,99	0,011	-6,02352	1,27001	-0,5747	-1,369
2	305,33	48,71	0,099	-6,47500	1,41071	-1,1440	-1,859
3	369,85	42,47	0,152	-6,76368	1,55481	-1,5872	-2,024
4	425,25	37,92	0,199	-7,01763	1,67770	-1,9739	-2,172
5	469,80	33,75	0,251	-7,30698	1,75845	-2,1629	-2,913
6	507,90	30,35	0,299	-7,53998	1,83759	-2,5438	-3,163
7	540,15	27,35	0,350	-7,77404	1,85614	-2,8298	-3,507
8	568,95	24,90	0,397	-8,04937	2,03865	-3,3120	-3,648
9	594,90	22,90	0,443	-8,32886	2,25707	-3,8257	-3,732
10	617,65	21,05	0,490	-8,60643	2,44659	-4,2925	-3,908
11	638,85	19,55	0,533	-8,85079	2,60205	-4,7305	-4,081
12	658,65	18,30	0,573	-9,08593	2,77846	-5,1985	-4,176
13	676,00	17,10	0,618	-9,32959	2,89925	-5,5550	-4,470
14	693,00	16,10	0,654	-9,54470	3,06637	-6,0070	-4,530
15	708,00	15,15	0,696	-9,80239	3,29217	-6,5317	-4,584
16	722,00	14,35	0,737	-10,03664	3,41426	-6,8627	-4,863
17	735,00	13,70	0,772	-10,23600	3,54177	-7,1898	-5,000
18	746,00	13,00	0,812	-10,47230	3,69655	-7,5779	-5,109
19	758,00	12,30	0,844	-10,68217	3,98054	-8,3030	-4,995
20	769,00	11,60	0,891	-10,97958	4,25588	-8,9573	-5,043

În anul 1991, Vetere [20] propune o formă simplificată a ecuației Wagner, a cărei formă generală poate fi scrisă în forma:

$$\ln P_r^{\text{sat}} = \frac{1}{T_2} \left[ A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^{1,5} + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6 \right] \quad [\text{IV.32}]$$

El renunță la ultimul termen al ecuației, propunând  $D = 0$ . Inițiativa destul de riscantă deoarece Wagner și Kleinrahm arătaseră că, spre exemplu în cazul metanului, folosirea ecuației [IV.32] conduce la erori de 0,01 în timp ce folosirea variantei  $D = 0$  conduce la erori de 0,1.

În schimb, Vetere își concentrează atenția asupra factorului Riedel (ecuația [IV.19]) arătând că  $A = -\alpha_c$ , pentru  $\alpha_c$  folosind nu expresia propusă de Miller ci una proprie, de forma:

$$\alpha_c = -0,294 + 1,1708 \frac{T_f \ln P_c}{1 - T_f} \quad [\text{IV.33}]$$

Ceilalți parametri  $B$  și  $C$  sunt:

$$B = \frac{\alpha_f + 2\alpha_c - 3H \ln P_c}{1,5(1 - T_f)^{0,5}} \quad [\text{IV.34}]$$

$$C = \frac{\alpha_c - H - B(1 - T_f)^{0,5}}{(1 - T_f)^2} \quad [\text{IV.35}]$$

$H$  fiind introdus pentru prima oară de Miller în 1963.

$$H = \frac{T_f \ln P_c}{1 - T_f} \quad [\text{IV.36}]$$

$$\text{și } \alpha_f = \ln P_c + \alpha_c - 1,5B(1 - T_f)^{0,5} - 3C(1 - T_f)^2 \quad [\text{IV.37}]$$

Pentru calcularea lui  $\alpha_f$  s-au propus următoarele expresii:

$$\alpha_f / \alpha_c = 2,7305 - 2,0325T_f \quad \text{pentru hidrocarburi}$$

$$\alpha_f / \alpha_c = 3,6775 - 3,2500T_f \quad \text{pentru alcoolii}$$

$$\alpha_f / \alpha_c = 2,0575 - 1,0500T_f \quad \text{pentru acizi}$$

$$\alpha_f / \alpha_c = 1,8850 - 1,333T_f \quad \text{pentru glicoli}$$

$$\text{și } \alpha_f / \alpha_c = 3,0042 - 2,4211T_f \quad \text{pentru alți compuși polari} \quad [\text{IV.38}]$$

În această variantă ecuația Wagner necesită, pentru evaluarea parametrilor ecuației presiunii de vapori, doar trei mărimi:  $T_c$ ,  $P_c$  și  $T_f$ . În această manieră, ecuația a permis extinderea sa pentru compuși polari și

compuși de masă moleculară mare demonstrându-se în același timp că ecuația este foarte sensibilă în raport cu parametrul  $\alpha_f$ .

Ecuatiile prezentate mai sus au fost concepute în principal ca ecuații de estimare, bazate pe un număr redus de date experimentale, deși ele pot fi la fel de bine folosite și ca ecuații de corelare a unor date experimentale mai mult sau mai puțin complete. Ecuatiile presiunii de vapori sunt în bună parte serii de puteri. Dezavantajul unor asemenea forme analitice este acela că există o interdependență reciprocă puternică a valorilor coeficienților ecuației [21], ceea ce duce la necesitatea stocării unui număr mare de cifre semnificative. Ecuatia își menține o formă analitică relativ simplă dacă se utilizează dezvoltări în serie ortogonale. În afara reducerii numărului de parametri, acest sistem de corelare a datelor termodinamice prezintă avantajul că datorită independenței reciproce a coeficienților, compararea valorilor lor pentru diferite substanțe capătă o semnificație fizică.

O funcție oarecare  $f(x)$  poate fi exprimată ca o serie infinită de funcții ortogonale  $\Phi_n(x)$  în forma:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \Phi_n(x) \quad [\text{IV.39}]$$

Pentru a reprezenta în mod optim funcția  $f(x)$  pe domeniul  $[a,b]$  de definiție printr-un număr finit de termeni -  $n'$  - din seria ortogonală, trebuie îndeplinită condiția

$$\int_a^b \left[ f(x) - \sum_{n=0}^{n'} C_n \Phi_n(x) \right]^2 dx = \min \quad [\text{IV.40}]$$

Obținerea valorii coeficienților  $C_n$  se poate face fie prin regresie, fie cu ajutorul relației din teoria funcțiilor ortogonale:

$$C_m = \frac{\int_a^b f(x) \Phi_m(x) dx}{\int_a^b [\Phi_m(x)]^2 dx} \quad [\text{IV.41}]$$

Integrala de la numitor depinde numai de  $m$ , astfel încât rămâne doar problema evaluării celei de la numărător.

Se observă că valorile coeficienților  $C_m$  nu sunt corelate între ele, astfel încât ele capătă o anumită consistență în sensul că nu depind de numărul de termeni reținut din dezvoltarea în serie.

Tipul particular de serie ortogonală ales pentru corelare trebuie să fie o dependență funcțională similară cu cea a proprietății termodinamice, pentru a se reduce pe cât posibil numărul coeficienților. Drept urmare, pentru corelarea funcțiilor termodinamice vor fi utilizate serii de polinoame ortogonale. Ambrose [22] a recomandat utilizarea polinoamelor lui

$$\text{Chebyshev în forma } T \ln P^{sat} = \frac{A_0 E_0(x)}{2} + \sum_{i=1}^n A_i E_i(x) \quad [\text{IV.42}]$$

unde  $n$  este numărul de termeni și  $x$  este o funcție de temperatură definită ca:

$$x = \frac{2T - (T_{\max} + T_{\min})}{T_{\max} - T_{\min}} \quad [\text{IV.43}]$$

iar termenii din sumă sunt:  $E_0(x) = 1$ ,  $E_1(x) = x$  și  $E_{i+1}(x) - 2xE_i(x) + E_{i-1}(x) = 0$ .

Calitatea corelării cu ajutorul polinoamelor Chebyshev a presiunilor de vapori rezultă și din faptul că termenii succesivi aduc contribuții în rapidă descreștere, spre deosebire de majoritatea ecuațiilor presiunii de vapori.

Alegerea numărului de termeni trebuie făcută cu precauție pentru ca să nu se obțină abateri mai mici decât erorile experimentale. Dezvoltările polinomiale nu pot fi utilizate pentru calcularea pantei  $dT/dP$ .

O altă ecuație a presiunii de vapori este cea care folosește o serie de puteri ale temperaturii. Ecuația a fost propusă de Chebyshev și utilizată de Angus [23].

Mărirea numărului de parametri ajustabili îmbunătățește substanțial precizia și abilitatea de prezicere a presiunii de vapori.

Un deosebit interes prezintă dezvoltarea polinomială a lui Chebyshev [24] adoptată de sistemul de simulare CONCEPT:

$$T \ln P^{sat} = k_0 + k_1 x + k_2 (2x^2 - 1) + k_3 (4x^3 - 3) \quad [\text{IV.44}]$$

în care  $x$  este dat de ecuația [IV.43], în care  $T_{\max}$  și  $T_{\min}$  sunt temperaturi ce definesc domeniul de presiuni de vapori măsurate experimental iar  $k_i$  - constante caracteristice substanțelor.

O altă metodă de calcul al presiunilor de vapori folosește ecuații de stare, aplicabile atât stării gazoase, cât și celei lichide. Calculul ca atare nu prezintă importanță practică deosebită, decât în măsura în care se deduc ecuații ale presiunilor de vapori, care însă au un pronunțat caracter empiric. De altfel, în cazul ecuațiilor presiunilor de vapori reduse, cu formă analitică mai complexă, este greu de spus în ce măsură ele provin din aplicarea ecuației Clausius-Clapeyron, urmată de aplicarea principiului stărilor

corespondente sau dintr-o ecuație de stare bazată pe principiul stărilor corespondente.

Calitatea datelor de presiuni de vapori obținute prin utilizarea directă a unei ecuații de stare constituie un indiciu important cu privire la posibilitatea utilizării ecuației de stare respective, în calculul echilibrului lichid-vapori în sisteme multicomponente. Problema care se pune este ca pentru o anumită temperatură  $T$ , să se găsească presiunea  $P = P^{sat}$ , pentru care  $f^L = f^V$ ,  $f$  fiind fugacitatea.

Dintre ecuațiile utilizate pentru presiunea de vapori a sistemelor monocomponente, ecuațiile cubice de stare ocupă un loc important, de exemplu ecuația van der Waals prezentată sub forma sa îmbunătățită ca van der Waals - 711:

$$P = \frac{RT}{(V + t - b)} - \frac{a_c \alpha}{(V + t)^2} \quad [\text{IV.45}]$$

sau Peng-Robinson scrisă în forma:

$$P = \frac{RT}{(V + t - b)} - \frac{a_c \alpha}{(V + t)(V + t + b) + b(V + t - b)} \quad [\text{IV.46}]$$

în care:

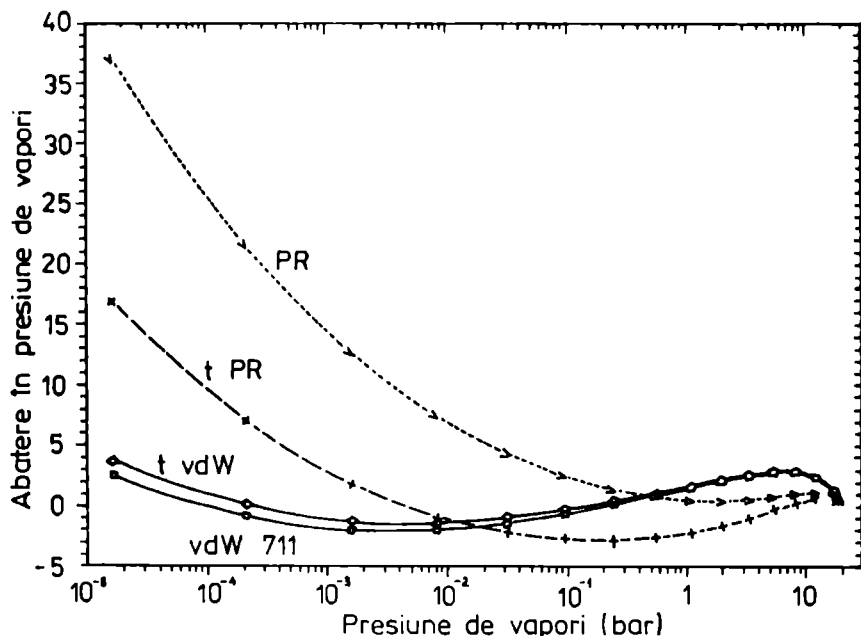
$$\begin{aligned} \alpha &= \left[ 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \\ m &= d_0 + d_1 \omega + d_2 \omega^2 + d_3 \omega^3 + d_4 \omega^4 \\ t &= t_0 + (t_c - t_0) \exp[\beta(1 - T_r)] \\ t_0 &= \left[ RT_c / P_c \right] \left( k_0 + k_1 \omega + k_2 \omega^2 + k_3 \omega^3 + k_4 \omega^4 \right) \\ \beta &= I_0 + I_1 \omega \\ t_c &= RT_c / P_c (Z'_c - Z_c) \end{aligned} \quad [\text{IV.47}]$$

$Z'_c$  fiind 0,375 pentru ecuația van der Waals și 0,3074 pentru Peng-Robinson, în timp ce:

$$Z_c = 0,289 - 0,0701\omega - 0,0207\omega^2 \quad [\text{IV.48}]$$

Valorile presiunilor calculate cu aceste două tipuri de ecuații cubice sunt indicate în tabelul IV.3, iar abaterile calculate pentru  $n$ -decan sunt prezentate în figura IV.8. Tabelul arată că ecuațiile cubice pot reprezenta bine valorile presiunilor de vapori de la o presiune de  $10^{-1}$  mmHg până la punctul critic.

Dar cel mai eficace mod de obținere a ecuațiilor presiunii de vapori pe baza ecuațiilor de stare utilizează în mod direct principiul stărilor corespondente, deși conform acestui principiu, ecuația presiunii de vapori nu este unică pentru toate substanțele.

Fig. IV.8. Prezicerea presiunii de vapori a *n*-decanului

Astfel, așa cum se vede în figura IV.9, deși substanțele selectate în diagrame au aceeași comportare la aceleași valori ale presiunii reduse,  $P_r$ , reprezentarea grafică pune în evidență un avantaj de linii drepte, linii care diferă prin pantele lor. Aceste diferențe în pante, aparent apar din cauza ecuației Clapeyron

$$\frac{d \ln P_r^{sat}}{dT_r} = \frac{\Delta^v H}{RT_c \Delta^v Z T_r^2} \quad [\text{IV.49}]$$

care integrată conduce la soluția:

$$d \ln P_r^{sat} = k - \left( \frac{\Delta^v H}{RT_c \Delta^v Z} \right) \frac{1}{T_r} \quad [\text{IV.50}]$$

în care coeficientul termenului  $1/T_r$ , depinde de proprietățile individuale ale substanțelor și este puțin probabil să fie aceleași pentru toate substanțele.

Tabel IV.3. Prezierea presiunii de vapori cu ecuația vdW-711. PR, t-vdW și t-PR de la 0,1 mmHg la punctul critic

NC	Eroarea medie absolută				Eroarea maximă absolută			
	vdW-711	PR	t-vdW	t-PR	vdW-711	PR	t-vdW	t-PR
1	1,7	0,8	1,8	1,0	2,9	1,6	2,6	2,8
2	1,9	2,9	1,9	1,5	4,9	19,8	4,5	9,4
3	1,5	3,0	1,4	1,7	2,4	20,4	2,2	10,9
4	1,3	3,1	1,3	1,9	2,1	21,1	2,1	11,7
5	1,3	3,0	1,3	2,0	2,4	22,8	2,4	13,4
6	1,2	2,9	1,2	2,0	2,3	21,4	2,3	12,1
7	1,3	3,3	1,3	2,1	2,3	24,3	2,4	13,1
8	1,3	3,6	1,3	2,1	2,5	25,2	2,8	12,8
9	1,4	3,7	1,4	1,9	2,6	24,3	2,7	10,6
10	1,7	3,9	1,6	1,8	2,9	23,9	3,0	8,5
11	1,7	2,7	1,7	1,7	3,1	18,6	3,2	7,6
12	1,8	2,6	1,7	1,7	3,3	17,2	3,4	6,8
13	2,1	2,2	2,1	1,7	3,6	14,5	3,6	4,7
14	2,1	2,3	2,1	1,6	3,9	14,5	3,9	5,0
15	2,3	1,9	2,3	1,8	4,2	11,9	4,1	3,2
16	2,7	1,7	2,7	1,7	4,6	9,7	4,6	3,4
17	3,0	1,4	3,0	2,0	4,9	6,8	4,8	4,2
18	3,3	1,3	3,5	2,4	5,4	4,5	5,3	4,8
19	3,1	1,5	3,0	1,9	5,5	7,0	5,3	3,5
20	3,8	1,6	3,3	2,0	6,1	6,0	5,7	3,5
Total	2,1	2,5	2,0	1,8	3,6	15,8	3,5	7,6

Pitzer și colaboratorii [25-26] au adoptat un criteriu de caracterizare a substanțelor din punctul de vedere al respectării principiului stărilor corespondente, și anume valoarea presiunii de vapori reduse la temperatura redusă  $T_r = 0,7$ . La această temperatură, presiunile reduse de vapori ale gazelor nobile, numite de Pitzer molecule simple, sunt aproximativ egale cu 0,1.

Această observație a condus la definirea unui nou parametru, factorul acentric  $\omega$ , care descrie deviațiile presiunii reduse de vapori a substanțelor de la valoarea presiunii reduse a *moleculelor simple* prin ecuația:

$$\omega = -\lg P_R - 1,000 \quad [\text{IV.51}]$$

unde  $P_R = P_v^0/P_c$  trebuie calculat la  $T_r = 0,7$ .

Acest factor, după Pitzer [26], măsoară abaterea funcțiilor de potențial intermolecular de la valoarea funcțiilor moleculelor sferice, fiind o reprezentare a formei geometrice a moleculei.



Pentru gazele simple monoatomice  $\omega = 0$ . Valoarea sa crește cu dimensiunea și polaritatea moleculei. Valorile factorului acentric sunt tabelate în TRC Thermodynamic Tables [13], în cartea lui Reid, Prausnitz și Poling [27] și în alte monografii ale domeniului.

Ecuatia Pitzer pentru presiunea de vapori este o dezvoltare în serie în raport cu factorul acentric, de forma:

$$\ln P_r^{sat} = f_0 + \omega f_1 + \omega^2 f_2 + \dots \quad [\text{IV.52}]$$

care, de obicei, este folosită numai în raport cu termenii liniari; funcțiile  $f_0, f_1, f_2, \dots$  sunt funcții de temperatură redusă:

$$f_0 = 5,92714 - 6,09648/T_r - 1,28862 \ln T_r + 0,169347T_r^6$$

$$f_1 = 15,2518 - 15,6875/T_r - 13,4721 \ln T_r + 0,43577T_r^6$$

Stiel [18] a demonstrat că ecuația lui Pitzer corelează bine presiunile de vapori ale substanțelor nepolare și slab polare pentru  $T_r > 0,7$ ; pentru substanțe polare la temperaturi joase, a propus o ecuație scrisă în raport cu presiunea de vapori redusă de forma:

$$\lg P_r^{sat} = \lg(P_r)^{(0)} + \omega (\lg P_r)^{(1)} + \omega_2 (\lg P_r)^{(2)} \quad [\text{IV.53}]$$

în care:

$$\omega_2 = 1,552 + 1,7\omega + \lg(P_r^{sat}) \text{ la } T_r = 0,6 \quad [\text{IV.54}]$$

Altă ecuație generalizată a presiunii de vapori în care este introdus factorul acentric este cea propusă de Lee și Kesler în 1975 [28]. Ecuația inițial folosită pentru hidrocarburi are forma:

$$\ln P_r^{sat} = 5,92714 - 6,09648/T_r - 1,28862 \ln T_r + 0,169347T_r^6 + \omega (15,2518 - 15,6875/T_r - 13,4721 \ln T_r + 0,43577T_r^6) \quad [\text{IV.55}]$$

Când ecuația se aplică în punctul normal de fierbere,  $T_f$ , factorul acentric poate fi calculat în funcție de  $T_{rf} = T_f/T_c$  și  $P_{rf} = P_f/P_c$  cu ecuația:

$$\omega = \frac{-\ln P_r - 5,92714 + 6,09648/T_{rf} + 1,28862 \ln T_{rf} - 0,169347T_{rf}^6}{15,2518 - 15,6875/T_{rf} - 13,4721 \ln T_{rf} + 0,43577T_{rf}^6}$$

În anul 1979, Kesler [29] a propus o altă ecuație care prezice presiunea de vapori a substanțelor, nu numai a hidrocarburilor, cu o abatere de două ori mai mică decât ecuația IV.55.

Pentru substanțe puternic polare, presiunea de vapori redusă este corelată de Nath [30] cu ecuația:

$$2A \lg P_r = -B + [B^2 - 4A(T_r^{-1} - C)]^{1/2}$$

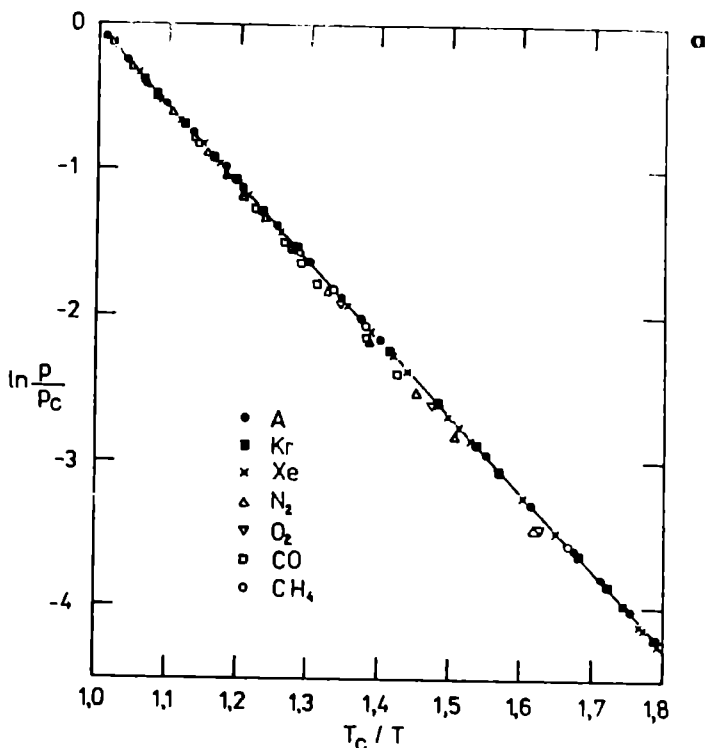


Fig. IV.9. (a) Diagrame  $P_r = f(T_r)$ : 7 substanțe sunt excelent corelate de ecuația

presiunii de vapori reduse de forma:  $\ln \frac{P}{P_c} = 5,25 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)$

în care:

$$A = 0,0094 - 0,0144\omega^2$$

$$B = 0,4506 - 0,4371\omega + 0,2127\omega^2 \quad [\text{IV.57}]$$

$$C = 0,9827 + 0,0736\omega - 0,021\omega^2$$

În cazul în care se cunosc punctul normal de fierbere, temperatura și presiunea critică, factorul acentric poate fi, de asemenea, calculat cu ecuația Edmister [31]

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{T_f}{T_c - T_f} \lg P_c(\text{atm}) \right] - 1 \quad [\text{IV.58}]$$

În același timp, Edmister a stabilit o corelație empirică între factorul de compresibilitate critic și factorul acentric

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad [\text{IV.59}]$$

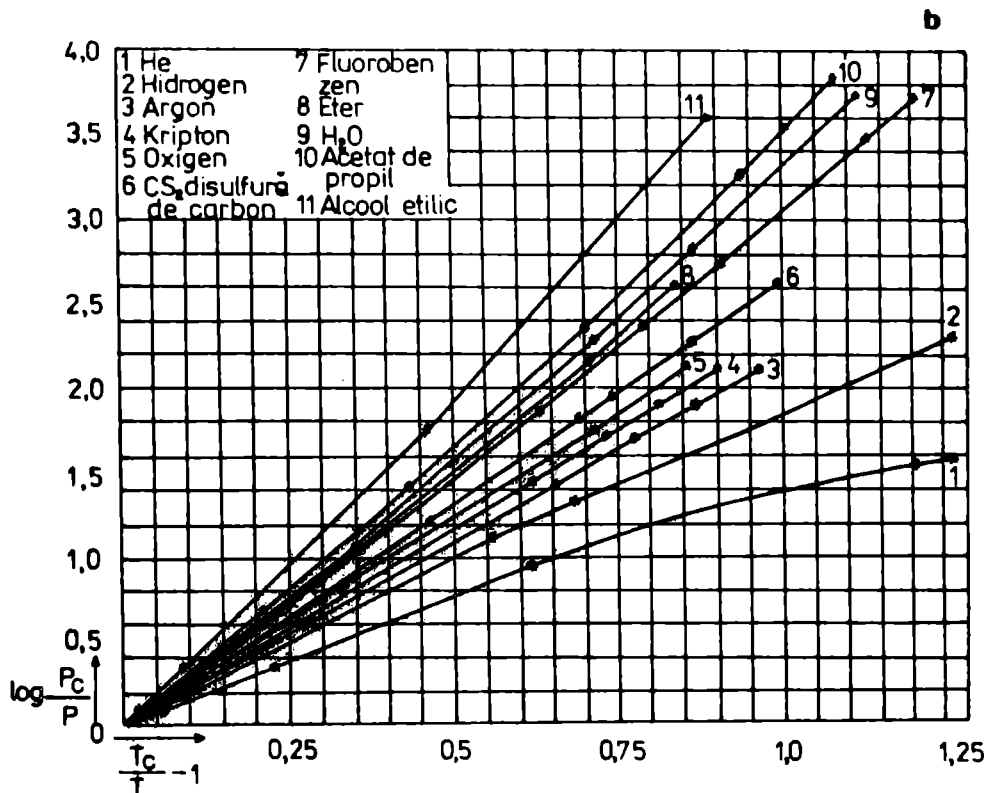


Fig. IV.9. (b). Diagrame  $P_r = f(T_r)$ : Presiuni de vapori corelate cu ecuația (a) pentru 11 substanțe pure și solvenți organici

O altă ecuație ceva mai empirică dar mai precisă este cea propusă de Gomez-Thodos [32].

$$\ln \frac{P^{sat}}{P_c} = \beta \left[ \left( \frac{T_c}{T} \right)^m - 1 \right] + \gamma \left[ \left( \frac{T_c}{T} \right)^7 - 1 \right] \quad [\text{IV.60}]$$

în care:  $\gamma = ah + b\beta$  este legat de punctul normal de fierbere prin relațiile:

$$a = \frac{1 - \ln T_n}{T_n^7 - 1}$$

$$b = \frac{1 - \ln T_n^m}{T_n^7 - 1} \quad [\text{IV.61}]$$

$$h = \frac{T_r \ln P_c}{1 - T_r}$$

Pentru substanțe nepolare,  $\beta$  se calculează cu relația:

$$\beta = -4,267 - \frac{221,79}{h^{2,5} \exp(0,0384h^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44/h^3)} + d \quad [\text{IV.62}]$$

în care  $d = 0$  pentru substanțe nepolare exceptând gazele cuantice: heliul - pentru care  $d = 0,41815$ , hidrogenul - pentru care  $d = 0,19904$ .

Iar  $m$  este:

$$m = 0,78425 \exp(0,089315h) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826h)} \quad [\text{IV.63}]$$

Pentru compuși polari care nu sunt asociați prin legături de hidrogen:

$$m = 0,466 T_c^{0,166}$$

$$\gamma = 0,0854 \exp(7,462 \cdot 10^4 T_c) \quad [\text{IV.64}]$$

$$\text{și } \beta = \frac{\gamma}{b} - \frac{ah}{b}$$

Pentru compuși asociați prin legături de hidrogen,  $\beta$  se calculează cu ecuația a treia [IV.64], iar  $m$  și  $\gamma$  cu relațiile:

$$m = 0,0052 M^{0,29} T_c^{0,72}$$

$$\text{și } \gamma = \frac{2,464}{T_c} \exp(9,8 \cdot 10^{-6} M T_c) \quad [\text{IV.65}]$$

$M$  fiind masa moleculară.

Pentru hidrocarburi cu masă moleculară mare, Chomg, Coon și Cunningham în 1994 [24], folosind o corelație de tip Pitzer [IV.53] trunchiată

$$\ln P_r = \ln P_r^{(0)} + \omega \ln P_r^{(1)}$$

și funcțiile  $P_r^{(0)}$  și  $P_r^{(1)}$  de tip Wagner

$$\ln P_r^{(0)} = \frac{1}{T_r} \left[ -5,96346(1 - T_r) + 1,7639(1 - T_r)^{1,5} - \right. \\ \left. -0,559607(1 - T_r)^3 - 1,31901(1 - T_r)^6 \right]$$

$$\ln P_r^{(1)} = \frac{1}{T_r} \left[ -4,78522(1 - T_r) + 0,413999(1 - T_r)^{1,5} - \right. \\ \left. -8,91239(1 - T_r)^3 - 4,98662(1 - T_r)^6 \right] \quad [\text{IV.66}]$$

îmbunătățesc posibilitatea de precizie a presiunii de vapori în domeniul temperaturilor joase adică la  $T_r \leq 0,5$  prin modificarea și a expresiei factorului acentric de la:

$\omega = -\lg P_r(T_r = 0,7) - 1$  la expresia:

$$\Omega = -\lg P_r(T_r = 0,5) - \ln 10 \quad [\text{IV.67}]$$

Noile funcții Wagner au forma:

$$\begin{aligned} \ln P_r^{(0)} &= \frac{1}{T_r} \left[ -5,95103(1 - T_r) + 1,15236(1 - T_r)^{1,5} - \right. \\ &\quad \left. -0,492662(1 - T_r)^3 - 1,36122(1 - T_r)^6 \right] \\ \ln P_r^{(1)} &= \frac{1}{T_r} \left[ -1,59825(1 - T_r) + 0,135518(1 - T_r)^{1,5} - \right. \\ &\quad \left. -2,99603(1 - T_r)^3 - 1,63677(1 - T_r)^6 \right] \end{aligned} \quad [\text{IV.68}]$$

și îmbunătățesc abaterea medie procentuală a presiunii de vapori de la 2,93% în cazul folosirii lui  $\omega$  la 2,17% în cazul folosirii lui  $\Omega$ , în plus, abaterea este aproximativ jumătate din valoarea de 4,32% obținută cu ecuația Lee-Kesler [28].

Rezultatele au fost obținute investigând 1008 componenți. Îmbunătățirea adusă de noua expresie a factorului acentric este bine ilustrată de figura IV.10 și de tabelul IV.4.

**Tabelul IV. 4. Abaterea medie procentuală pentru calcularea presiunii de vapori de la punctul triplu la punctul critic folosind ecuația [IV.53] cu coeficienții dați de ecuațiile [IV.66] (metoda 1) și aceeași ecuație cu  $\Omega$  dat de ecuația [IV.67] cu coeficienții Wagner dați de ecuațiile [IV.68] (metoda 2): rezultate obținute cu ecuația Lee-Kesler [IV.55]**

Lee-Kesler	Metoda 1	Metoda 2	Nr. de date	Domeniul de temperatură
4,32	2,93	2,17	1008	$T_r - T_c$
1,06	0,70	0,87	650	$0,5 < T_r < 1$
0,56	0,39	0,86	750	$0,6 < T_r < 1$
0,50	0,39	0,72	450	$0,7 < T_r < 1$

Această ecuație folosește deci trei parametri:  $T_c$ ,  $P_c$  și  $\Omega$ ; ultimul se poate calcula și din ecuația [IV.55]:

$$\Omega = \frac{\ln P_r - \ln P_r^{(0)}}{\ln P_r^{(1)}} \quad [\text{IV.69}]$$

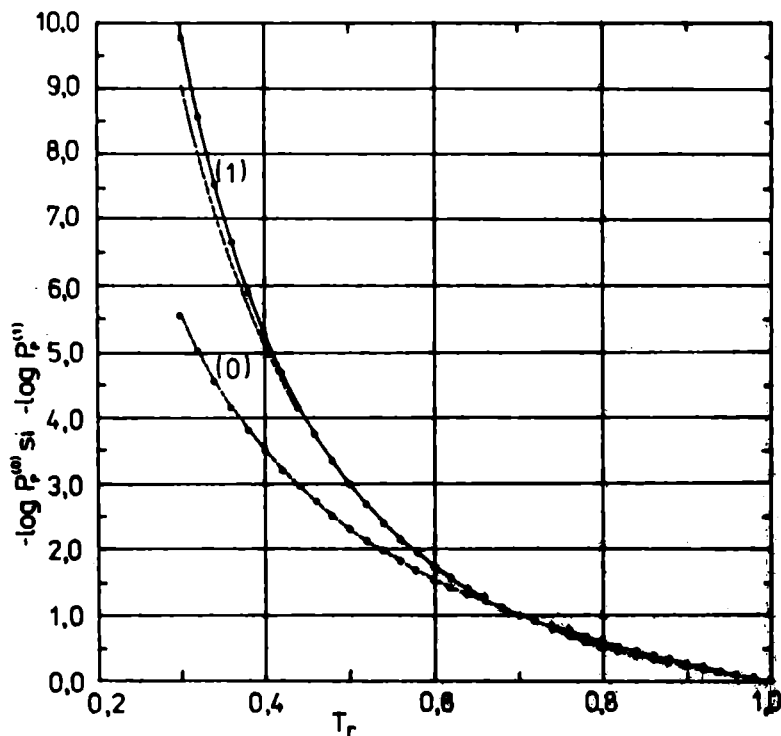


Fig. IV.10. Dependența funcțiilor de corelare a presiunii de vapori  $\lg P_r^{(0)}$  și  $\lg P_r^{(1)}$  de temperatura redusă; --- Lee și Kesler, — [20]

Valorile acestui parametru pentru o serie de hidrocarburi sunt date în tabelul IV.5.

Una din principalele probleme care a fost îndelung discutată se referă la forma curbei de saturație. Această curbă este o curbă ușor în formă de S în reprezentarea lui  $\ln P^{sat} = f(1/T)$ . Thodos [33] a confirmat experimental forma curbei presiunii de vapori în timp ce Waring [34] a stabilit condițiile generale pentru reprezentarea analitică a acesteia, bazându-se pe considerații rezultate din reprezentarea lui  $\Delta^*H/\Delta^*Z$  funcție de  $T$ , în care  $\Delta^*H$  este entalpia de vaporizare iar  $\Delta^*Z$  este diferența între factorul de compresibilitate al vaporilor și al lichidului. În același timp, King [35] aduce în evidență avantajele folosirii datelor termice în calcularea parametrilor de corelare a presiunii de vapori. Ceva mai târziu, Ambrose și colaboratorii [36-37] au stabilit caracteristicile curbei de saturație, iar Chase [38] și McGarry [39] au discutat pe larg criteriile de corelare a presiunii de vapori. Aceste

criterii sunt în număr de trei și sunt obligatorii în optimizarea ecuațiilor presiunii de vapori.

**Tabel IV.5.** Valori ale factorului acentric,  $\omega$ , folosind metoda punctului normal de fierbere și ecuațiile [IV.51], [IV.66], [IV.68] și [IV.54]

Component	DIPPR	Metoda 1	Metoda 2	LK
Argon	0,0010	0,0012	0,0015	0,0046
Metan	0,0108	0,0133	0,0136	0,0079
Etan	0,0990	0,0992	0,0994	0,0948
Propan	0,1531	0,1534	0,1536	0,1500
<i>n</i> -Butan	0,1994	0,1993	0,1994	0,1966
<i>n</i> -Pentan	0,2496	0,2509	0,2509	0,2489
<i>n</i> -Hexan	0,3037	0,2980	0,2980	0,2967
<i>n</i> -Heptan	0,3511	0,3487	0,3487	0,3481
<i>n</i> -Octan	0,3941	0,3977	0,3977	0,3977
<i>n</i> -Nonan	0,4377	0,4396	0,4396	0,4402
<i>n</i> -Decan	0,4873	0,4872	0,4872	0,4884
<i>n</i> -Undecan	0,5363	0,5376	0,5377	0,5393
<i>n</i> -Dodecan	0,5770	0,5765	0,5766	0,5787
<i>n</i> -Tridecan	0,6186	0,6250	0,6251	0,6276
<i>n</i> -Tetradecan	0,6617	0,6659	0,6661	0,6689
<i>n</i> -Pentadecan	0,7045	0,7126	0,7128	0,7161
<i>n</i> -Hexadecan	0,7472	0,7480	0,7483	0,7518
<i>n</i> -Octadecan	0,7951	0,7961	0,7964	0,8003
<i>n</i> -Nonadecan	0,8196	0,8075	0,8079	0,8119
<i>iso</i> -Butan	0,1830	0,1832	0,1833	0,1804
<i>iso</i> -Pentan	0,2275	0,2266	0,2266	0,2244
2-Metilpentan	0,2781	0,2776	0,2776	0,2762
Etilenă	0,0865	0,0897	0,0899	0,0851
Propilenă	0,1398	0,1419	0,1420	0,1380
1-Butenă	0,1905	0,1900	0,1901	0,1870
Ciclopentan	0,1959	0,1945	0,1946	0,1913
Metilciclopentan	0,2302	0,2304	0,2305	0,2279
Ciclohexan	0,2096	0,2108	0,2109	0,2080
Benzen	0,2100	0,2111	0,2112	0,2078
Toluen	0,2621	0,2624	0,2625	0,2600

1. Primul criteriu se numește criteriul Waring și stabilește că derivata funcției  $\Delta^{\circ}H/\Delta^{\circ}Z$  în raport cu  $T$  trebuie să aibă un minim într-un anumit domeniu de  $T$ .

Ambrose și colaboratorii au folosit acest criteriu împreună cu o variantă a ecuației Wagner de forma:

$$\ln \frac{P}{P_c} = (a_1\theta + a_2\theta^{1.2} + a_3\theta^3 + a_4\theta^6)(1 - \theta)^{-1} \quad [\text{IV.70}]$$

Pentru că:

$$\frac{\Delta^v H}{\Delta^v Z} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)$$

$$\text{și } \frac{d(\Delta^v H / \Delta^v Z)}{dT} = \frac{RT(0,75a_2\theta^{-0.5} + 3,75a_3\theta^{0.5} + 20a_4\theta^5)}{T_c} = 0 \quad [\text{IV.71}]$$

$$\text{adică } 0,75a_2(\theta_{\min})^{-0.5} + 3,75a_3(\theta_{\min})^{0.5} = 0$$

Studiindu-se valoarea acestui minim pentru diferite ecuații ale presiunii de vapori s-a stabilit că substanțele neasociate prezintă o valoare minimă a lui  $\Delta^v H / \Delta^v Z$  la  $T_r = 0,85$  în timp ce substanțele asociate, exceptând apa, au minimul situat foarte aproape de temperatura critică, adică  $0,8 < T_{R\min} < 1,0$ .

2. Al doilea criteriu se numește criteriul Ambrose și constă în faptul că valoarea lui  $\ln(P/P')_{T_{R=0,95}}$  trebuie să fie cuprinsă între anumite valori bine stabilite, și anume:

$$-0,01 < \ln\left(\frac{P}{P'}\right)_{T_{R=0,95}} < -0,002 \quad [\text{IV.72}]$$

în care  $P'$  se calculează din ecuația:

$$\ln\left(\frac{P}{P'}\right) = -B\left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad [\text{IV.73}]$$

iar  $B$  se calculează din presiunea critică și valoarea lui  $P' = P$  la  $T_R = 0,7$ .

Acest criteriu explică forma  $S$  a dependenței  $\ln P = f(1/T)$ .

3. Cel de-al treilea criteriu se numește criteriul Riedel și arată că valoarea derivatei  $\Delta^v H / \Delta^v Z$  la temperaturi reduse scăzute se poate aproxima prin entalpia de vaporizare.

Spre exemplu, dacă se folosește drept ecuație de stare cea rezultată din teoria stărilor corespondente, criteriul poate fi pus în evidență din reprezentarea grafică a lui  $\alpha = \alpha(T_r)$  cu  $\alpha = d \ln P_r / d \ln T_r$ . La  $T_r = 1$   $\Delta^v H = 0$  și  $d\alpha/dT_r = 0$  la  $T_r = 1$ . Așa că presiunea de vapori pentru orice compus este legată de un singur parametru - parametru Riedel de forma:



$$\alpha_1 = - \left( \frac{d \ln P_i}{d \ln T_i} \right)_{T, 1} = \alpha_c. \quad [\text{IV.74}]$$

Chase [40] demonstrează că criteriul Riedel este un criteriu pur calitativ în comparație cu criteriile Ambrose și Waring, dar este folosit pentru precizarea corectitudinii corelării la temperaturi reduse mari.

Performanțele [20] câtorva ecuații de prezicere a presiunii de vaporii sunt prezentate în tabelul IV.6.

Așa cum se observă din tabel, pentru domenii mari de presiune, la valoare absolută a presiunii mari se recomandă ecuația Wagner în timp ce la temperaturi reduse sub 0,8 se recomandă ecuația Pitzer cu parametrii Lee-Kesler. Ecuația Gomez-Thodos se poate folosi pentru temperaturi reduse cuprinse între 0,5 și 1.

### IV.2.3. Dependența punctului de fierbere de presiune

Inversul ecuației [IV.10] reprezintă relația de bază pentru aprecierea modificării punctului de fierbere al unui lichid cu presiunea, adică  $dT/dP$ . Integrarea nu poate fi efectuată direct. Pentru calcularea punctului de fierbere la diferite presiuni, în domeniul de aplicabilitate al ecuației [IV.10], se poate folosi orice ecuație care redă presiunea lichidului funcție de temperatură sau forma integrată a ecuației Clausius-Clapeyron. O ecuație simplă dar foarte aproximativă se obține prin inversarea ecuației [IV.9] cu  $Z = 1$ , adică:

$$\frac{dT_f}{dP} = \frac{RT^2}{P\Delta^v H} \quad [\text{IV.75}]$$

Dacă  $P^0$  este o presiune arbitrară iar variația presiunii în raport cu  $P^0$  este mică, membrul drept al ecuației [IV.75] poate fi considerat constant, și, prin integrare, se obține:

$$T - T^0 = \frac{RT^{02}}{P^0 \Delta^v H} (P - P^0) \quad [\text{IV.76}]$$

Tabel IV.6. Studiul critic a 6 ecuații ale presiunii de vapori aplicate unor substanțe pure

	Literatură	Presiune (mmHg)		Temperatură (K)		Abatere					
		min	max	min	max	Riedel	Wagner	Lee-Kesler	Miller	Thick-Stiel	Thodos Gomez
Metan	1	0,12	45,96	90,7	190,5	0,47	0,42	0,55	0,41	0,49	0,16
Propan	2	0,27 $10^{-5}$	37,69	108	363,0	3,58	5,06	1,44	4,13	4,81	5,78
n-Hexan	3	0,13 $10^{-4}$	28,25	181,2	503,2	5,83	2,73	4,50	6,68	7,14	3,70
n-Decan	3	0,13 $10^{-4}$	20,40	240,3	613,2	2,30	2,83	2,83	3,20	4,42	4,74
n-Decan	4	0,17 $10^{-3}$	2,32	268,1	483,0	2,48	5,59	4,23	0,49	5,42	3,85
n-Dodecan	5	0,59 $10^{-5}$	0,018	263,9	371,3	17,15	7,25	3,16	5,16	29,65	14,64
n-Dodecan	6	0,17 $10^{-3}$	0,042	298,1	389,7	9,77	7,46	4,33	6,26	17,70	12,47
n-Tetradecan	6	0,72 $10^{-3}$	0,013	343,2	394,7	13,19	3,25	0,91	9,51	16,79	21,57
n-Pentadecan	6	0,16 $10^{-3}$	0,013	333,1	409,1	19,13	3,90	5,00	12,51	21,50	28,13
n-Octadecan	6	0,12 $10^{-4}$	0,01	335,2	439,8	28,17	3,99	6,95	31,16	39,15	42,47
n-Octadecan	5	0,36 $10^{-6}$	0,0015	303,3	403,3	43,47	5,70	5,38	39,89	66,23	42,47
n-Eicosan	4	0,16 $10^{-3}$	1,20	388,1	626,0	1,54	4,76	8,14	23,05	7,77	14,70
n-Eicosan	5	0,23 $10^{-3}$	0,013	363,3	467,4	4,33	16,00	17,57	55,13	22,64	25,37
Amoniac	7	0,06	101,5	195,4	40,0	1,87	0,98	1,55	0,79	0,68	3,61
Apă	8	0,0019	210,2	258,2	643,2	4,46	0,66	5,00	1,02	1,35	0,96
Dioxid de sulf	8	0,02	67,2	119,8	422,0	1,10	1,01	1,59	1,20	0,54	1,30
Metilamină	8	0,09	6,81	223,2	318,2	2,00	1,26	3,48	2,64	3,87	3,26
Clorură de metil	8	0,01	56,6	175,0	405,0	5,21	5,68	6,37	5,49	5,55	5,14
Acetonă	9	0,0013	26,6	213,8	487,7	3,29	5,02	5,25	2,08	4,08	3,82
Anilină	10	0,0013	53,1	308,0	699,2	4,29	4,23	4,59	5,09	11,68	5,55
Nitrometan	11	0,0047	57,2	260,0	580,0	6,93	6,67	8,05	4,78	1,95	4,88
Fenol	11	0,0029	59,0	320,0	690,0	1,19	1,01	2,18	2,19	2,64	3,51
m-Cresol	11	0,0048	45,8	340,0	705,0	1,94	2,50	1,69	3,30	1,17	4,94
Acetat de etil	10	0,0087	37,8	253,0	522,2	0,66	2,06	0,92	1,53	0,62	3,11
Metanol	12,13	0,0014	71,1	230,0	505,0	7,47	-	8,95	6,25	2,38	0,72

Etanol	9,12	0,0011	57,4	240,0	510,0	3,93	-	5,97	4,18	2,26	1,28
2-Propanol	13	0,0014	45,6	250,0	505,0	9,79	9,93	5,24	9,98	2,00	7,07
2-Butanol	13	3,75	39,7	422,6	543,1	4,45	2,93	3,73	5,22	0,62	1,23
1-Pentanol	11	0,070	1,77	348,0	429,0	8,45	0,70	6,66	8,82	3,06	1,20
1-Hexanol	11	0,008	1,01	325,4	431,0	31,69	1,51	24,12	29,21	-	10,81
1-Heptanol	11	0,006	1,01	366,8	449,6	32,58	2,20	21,59	31,72	-	17,88
1-Octanol	11	0,0007	1,35	293,2	479,0	51,17	1,76	41,59	45,02	-	27,54
1-Nonanol	11	0,007	1,02	364,9	486,8	21,53	3,55	16,32	18,70	-	33,21
1-Decanol	11	0,030	1,78	400,5	528,4	10,58	1,65	7,48	9,00	-	24,22
Ciclopentanol	14	0,060	2,07	346,2	437,5	12,76	1,37	10,55	18,72	-	4,29
Ciclohexanol	14	0,034	1,89	434,0	456,5	17,23	0,35	15,05	14,17	-	7,91
Etilen glicol	16	0,001	61,0	320,0	635,0	31,38	3,02	32,66	32,85	22,66	36,71
1-3-Propilen glicol	16	0,007	54,3	310,0	620,0	26,6	5,65	28,17	28,85	-	33,83
Dietilen glicol	11	0,010	0,98	403,0	516,0	35,76	5,74	38,64	41,37	-	49,76
Acid formic	15	0,062	17,2	300,0	392,7	8,03	0,28	9,78	6,52	36,32	6,48
Acid acetic	12	0,005	42,2	273,2	573,2	10,03	2,62	11,78	8,29	55,11	5,49
Acid propionic	11	0,028	0,68	329,7	401,5	4,16	6,00	4,31	4,39	4,77	12,37
Acid butiric	11	0,010	1,01	293,2	436,4	5,60	6,33	4,28	6,06	20,16	18,27
Acid 2-Metilpropionic	15	0,030	1,72	344,3	445,6	2,57	0,56	0,75	2,30	10,56	9,59
Acid pentanoic	15	0,030	1,20	372,5	465,4	4,73	2,35	3,26	5,17	1,13	13,03
Acid metilbutanoic	15	0,034	1,55	363,9	464,4	5,40	1,74	2,86	4,76	4,10	12,22
Acid benzoic	10	0,010	0,53	405,3	500,2	13,15	13,28	8,01	12,43	-	23,14
Acid octanoic	15	0,030	1,04	417,2	513,6	11,33	0,98	7,66	8,59	-	19,75

1. Kleinrahm și Wagner (1986); 2. Kratzke (1980); Carruth și Kobayashi (1973); 3. Zwolinski și Wilhoit (1971); 4. Chirico (1989); 5. Sasse et al. (1988); 6. Allemand (1985); 7. Din (1956) și Baher (1976); 8. Weast (1985); 9. Ambrose et al. (1974); 10. Vargaftik (1975); 11. Boublik et al. (1973); 12. Timmermans (1950); 13. Kay și Donham (1955); 14. Ambrose și Ghiassaei (1987b); 15. Ambrose și Ghiassaei (1987a); 16. Stephan și Hildwein (1987).

#### IV.2.4. Dependența presiunii de vapori a fazelor condensate de presiunea totală

Dacă presiunea totală de deasupra fazelor condensate se mărește, potențialul chimic al acestora crește și, prin urmare, și presiunea vaporilor în echilibru cu fazele condensate va crește.

Există două posibilități.

În primul caz, faza condensată, spre exemplu lichidul, este conținută într-un cilindru cu piston separat de faza vaporilor printr-o membrană permeabilă la vapori dar impermeabilă în raport cu lichidul așa cum se vede în figura IV.11. În acest caz, presiunea se poate exercita numai asupra lichidului, independent de presiunea vaporilor. Presupunând că temperatura celor două faze este aceeași și se menține constantă, ecuația Gibbs-Duhem ia pentru gaz forma:

$$-V^g dP^g + d\mu^g = 0 \quad [\text{IV.77}]$$

iar pentru lichid:

$$-V^l dP^l + d\mu^l = 0 \quad [\text{IV.78}]$$

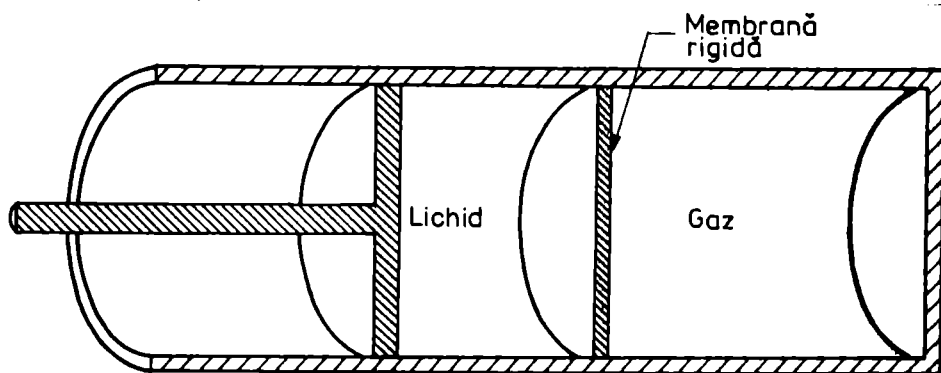


Fig. IV.11. Echilibrul între un lichid pur și gaz de-a lungul unei membrane rigide

La echilibru, potențialele chimice devin egale și:

$$\frac{dP^g}{dP^l} = \frac{V^l}{V^g} \quad [\text{IV.79}]$$

La temperaturi foarte depărtate de temperatura critică,  $V^g$  este foarte mare comparativ cu  $V^l$  și prin urmare, valoarea raportului din ecuația [IV.79] este mică.

În al doilea caz, se consideră lichidul și vaporii în echilibru într-o încălț închisă. Se pompează în vas un gaz inert la temperatură constantă, gaz care nu este solubil în lichid.

Efectul prezenței gazului inert asupra presiunii de vaporii a fazei condensate se analizează pornind tot de la condiția de echilibru  $\mu_1^a = \mu_1^g$  (componentul 1 este cel a cărui presiune de vaporii se studiază, componentul 2 este practic absent în faza  $\alpha$ ).

La variația izotermă a presiunii gazului inert, pentru a menține sistemul în stare de echilibru, trebuie îndeplinită condiția:

$$\left(dG_1^a\right)_T = \left(d\mu_1^g\right)_T \quad [\text{IV.80}]$$

Derivând ecuația [IV.80] și ținând seama de faptul că  $\mu_1^g = \mu_1^g(P, x_1^g)$ , rezultă:

$$\left(\frac{\partial G_1^a}{\partial P}\right) dP = RT d \ln P + RT d \ln x_1^g + RT d \ln \gamma_1^g \quad [\text{IV.81}]$$

Dar  $P x_1^g \gamma_1^g = f_1^g$ , adică fugacitatea parțială a vaporilor componentului 1. Această fugacitate este egală cu fugacitatea vaporilor saturați și egală în același timp și cu fugacitatea fazei lichide, aflată în echilibru cu vaporii (în cazul echilibrelor între fluide, condiția de echilibru  $\mu_1^a = \mu_1^b$  este echivalentă cu  $f_1^a = f_1^b$ ). Ecuația [IV.81] se rescrie în forma:

$$V^a dP = RT d \ln f_1^{sat} \quad [\text{IV.82}]$$

sau în formă integrată:

$$\ln \frac{(f_1^{sat})_{P''}}{(f_1^{sat})_{P'}} = \int_{P'}^{P''} \frac{V^a}{RT} dP \quad [\text{IV.83}]$$

Relația este cunoscută sub numele de ecuația Gibbs-Poynting.

În ipoteza comportării ideale a fazei vaporii, ecuațiile [IV.82] și [IV.83] exprimă în mod direct variația presiunii de vaporii cu presiunea gazului inert:

$$\left(\frac{\partial \ln P_1^{sat}}{\partial P}\right)_T = \frac{V^l}{RT} \quad [\text{IV.84}]$$

respectiv

$$\ln \frac{(f_1^{sat})_{P''}}{(f_1^{sat})_{P'}} = \int_{P'}^{P''} \frac{V^l}{RT} dP \quad [\text{IV.85}]$$

De remarcat că ecuația [IV.84] este identică cu [IV.85] dacă se înlocuiește  $\frac{RT}{P_1}$  cu  $V^g$  (volumul molar al gazului la presiunea  $P_1$ ).

În cazul apei la temperatura de 298K,  $\Delta P_1$  are valoarea 0.02 mm pentru o creștere a presiunii totale,  $\Delta P$ , de 1 atm.

La valori mari ale presiunii gazului inert, presupunerea de comportare de gaz ideal devine nerealistă și ecuațiile [IV.84] și [IV.85] nu mai pot fi folosite.

În același timp, ecuația care leagă variația presiunii de vapori a fazei condensate de temperatură, la presiune totală constantă s-ar putea deduce și din:  $dG = -SdT + VdP$ , care în condiții de echilibru conduce la:

$$\left(\partial P^g / \partial T\right)_p = \Delta^v S / V^g \quad \text{[IV.86]}$$

Dacă  $V^g$  se înlocuiește cu expresia echivalentă din ecuația de stare a gazelor perfecte

$$\left(\partial P^g / \partial T\right)_p = \Delta^v H P^g / RT^2 \quad \text{[IV.87]}$$

din care:

$$\ln \frac{P_2^g}{P_1^g} = -\frac{\Delta^v H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{[IV.88]}$$

care pare să fie identică cu expresia calculată din ecuația Clausius-Clapeyron. În realitate, valoarea lui  $P_2^g$  calculată cu ecuația [IV.88] este diferită de cea obținută cu ecuația Clausius-Clapeyron, pentru că  $P_1^g$  are valoare mai mare datorită efectului de presiune dat de ecuația [IV.85].

În aceste condiții, curba presiunii de vapori a sistemului pseudomonocomponent, care se găsește sub presiunea totală a unui amestec considerat gaz ideal va fi deplasată în raport cu curba obținută în absența gazului inert, așa cum se vede din figura IV.12.

Este deosebit de interesant efectul presiunii gazului inert asupra punctului triplu,  $T_i$ . Deoarece curba  $S-L$  este intersecția suprafețelor de energie liberă ale solidului și lichidului, care deci nu implică și suprafața vaporilor, faza de vapori nu afectează această curbă. În consecință, punctul triplu se deplasează de-a lungul curbei  $S-L$  odată cu modificarea presiunii datorate gazului inert introdus.

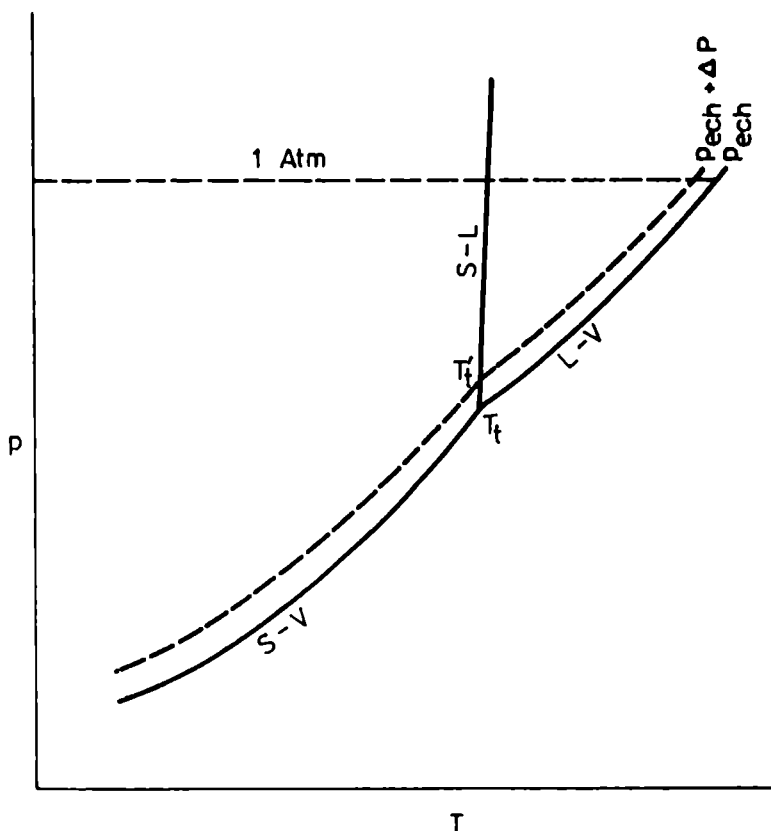


Fig. IV.12. Efectul presiunii constante a unui gaz inert asupra presiunii de vapori a unui sistem monocomponent

Dacă suma dintre presiunea gazului inert și presiunea parțială a componentului este o constantă, efectul este acela că diagrama presiunii de vapori trebuie să se oprească la valoarea constantă a presiunii totale. Efectul, indicat în figura IV.13, este că panta presiunii sistemului cu gaz inert este ușor mai mică decât a sistemului cu component pur, curbele intersectându-se la o valoare constantă a presiunii. În același timp,  $\Delta H$  a sistemului cu gaz inert este mai mică decât  $\Delta H$  a sistemului fără gaz inert.

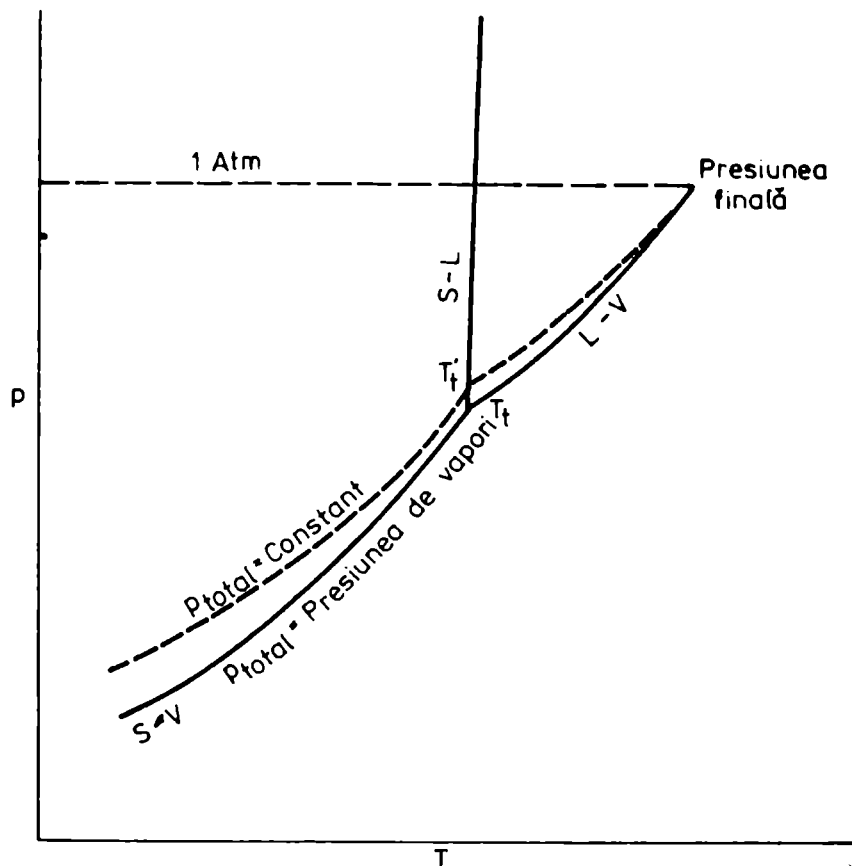


Fig. IV.13. Efectul presiunii totale asupra presiunii de vapori a sistemului monocomponent

#### IV.2.5. Efectul tensiunii superficiale asupra presiunii de vapori

În caracterizarea proprietăților sistemului monocomponent, trebuie să se țină seama și de efectul suprafeței sistemului în raport cu masa sau volumul său, mai ales că de obicei volumul sistemelor condensate este mare comparativ cu aria suprafeței acestora. Dacă această condiție nu este respectată, valorile presiunii de vapori sunt mai ridicate, creșterea datorându-se efectelor energetice de suprafață



Pentru a estima cât de mare este această creștere se consideră  $n$  moli de substanță conținuți în mici picături lichide; același număr de moli se consideră înglobați într-un singur agregat. Este evident că în primul caz suprafața sistemului este mai mare decât în cel de al doilea caz.

Variația de energie liberă a fazei condensate pentru o variație infinitesimală de arie  $dS$  a suprafeței fazei condensate este:

$$dF^l = \gamma dS \quad [\text{IV.89}]$$

în care  $\gamma$  este tensiunea superficială.

Considerând picăturile sferice, variația lor infinitesimală de arie la variația infinitesimală a razei picăturii va fi:

$$\frac{dS}{dr} = \frac{d(4\pi r^2)}{dr} = 8\pi r \quad [\text{IV.90}]$$

sau:  $dS = 8\pi r dr$

Considerând că variația volumului picăturii este:

$$dv = 4\pi r^2 dr \quad [\text{IV.91}]$$

rezultă din combinarea relațiilor [IV.89]-[IV.91]:

$$dF^l = \frac{2\gamma}{r} dv \quad [\text{IV.92}]$$

Dar  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$ , astfel că la scăderea volumului picăturii are loc o

creștere a presiunii în faza lichidă:

$$\Delta P^l = \frac{2\gamma}{r} \quad [\text{IV.93}]$$

Presiunea totală în picătură este deci:

$$P^l = P^0 + \frac{2\gamma}{r} \quad [\text{IV.94}]$$

Variația presiunii lichidului cu raza picăturii este ( $P^0$  fiind presiunea lichidului format dintr-un singur agregat):

$$dP^l = -\frac{2\gamma}{r^2} dr \quad [\text{IV.95}]$$

Introducând ecuația [IV.95] în [IV.82], se obține ecuația diferențială

$$-\frac{r^2}{2\gamma} \frac{dP^g}{dr} = \frac{V^l}{V^g} \quad [\text{IV.96}]$$

Considerând comportare ideală a fazei de vapori ( $V^g = \frac{RT}{P^g}$ ) și separând variabilele rezultă:

$$\frac{dP^g}{P^g} = - \frac{2\gamma V^l}{RT} \frac{dr}{r^2} \quad [IV.97]$$

Integrând între  $r$  și  $\infty$  (raza de curbură infinită corespunde lichidului compact), pentru care  $P^g = P^0$  și valoarea actuală a razei picăturii,  $r$ , căreia îi corespunde o presiune de vapori  $P'$ :

$$\int_{P^0}^{P'} \frac{dP^g}{P^g} = - \frac{2\gamma V^l}{RT} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2} \quad [IV.98]$$

se obține în final:

$$P' = P^0 \exp(2\gamma V^l / RT_r) \quad [IV.99]$$

## IV.2.6. Transformări polimorfe

Formele polimorfe corespund la structuri omogene care au aceeași compoziție chimică. Ele se deosebesc prin cel puțin unul din următorii factori:

- structura cristalină, respectiv aranjamentul particulelor în celula elementară;
- conformația sau orientarea spațială a particulelor în rețea.

La temperatura de tranziție alotropică, proprietățile fizice înregistrează variații discontinue. Între alte proprietăți, variația entalpiei este foarte importantă, întrucât conduce la efecte termice, egale cu diferența dintre energiile de rețea ale celor două structuri.

Energiile de rețea sunt cu atât mai mari (pentru structuri cu același tip de particule) cu cât cifra de coordinație este mai mare și cu cât distanța interparticule este mai mică. Energia de rețea scade cu creșterea temperaturii și crește cu creșterea presiunii, astfel încât rezultă că la temperaturi joase și presiuni ridicate sunt stabile structuri cu cifre mari de coordinație și distanțe mici între particule. Faptul că diamantul, forma alotropică a carbonului cu cifră de coordinație 4 este stabilă numai la presiuni foarte ridicate, iar grafitul modificăția cu cifră de coordinație 3 în condiții normale, constituie un exemplu edificator.

În cazul în care fiecare formă polimorfă prezintă un domeniu de stabilitate, transformarea între ele este reversibilă și există o temperatură de tranziție bine definită independentă de sensul în care are loc procesul, transformarea se numește enantiotropă.

În cazul în care una din forme ( $\alpha$ ) este metastabilă, tranziția:  $A^\alpha$  (stabil)  $\rightarrow A^\beta$  (metastabil) se numește monotropă.

Diferențierea între cele două cazuri devine evidentă dacă se urmărește dependența entalpiei libere (respectiv a funcției de entalpie liberă  $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ )

în funcție de temperatură. Cum entalpia liberă, ca și toate funcțiile care conțin energia internă, nu poate fi cunoscută în valoare absolută, este necesară raportarea ei la o valoare de referință, în acest caz entalpia substanței pure la OK. În figura IV.14 se prezintă dependențele respective pentru cele două tipuri de tranziție. Curbele întrerupte corespund fazelor metastabile în domeniul respectiv, în timp ce cele continue corespund domeniilor de stabilitate.

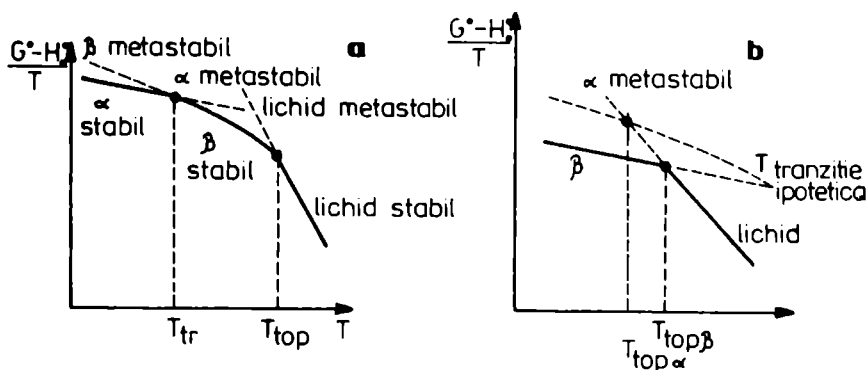


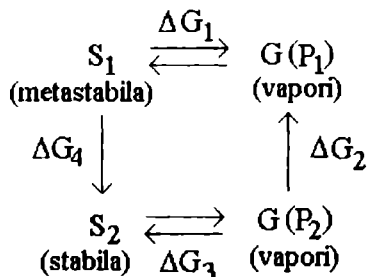
Fig. IV.14. Diagrama funcției de entalpie liberă pentru o tranziție enantiotropă (a) și monotropă (b)

Alura curbelor pentru un anumit sistem se schimbă cu variația presiunii. Se poate ajunge până la inversarea comportării, respectiv transformarea enantiotropiei în monotropie sau invers. Spre exemplu, la presiune ridicată (peste 1288 atm), sulful rombic devine singura formă termodinamic stabilă în timp ce la presiuni joase este posibilă transformarea enantiotropă  $S_{rombic} \Leftrightarrow S_{monoclinic}$ . O situație inversă este întâlnită în cazul carbonului

La presiune joasă, grafitul este singura formă stabilă, în timp ce la presiuni de peste 140 kbar este posibilă transformarea enantiotropă ( $C_{\text{grafit}} \leftrightarrow C_{\text{metastabil}}$ ) la o temperatură de aproximativ 2000K, la care procesul are o viteză apreciabilă.

Din cauza entalpiei libere superioare, formele metastabile prezintă presiuni de vapori și solubilități superioare celor stabile. Faptul poate fi demonstrat dacă se pleacă de la condiția de egalitate a potențialelor chimice ale componentului în cele două faze în echilibru.

Astfel, se consideră următorul ciclu termochimic:



unde prin  $S_1$  și  $S_2$  s-au desemnat forma alotropică metastabilă și respectiv cea stabilă, iar prin  $G$  faza de vapori.  $\Delta G_1 = 0$  și  $\Delta G_3 = 0$  (proces de echilibru), iar  $\Delta G_4 < 0$  (proces ireversibil).

Dacă se consideră o comportare ideală a vaporilor:

$$\Delta G_2 = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Dar  $\Delta G$  pe întregul ciclu trebuie să fie nul, astfel că  $\Delta G_2 = -\Delta G_4$ . Deci

$$RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -\Delta G_4 > 0, \text{ de unde } P_1 > P_2.$$

Se cunosc sisteme în care metastabilitatea se menține chiar în cazul în care se induce un proces de nucleație prin tehnica de însămânțare. Astfel de sisteme sunt acelea în care în echilibrul de fază  $S-L$  apare un accentuat grad de polimerizare al stării lichide ca spre exemplu în cazul înghețării sulfului și seleniului. Aceste materiale pot fi superrăcite chiar sub punctul triplu  $S-L-V$  și menținute indefinit în starea metastabilă de sticlă.

Tranzițiile polimorfe pot fi reprezentate în diagrame  $P-T$ , în diagrame  $\mu = \mu(P, T)$  sau în diagrame cu funcții de energie liberă  $(G^0 - H_0^0)/T = f(T)$ , ca în figura IV.15.

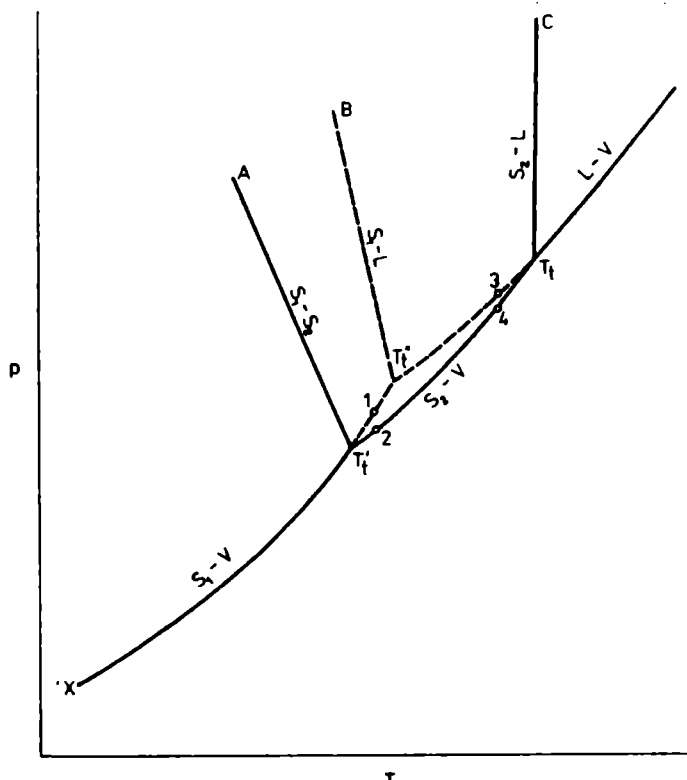


Fig. IV.15. Topirea unui solid metastabil

În această figură, transformarea alotropă  $S_1 \rightarrow S_2$  are o pantă negativă, ceea ce arată că volumul molar al solidului 1 este mai mare decât cel al solidului 2 și deci densitatea solidului 1 este mai mică decât cea a solidului 2. În schimb, în aceeași figură se observă că panta curbei echilibrului  $S_2 \rightarrow L$  este pozitivă, adică densitatea lichidului este mai mică decât a lui  $S_2$ . Faptul că panta curbei echilibrului  $S_1 - V$  este mai mare decât a curbei  $S_2 - V$ , care este mai mare decât a curbei  $L - V$ , este o consecință a caracterului aditiv al entalpiei, adică:

$$\Delta^{\circ} H(S_2) = \Delta^{\circ} H(S_1 \rightarrow S_2) + \Delta^{\circ} H(S_1) \quad [\text{IV.100}]$$

$$\Delta^{\circ} H(S_2) = \Delta^{\circ} H(S_2) + \Delta^{\circ} H \quad [\text{IV.101}]$$

În aceeași figură, liniile punctate reprezintă curbe de echilibru univariant metastabil în timp ce liniile continue reprezintă curbe de echilibru stabil. Astfel, curba  $X - T_1'$  reprezintă echilibrul univariant stabil în sistemul  $S_1 - V$ ;

când, prin creșterea temperaturii, se atinge valoarea punctului triplu,  $T_i'$ , solidul 1 se transformă izoterm-izobar în solidul 2 în echilibru cu vaporii.

Dacă se continuă încălzirea, starea solidă 2 se va topi și în punctul  $T_i$ , adică punctul triplu real, acesta va fi în echilibru cu lichidul 1 și faza de vaporii  $V$ .

Dacă cumva în punctul  $T_i'$  echilibrul  $S_1 - V$  persistă, presiunea de vaporii a sistemului urmează linia punctată  $T_i' - T_i''$  în concordanță cu expresia analitică a oricărui echilibru  $S - V$ .

Dacă echilibrul metastabil persistă, la o anumită valoare a temperaturii se atinge punctul triplu  $T_i''$ , la care are loc topirea lui  $S_1$ . Dacă se răcește lichidul  $L$  până la punctul triplu  $T_i$ , când se obțin cristale  $S_2$  în echilibru cu  $L$  și  $V$ , și se continuă răcirea, se obține curba de echilibru metastabil  $T_i' - T_i''$ ; în punctul  $T_i''$  cristalizează solidul metastabil 1. În aceste cicluri de răcire sau încălzire au loc tranziții spontane din faze metastabile în faze stabile. Aceste tranziții pot fi exoterme sau endoterme, depinzând de diferențele variațiilor de entalpie în conversia respectivă.

În figura IV.15, variația de entalpie care însoțește transformarea din punctul  $X$  în 2 poate fi calculată pe ruta metastabilă  $X \rightarrow T_i' \rightarrow 1 \rightarrow 2$  sau pe ruta stabilă  $X \rightarrow T_i' \rightarrow 2$ .

Pe ruta stabilă:

$$\Delta H_p = C_p(S_1)[T_i' - T_x] + \Delta H_{T_i'} + C_p(S_2)(T_2 - T_i') \quad [\text{IV.102}]$$

unde  $\Delta H_{T_i'}$  este căldura latentă de transformare a lui  $S_1 \rightarrow S_2$ ,  $T_x$  este temperatura inițială.

Pe ruta metastabilă:

$$\Delta H_p = C_p(S_1)[T_1 - T_x] - C_p(S_1)(T_1 - T_i') + \Delta H_{T_i'} + C_p(S_2)[T_2 - T_i'] \quad [\text{IV.103}]$$

care înseamnă că solidul  $S_1$  se încălzește metastabil la  $T_1$ , după care trebuie să piardă excesul caloric absorbit la încălzirea  $T_i' \rightarrow T_1$ . Solidul  $S_1$  absoarbe căldura latentă de transformare,  $\Delta H_{T_i'}$ , precum și entalpia de încălzire a solidului  $S_2$ , de la  $T_i'$  la  $T_2$ . Deoarece termenii  $C_p \Delta T$  pentru  $S_1$  și  $S_2$  sunt similari, efectele exoterme și endoterme se anulează. Pe de altă parte, căldura latentă de transformare  $\Delta H_{T_i'}$  nu este contrabalansată de nici un efect exoterm, așa că procesul metastabil total care are loc de la  $T_1$  la  $T_2$ , cu modificare structurală corespunzătoare, este endoterm.

Din punctul de vedere al modificărilor structurale, transformările alotropice se încadrează în categoria transformărilor cristalochimice [41]. În funcție de modificările rețelei în cursul transformărilor, Buerger [42] le clasifică în mai multe categorii (tabelul IV.7).

Tabel IV.7. Transformări cristalochimice

Modificarea:	Realizată prin:
1. Ordine	a) deplasare b) rearanjare
2. Coordinare primară	a) rotație b) substituție
3. Coordinarea internă a rețelei (sau secundară)	a) dilatare b) rearanjare
4. Legătură	

Cele mai mici transformări le produce așa-numita transformare ordine-dezordine. În cazul substanțelor pure, este vorba de o rotație sau de o orientare statistică a particulelor (de exemplu, ioni). În acest caz nu apare o modificare a structurii detectabilă de exemplu pe cale roentgenografică, ci numai anomalii în variația unor proprietăți cum ar fi capacitatea calorică, susceptibilitatea magnetică, conductivitatea electrică, constanta dielectrică etc. Cele două forme în echilibru nu sunt deci faze, în sensul termodinamic al termenului, deci transformarea nu este una alotropică clasică (transformarea de fază de ordinul I), ci una de ordin superior.

Transformările structurale asociate cu transformări polimorfe cu efecte mai puțin drastice sunt cele care se petrec în sfera a doua de coordinație. Deoarece coordinația în sfera întâi se păstrează, rezultă că nu se modifică legăturile (de obicei chimice - puternice) între vecinii cei mai apropiați. Astfel, efectul termic va fi redus. Se poate întâmpla totuși ca aceste legături să se desfacă și să se refacă într-o altă structură în timpul procesului. Aceasta implică o barieră energetică (energie de activare) ridicată, ceea ce conduce la o viteză scăzută a procesului. Este cazul așa-numitei transformări reconstructive (de rearanjare), ca de exemplu în cazul sulfurii de zinc, tranziția würtzitei (a blendei) din rețea hexagonală în rețea cubică.

Dacă legăturile din prima sferă de coordinație doar se deformează în cursul transformării, pentru a permite modificarea numărului de coordinație în sfera a doua, atunci avem de-a face cu transformări de deplasare sau de

distorsiune. Fiind vorba de deplasări nu prea mari ale particulelor, nu trebuie să învinșe bariere energetice și procesul decurge în general rapid. Transformarea cuarțului în cuarț  $\alpha$  la 575 °C este exemplul clasic, cele două forme fiind diferite prin dispunerea tetraedrilor de  $\text{SiO}_4$ , caracteristici structurii  $\text{SiO}_2$  indiferent de modificare.

Reconstrucția rețelei, adică ruperea și refacerea legăturilor din prima sferă de coordinație poate conduce la modificarea acesteia, deci a numărului de coordinație. Învingerea unor bariere energetice ridicate conduce la o cinetică extrem de lentă, practic viteza procesului fiind nulă la temperaturi joase, formele metastabile putând fi păstrate indefinit în mediul ambiant. Este cazul, de exemplu, aragonitului (metastabil), care nu se transformă în calcit (stabil) decât la temperaturi ce depășesc 400°C.

Dar transformările structurale din prima sferă de coordinație în cursul transformărilor polimorfe pot avea loc și fără ruperea legăturilor. Se produc deplasări de ioni sau atomi din pozițiile lor din rețea astfel încât apare o nouă structură reticulară dilatată sau contractată. O astfel de transformare dilatativă se întâlnește la clorura de amoniu, care trece de la o rețea de tip  $\text{CsCl}$  (cu număr de coordinație 8) la o rețea de tip  $\text{NaCl}$  (cu număr de coordinație 6).

În cursul transformării alotropice, se poate modifica tipul legăturii chimice. În acest caz, schimbarea proprietăților fizice este foarte importantă. Elemente din grupa a IV-a a sistemului periodic ilustrează bine acest tip de transformări. Diamantul și grafitul, deși prezintă ambele legături covalente, diferă prin tipul de hibridizare a orbitalilor ( $sp^3$  în diamant și  $sp^2$  în grafit). Faptul că în cazul grafitului covalențele se distribuie doar în două dimensiuni (în a treia dimensiune acționează forțe van der Waals), iar în cazul diamantului în trei dimensiuni, conduce la proprietăți cu totul diferite pentru cele două forme.

Staniul prezintă o tranziție la 18°C între  $\text{Sn}$  cenușiu și  $\text{Sn}$  alb. Staniul alb posedă o rețea metalică netipică, cu patru vecini mai apropiați și doi mai îndepărtați. În schimb, staniul cenușiu cristalizează în rețeaua diamantului (covalentă) având numărul de coordinație 4. În consecință, apar diferențe mari între proprietăți. Staniul alb prezintă într-un grad destul de înalt proprietăți metalice (luciu, ductilitate, densitate ridicată, conductibilitate electrică și termică). Staniul cenușiu, în schimb, se prezintă sub forma unei pulberi, fără aspect și proprietăți metalice. Din cauza modificării legăturilor chimice, tranziția se desfășoară cu dificultate, staniul metalic (alb) putându-se



menține un timp indefinit ca atare, la temperaturi sub  $18^\circ\text{C}$ . Procesul de transformare în staniu cenușiu este în general foarte lent. O dată început însă, el se propagă destul de repede, conducând la degradarea completă a obiectului metalic (ciuma staniului).

Se cunoaște și o a treia formă a staniului stabilă între  $161^\circ\text{C}$  și punctul de topire ( $232^\circ\text{C}$ ) cristalizată în sistemul rombic și cu proprietăți mecanice slabe (casantă).

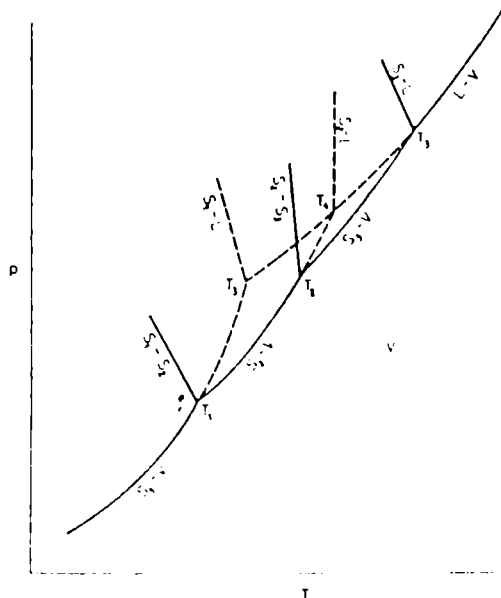
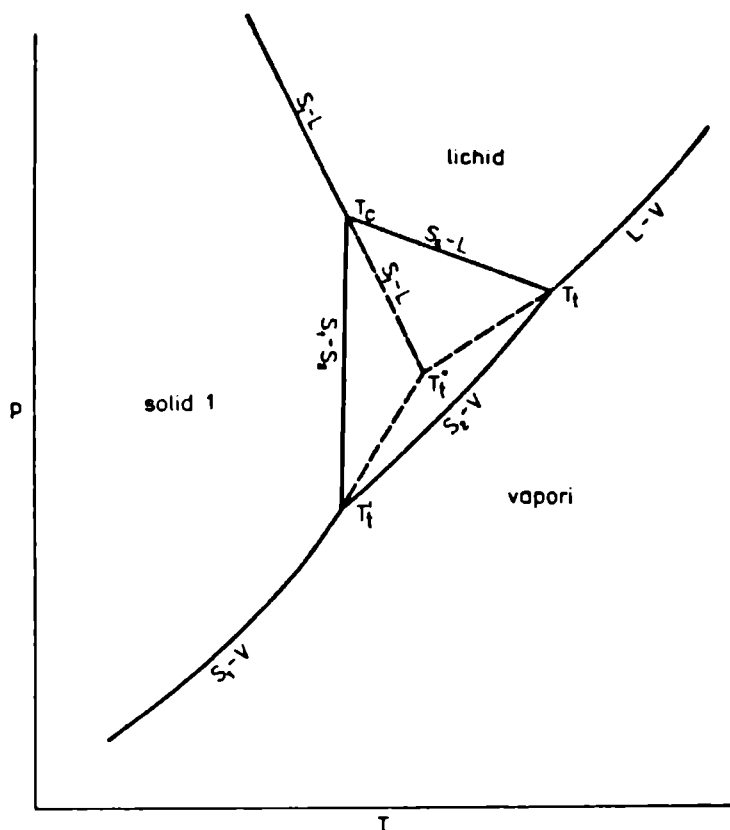


Fig. IV.16. Tranziții polimorfe multiple

În figura IV.15 a fost prezentat cazul în care are loc o singură transformare polimorfă. Există multe sisteme în care s-au observat mai multe tranziții polimorfe odată cu creșterea temperaturii, așa ca în figura IV.16.

În figura IV.17 este prezentat cazul unei transformări polimorfe în care curba  $S_1 - L$  la temperatură mai coborâtă prezintă o pantă pozitivă a presiunii de vapori în timp ce la temperatură mai înaltă panta curbei  $S_2 - L$  este negativă. Intersecția curbei  $S_1 - S_2$  cu  $S_2 - L$  se numește punctul triplu al fazelor condensate și se notează cu  $T_c$ .

Panta curbei de echilibru  $T_c - A$  reprezintă extinderea stabilă a curbei metastabile  $S_1 - L$  în domeniul de presiune în care  $S_1$  poate coexista în echilibru cu  $L$  și în care acest sistem respectă condiția de energie liberă minimă.

Fig. IV.17. Formarea punctului triplu  $S_1$ - $S_2$ - $L$ 

Regiunea delimitată de punctele  $T_t'$ ,  $T_c$  și  $T_t$  reprezintă zona de stabilitate a solidului 2. În interiorul acestei zone solidul 1 poate coexista metastabil cu  $L$  sau  $V$  sau cu amândouă. În exteriorul acestei zone, la presiuni mai mari ca  $T_c$ , singurul echilibru univariant care conține un solid este  $S_1 - L$ , și acesta este un echilibru stabil.

Din figurile IV.15 și IV.17 și presupunând că pantele curbelor care pleacă din punctul triplu  $S - L$ ,  $S - V$ ,  $L - V$  nu sunt influențate de variația de presiune, putem concluda [43] că:

a) atunci când transformarea la temperatură ridicată prezintă o pantă a curbei de echilibru pozitivă și alta de joasă temperatură are pantă negativă,

faza solidă de joasă temperatură nu poate niciodată să participe la un echilibru de fază stabil solid-lichid.

b) dacă semnul pantelor la curbele de echilibru este invers, amândouă fazele condensate prezintă un echilibru stabil solid-lichid, iar numai faza de temperatură mai ridicată participă la un echilibru stabil solid-lichid.

#### IV.2.7. Diagrame de fază în sisteme monocomponente

Cele mai studiate și utilizate exemple de diagrame de fază în sistem monocomponent sunt cele ale unor elemente: sulf, carbon, fosfor, sau diverse metale ca *Fe* și *Sn*. Este vorba de diagrame mai complicate decât tipul ilustrat în figura IV.16, în care intervin mai multe faze solide stabile sau metastabile. Substanțele compuse, prezintă și ele însă diagrame de fază complexe unele bine studiate (spre exemplu, diagrama de fază a apei). Sunt binecunoscute modificările alotrope la oxizi, sulfuri, ioduri, carbonați, unele substanțe organice ca mentol, etc.

În figurile IV.18-IV.24 sunt prezentate diagramele de fază pentru câteva sisteme .

##### A. Diagrama de fază a sulfului

Sulful poate exista în două modificări alotrope: sulful rhombic și monoclinic. Transformarea unei forme în alta este un proces reversibil:  $S' \Leftrightarrow S''$  și are loc la temperatura de  $95,5^{\circ}\text{C}$ . Deci fenomenul de alotropie a sulfului este enantiotrop.

Sistemul monocomponent, sulf, poate conține trei faze: una solidă (rhombic sau monoclinic), o fază lichidă și faza de vapori.

Diagrama de fază a sulfului este indicată în figura IV.18.

Punctele A, B, C din diagramă sunt puncte triple invariante.

Punctul triplu A corespunde echilibrului  $S' \Leftrightarrow S'' \Leftrightarrow S^g$  și are coordonatele  $P = 0,01 \text{ mm}$  și  $t = 95,5^{\circ}\text{C}$ .

Curbele AE și AC reprezintă curbele de sublimare ale sulfului rhombic și monoclinic.

Punctul triplu B corespunde echilibrului  $S' \Leftrightarrow S'' \Leftrightarrow S^l$  iar coordonatele sale sunt  $P = 1288 \text{ atm}$  și  $t = 155^{\circ}\text{C}$ .

Punctul critic C este caracterizat de echilibrul invariant  $S'' \Leftrightarrow S^l \Leftrightarrow S^g$  și are coordonatele  $P = 0,05 \text{ mm}$  și  $t = 120^{\circ}\text{C}$ .

Curba CB reprezintă curba de topire a sulfului monoclinic și are un coeficient unghiular pozitiv și mai mare ca al curbei AB, care reprezintă curba de topire a sulfului rhombic. Din acest motiv, ele se intersectează în punctul B.

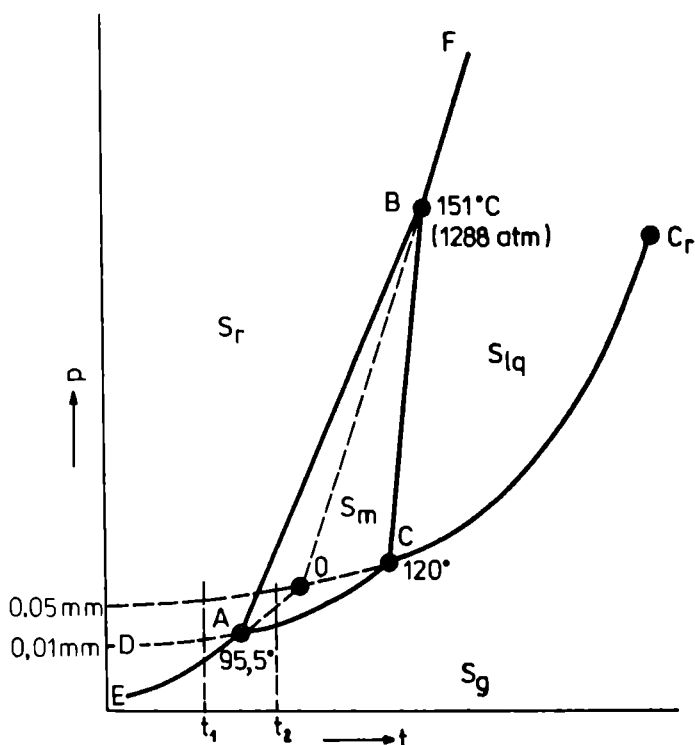


Fig. IV.18. Diagrama de fază a sulfului

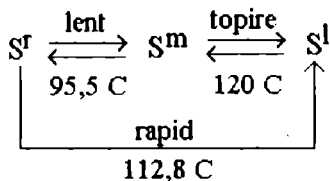
Cele trei puncte A, B și C delimitează suprafața ABC care reprezintă suprafața de stabilitate a sulfului monoclinic.

În domeniile presiunilor înalte, mai mari de  $1288\text{ atm}$ , singura formă cristalină stabilă este cea rhombică, a cărei curbă de topire este  $OB$  și sistemul devine monotrop. În afara celor trei puncte triple A, B, C, în diagrama din figura IV.18 apare un al patrulea punct triplu O - punct triplu metastabil, în care pot coexista următoarele faze:  $S'$  supraîncălzit,  $S'$  subrăcit și vapori saturați. Curba  $EAO$  este curba presiunii de vapori a sulfului rhombic,  $DAC$  este curba presiunii de vapori a sulfului monoclinic. Deși în

punctul O potențialele chimice ale celor trei faze coexistente sunt egale, sistemul se găsește într-o stare de stabilitate relativă sau metastabilitate. Metastabilitatea constă în faptul că acest echilibru fragil, după o perioadă de timp sau după însămânțarea de cristale de sulf monoclinic, se transformă în acesta, sulful monoclinic fiind singura fază stabilă termodinamic la coordonatele corespunzătoare punctului O. Echilibrele care corespund diagramelor OA, OB și OC sunt de asemenea metastabile.

Astfel, curba OC reprezintă curba metastabilă a presiunii de vapori a lichidului care se prelungește cu CCr și care reprezintă curba stabilă a presiunii de vapori a lichidului.

Transformarea enantiotropă în punctul O corespunde procesului:



Trebuie remarcat că legea fazelor prevede toate echilibrele posibile dar nu specifică dacă ele sunt stabile, metastabile sau posibile. Punctul triplu metastabil, O, la sulf poate fi observat pentru că liniile AB și BC se intersectează pe măsură ce temperatura și presiunea cresc. Dacă pantele acestor curbe ar avea astfel de valori încât dreptele AB și BC ar fi divergente, intersecția lor ar avea loc la o valoare foarte mică a presiunii, acolo unde este stabilă numai faza vapori. În acest caz punctul triplu metastabil, O, ar fi posibil, așa cum prevede legea fazelor, dar nerealizabil experimental.

Cele două forme cristaline ale sulfului, rombică și monoclinică, au o structură de moleculă ciclică conținând 8 atomi de sulf. Comportarea sulfului este de fapt mai complexă decât rezultă din diagramă, deoarece în afara acestor structuri stabile sulful se poate prezenta și sub formă instabilă de cristale hexagonale cu conformație de scaun (de obicei, formele metastabile se obțin prin subrăcire sau suprasaturație). Această structură instabilă se transformă, în timp, în sulf rombic și sulf plastic. Sulful plastic se obține rapid prin răcirea bruscă în apă a sulfului lichid încălzit la 160°C. Acesta are o structură polimerică elicoidală și proprietăți mecanice speciale.

O altă formă specială de sulf este sulful purpuriu, paramagnetic, instabil la temperaturi peste  $-80^{\circ}\text{C}$ , care se obține prin răcirea vaporilor de sulf de atomicitate 2 la  $-200^{\circ}\text{C}$ .

### **B. Diagrama de fază a fosforului**

Fosforul alb este forma metastabilă a fosforului: el rezultă din reacțiile de obținere a fosforului elementar din combinații. Topitura obținută în aceste reacții se subrăcește ușor, pe un interval de mai multe sute de grade, iar prin solidificarea acesteia rezultă forma metastabilă de fosfor alb. Fosforul alb se transformă greu în forma stabilă, deoarece în cursul transformării structura se schimbă în mod dramatic prin rupere de legături covalente și formarea altora noi. Transformarea amintită are loc cu viteză apreciabilă doar la temperaturi depășind  $260^{\circ}\text{C}$ . Prin utilizarea de catalizator pentru transformări alotropice numiți mineralizatori (în cazul acesta iodul), viteza procesului se mărește, putându-se chiar realiza la temperaturi depășind cu puțin  $100^{\circ}\text{C}$ . Se obține astfel fosforul roșu. Dacă se utilizează drept catalizator mercurul produsul obținut este fosforul negru. Totuși, la suprafață transformarea în forme colorate mai stabile a fosforului alb are loc în mod spontan, aspectul acestuia fiind gălbui datorită grosimii foarte mici a stratului superficial de formă colorată.

C.D. Nenitescu [45] consideră că formele colorate mai închis prezintă stabilitate mai mare. În această ipoteză, fosforul negru ar fi forma cea mai stabilă. El prezintă densitatea cea mai mare dintre formele fosforului, densitate datorată unei structuri cristaline bine definite. Cele trei legături covalente ale fiecărui atom fac între ele unghiuri de  $100^{\circ}$ . Două dintre legături sunt conținute într-un plan de atomi, cea de a treia asigurând coeziunea cu planul vecin. Rezultă o structură stratificată formată din planuri duble de atomi, paralele, între care se exercită forțe van der Waals. Pare a fi în orice caz forma cea mai stabilă la presiuni înalte.

Fosforul roșu prezintă tot o structură macromoleculară în care tetraedrii  $\text{P}_4$  sunt legați în lanțuri liniare. Structura sa este mai puțin ordonată decât cea a fosforului negru. Gradul de ordonare a structurii diferă în funcție de metoda de preparare și se reflectă în mod direct în culoare. Pe măsura scăderii cristalinității, se trece de la negru la violet, roșu mai închis, mai deschis. Același autor [45] afirmă că din cauza lipsei unei structuri cristaline bine delinite, fosforul roșu nici nu prezintă temperatură de topire netă. În orice caz, topirea are loc numai la presiuni supraatmosferice, punctul triplu fiind la 40 atm.

Formele intens colorate ale fosforului prezintă presiuni de vapori mici și sunt practic insolubile în toți solvenții

Spre deosebire de acestea, fosforul alb prezintă presiune de vapori ridicată (miros specific de usturoi), se dizolvă ușor în solvenți organici neasociați și în grăsimi (caracter lipofil). Această deosebire drastică de proprietăți față de celelalte forme alotropice provine din faptul că fosforul alb este un cristal molecular în timp ce celelalte forme sunt cristale covalente. În cristallul de fosfor alb, molecule cu structură piramidală  $P_4$  (identice cu cele din starea lichidă și de vapori la o temperatură sub  $800^\circ\text{C}$ ) interacționează prin forțe van der Waals.

În diagrama din figura IV.19 sunt luate în considerare două modifi cații alotrope: fosforul alb care se topește la  $44,1^\circ\text{C}$  la  $P = 0,181\text{ mm}$  (coordonatele punctului C) și fosforul colorat (denumit violet) care sublimează la  $P = 1\text{ atm}$  la  $416^\circ\text{C}$  și se topește la  $589,5^\circ\text{C}$  sub propria presiune de vapori de  $43,1\text{ atm}$  (coordonatele punctului triplu D). La  $-76,9^\circ\text{C}$ , în punctul B din figura IV.19, fosforul alb I se transformă în fosfor alb II.

Curbele BC, CD și FD sunt curbele presiunii de vapori ale formei fosfor I, ale fosforului lichid și respectiv fosforului roșu. Curba DI indică variația temperaturii de topire a fosforului roșu cu presiunea. Presiunea de vapori a fosforului roșu este mult mai mică decât a fosforului alb și decât a fosforului lichid; deci ea este forma cea mai stabilă sub  $589,5^\circ\text{C}$ .

Fosforul alb reprezintă forma metastabilă ca și fosforul lichid de altfel în aceste condiții. Punctele B și C sunt puncte triple instabile: B este punctul triplu instabil de coexistență a celor două forme fosfor alb I și II și a vaporilor, iar C este punctul triplu în care coexistă fosforul alb I, fosforul roșu lichid subrăcit și vaporii săi.

Această diagramă este un exemplu de sistem monocomponent în care se întâlnesc amândouă tranzițiile: tranziția monotropă fosfor alb I  $\rightarrow$  fosfor roșu și tranziția enantiotropă fosfor alb I  $\rightarrow$  fosfor alb II, deși ele sunt modifi cații instabile în raport cu fosforul roșu.

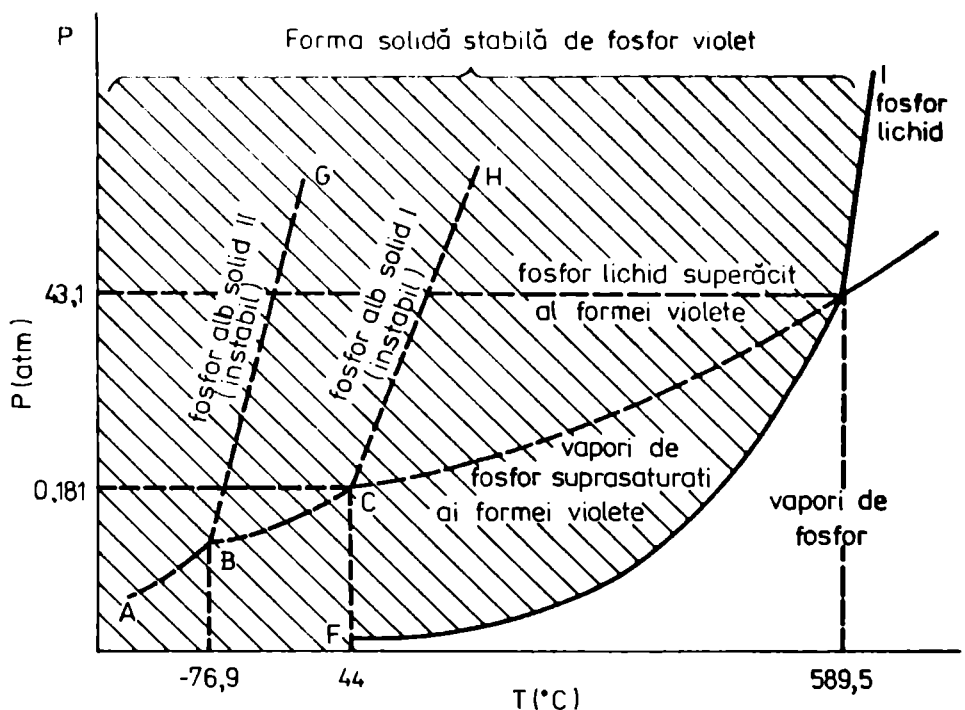


Fig. IV.19. Diagrama de fază a fosforului

Un alt sistem monocomponent important pentru înțelegerea geologiei și producției industriale de diamante este sistemul carbon. Diagrama sa de fază este prezentată în figura IV.20.

Diagrama de fază arată clar că grafitul este starea cea mai stabilă a carbonului la presiune mică. Asta înseamnă că diamantul se poate transforma spontan în grafit la presiuni de ordinul  $10^5$  Pa (1 atm). Din fericire, această tranziție are loc infinit de încet la temperatură ordinară.

Cea mai studiată diagramă de fază a unui sistem monocomponent este diagrama de fază a apei.

În reprezentarea tridimensională  $T - P - V$ , diagrama apei [43] este prezentată în figura IV.21; ea relevă existența a 6 forme polimorfe în condițiile studierii apei până la 10.000 atm.

Din analiza acestei diagrame spațiale se evidențiază existența a 7 puncte triple redate în tabelul IV.8.



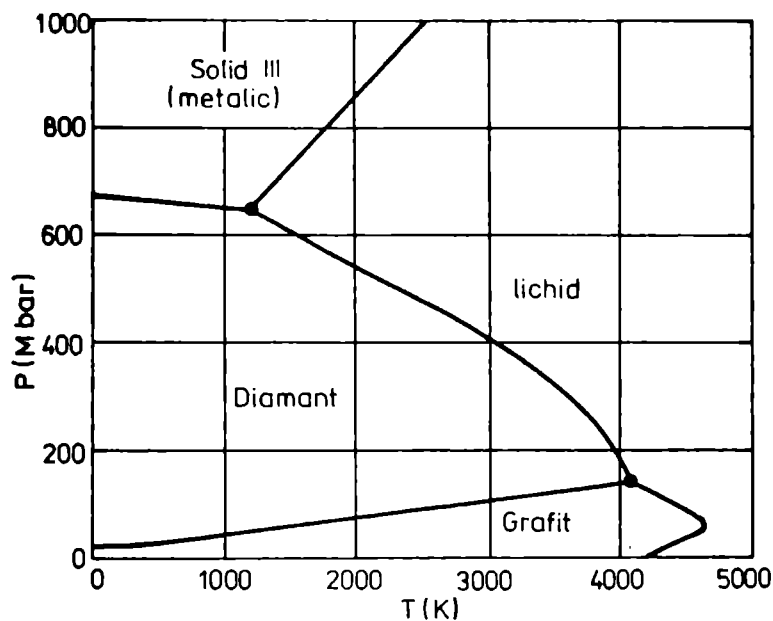


Fig. IV.20. Diagrama de fază a carbonului

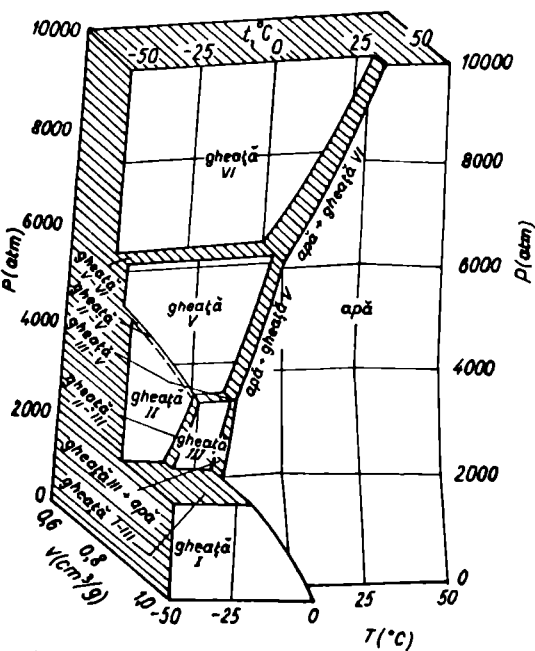


Fig. IV.21. Diagrama tridimensională a apei

Tabel IV.8. Puncte triple în sistemul monocomponent  $H_2O$ 

Faze în echilibru	$P$ (atm)	$T$ ( $^{\circ}C$ )
Gheața I $\Leftrightarrow$ L $\Leftrightarrow$ I'	0,006025	0,0076
Gheața I $\Leftrightarrow$ Gheața III $\Leftrightarrow$ L	2045	-22
Gheața I $\Leftrightarrow$ Gheața II $\Leftrightarrow$ Gheața III	2100	-34,7
Gheața II $\Leftrightarrow$ - Gheața III $\Leftrightarrow$ Gheața IV	3400	-24,3
Gheața III $\Leftrightarrow$ Gheața V $\Leftrightarrow$ L	3420	-17,0
Gheața IV $\Leftrightarrow$ Gheața V $\Leftrightarrow$ L	6175	0,16
Gheața V $\Leftrightarrow$ Gheața VI $\Leftrightarrow$ L	22400	81,6

Gheața I, forma polimorfă obișnuită a apei solide este în echilibru cu faza de vapori și cu lichidul în punctul triplu caracterizat de  $P = 4,579 \text{ mmHg}$  și  $t = 0,076^{\circ}C$ ; suprafața gheții I are o structură diferită de a solidului în masă, structura acestuia fiind mai apropiată de cea a fazei lichide; filmul cu această structură are o grosime de  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}$  la temperatura de topire și grosimea lui descrește exponențial până la dispariție completă la  $-30^{\circ}C$  [46]. Existența acestui film explică alunecarea pe gheață iar densitatea mai mică a gheții I decât a apei lichide explică plutirea ghețarilor pe apă și deci menținerea vieții în apă.

La 2000 atm apa cristalizează cu formarea unei modifcații cristaline noi - gheață III, a cărei densitate este mai mare decât a apei lichide. Dacă înclinarea curbei de topire este, la presiuni mici, orientată spre stânga, la 2000 atm înclinarea curbei de topire este orientată spre dreapta.

Curbele de topire sau curbele care descriu transformările alotrope sunt orientate spre dreapta dacă tranziția este însoțită de absorbție de căldură și mărire de volum.

Dacă volumul se micșorează, curba de echilibru este orientată spre stânga.

Reprezentarea în coordonate plane  $T - P$  a diagramelor din figura IV.21 este prezentată în figura IV.22.

În diagrama (a) se pun în evidență coordonatele punctelor triple prezentate în tabelul IV.8; în (b) punctul triplu al echilibrului gheață I  $\Leftrightarrow$  L  $\Leftrightarrow$  I' la  $P = 1 \text{ atm}$ , în timp ce (c) relevă coordonatele punctului critic al apei:  $T_c = 646,2 \text{ K}$ ,  $P_c = 217 \text{ atm}$  și  $V_c = 59,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Din reprezentarea (b) se observă că diagrama se poate extinde sub punctul triplu într-o zonă de

lichid metastabil subrăcit până la  $-40^{\circ}\text{C}$ ; la această temperatură, însămnarea unui microcristal de gheață sau a unei impurități provoacă o cristalizare rapidă și ireversibilă în gheață I.

În jurul punctului triplu al echilibrului (b) se pot calcula pantele curbelor de echilibru  $S-L$ ,  $L-V$  și  $S-V$  folosind ecuația Clausius-Clapeyron.

Cu valorile  $\Delta' H = 1435 \text{ cal/mol}$ ,  $\Delta' V = -1,62 \text{ cm}^3/\text{mol}$  și

$$T_{\text{triplu}} = 273,16\text{K} \text{ se calculează valoarea } \left(\frac{dP}{dT}\right)_{S \leftrightarrow L} = -135 \text{ atm/K}.$$

Această valoare negativă explică scăderea temperaturii de topire cu creșterea presiunii, anomalie întâlnită la  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ga}$  și fontă; la presiuni foarte înalte, această anomalie se întâlnește și la formele polimorfe.

În mod similar, cunoscând valorile în punctul triplu pentru  $\Delta^{\circ} H = 10765 \text{ cal/mol}$  și  $\Delta^{\circ} V = 3,72 \text{ m}^3/\text{mol}$  ( $P_{\text{triplu}} = 4,579 \text{ mmHg}$ ) se obține  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{L \leftrightarrow G} = 0,333 \text{ mmHg/K}$ , iar  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{S \leftrightarrow G} = 0,377 \text{ mmHg/K}$  cu

$$\Delta^{\circ} H = \Delta^{\circ} H + \Delta' H \text{ și } \Delta^{\circ} V \cong \Delta' V.$$

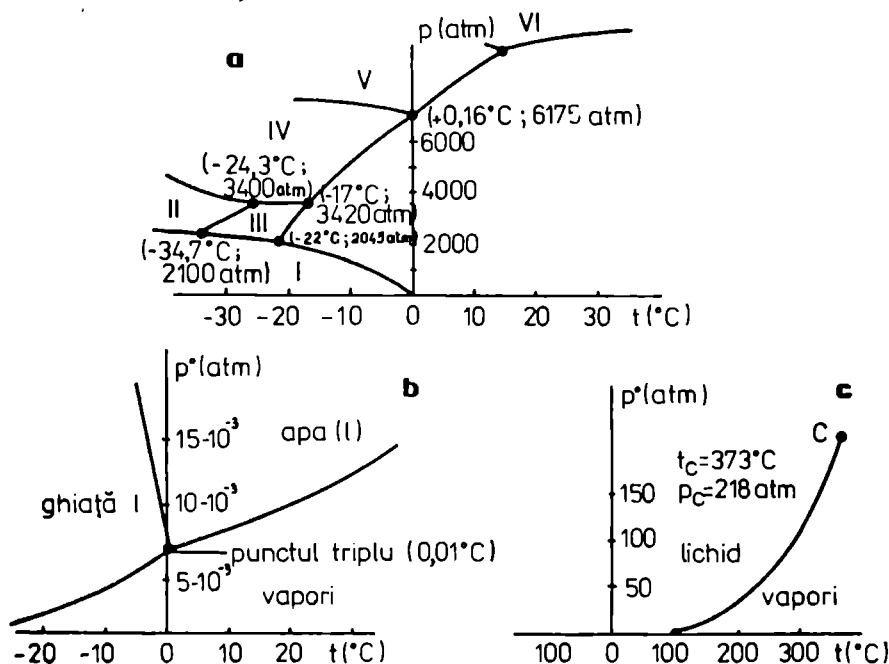


Fig. IV.22. Diagrama de echilibru simplificată și completă a apei

Din aceste calcule se vede că panta curbei  $S - I'$  este mai mare decât a curbei  $L - I'$ .

Efectul presiunii atmosferice asupra scăderii punctului de topire al gheții I se calculează cu ajutorul ecuației Clausius-Clapeyron și este:

$$dT = \frac{dP \text{ (mm)}}{-1,01697 \cdot 10^3 \text{ (mm/K)}} = -\frac{760 - 4,579}{1,01697 \cdot 10^3} \text{ K} = -0,074 \text{ K}$$

Aerul dizolvat în apă scade temperatura de cristalizare a acesteia cu 0,0024K, ceea ce explică valoarea temperaturii de cristalizare a gheții la  $P = 1 \text{ atm}$  ca fiind 273,15K, adică cu  $0,024 + 0,0074 \approx 0,01 \text{ K}$  sub valoarea punctului triplu (273,16K). Deci 273,15K reprezintă temperatura de cristalizare a gheții din apa saturată cu aer la  $P = 1 \text{ atm}$ .

Un alt exemplu interesant [47] îl constituie sistemul monocomponent  $\text{SiO}_2$  care există în fază solidă în 5 modificații cristaline. Diagrama de fază este indicată în figura IV.23.

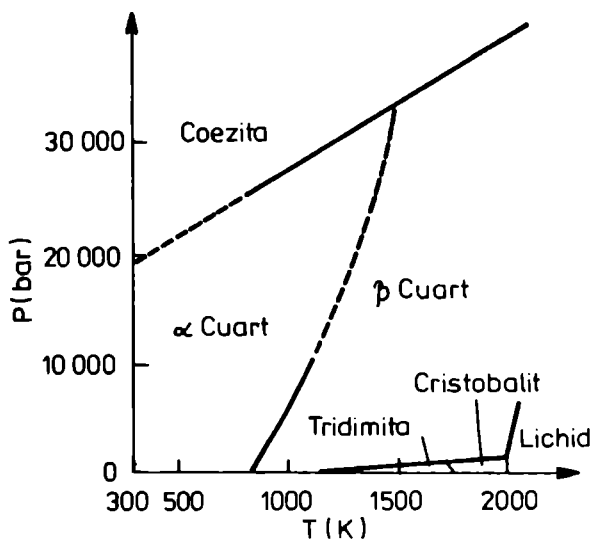


Fig. IV.23. Diagrama de fază a  $\text{SiO}_2$

Deosebit de interesante sunt tranzițiile de fază la presiuni înalte, întrucât ele pot fi asociate cu variații spectaculoase ale unor proprietăți electrice, magnetice, termice. Astfel, unii semiconductori cum ar fi  $\text{Ge}$  sau  $\text{InTe}$  capătă conductivitate metalică la tranzițiile de fază care au loc la presiuni de ordinul zecilor de Kbari.

La scăderea presiunii, forma metalică se poate menține ca o stare metastabilă. Și hidrogenul se poate transforma într-o modificare metalică, dar numai la presiuni de ordinul Mbarilor. Modificația respectivă este supraconductoare la temperatura ambiantă.

### IV.3. Tranziții de fază de ordinul II

În secțiunea IV.2 s-a arătat că transformările de fază sunt clasificate în funcție de relația matematică între mărimile termodinamice care prezintă discontinuități la temperatura de transformare și potențialul termodinamic. În cazul tranzițiilor clasice, de ordinul I, entalpia, entropia și volumul prezintă salturi în punctul de tranziție. Ele sunt sau conțin derivate de ordinul I ale entalpiei libere. În cazul transformărilor de fază de ordinul II, derivatele de ordinul 2 ale lui  $G$  prezintă o evoluție specială în regiunea temperaturii de transformare, evoluție care în reprezentare grafică se aseamănă cu litera grecească  $\lambda$  (din care cauză transformările respective se mai numesc și transformări  $\lambda$ ), așa cum se observă în figura IV.24. Derivatele de ordinul II ale lui  $G$  în funcție de parametrii de stare au următoarele valori:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta_T \quad [\text{IV.104}]$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \quad [\text{IV.105}]$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha \quad [\text{IV.106}]$$

Deci capacitatea calorică, coeficientul de dilatare și coeficientul de compresibilitate izotermă vor fi principalele mărimi ce prezintă discontinuități în transformările de ordinul II.

Tratarea termodinamică a transformărilor de fază de ordinul II se face fie pornind direct de la ecuația Clausius-Clapeyron, fie aplicând metoda utilizată la deducerea ecuației amintite, dar ținând seama de condițiile specifice:

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \text{ și } \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta} = 0.$$

Analizând ecuația Clausius-Clapeyron [IV.3]:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ech} = \frac{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}$$

se observă că în cazul transformărilor de fază de ordinul II, aceasta conduce la o nedeterminare de tip  $\frac{0}{0}$ . Ridicând nedeterminarea cu ajutorul regulii

L'Hospital, se obține:

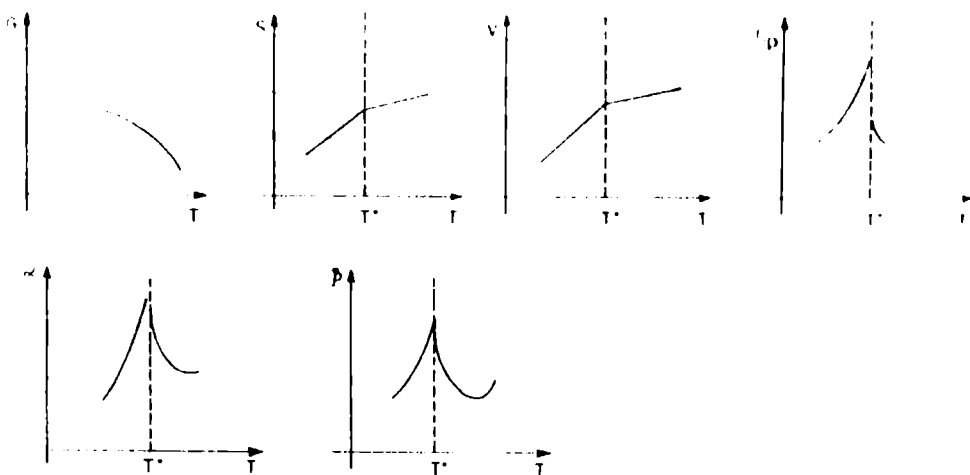


Fig. IV.24. Tranziții de fază de ordinul II

Fig. IV.24. Tranziții de fază de ordinul II

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ech} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial T}\right)_P} = \frac{\Delta C_P^{\alpha \rightarrow \beta}}{TV \Delta \alpha^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad [IV.107]$$

sau:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ech} = \frac{\left(\frac{\partial \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial P}\right)_T} = \frac{\Delta \alpha^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta \beta_T^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad [IV.108]$$

Ecuatiile [IV.107] și [IV.108] sunt cunoscute sub numele de ecuații Ehrenfest. Din combinarea lor rezultă o a treia formă a ecuației Ehrenfest:

$$\Delta C_P^{\alpha \rightarrow \beta} = TV \frac{(\Delta \alpha^{\alpha \rightarrow \beta})^2}{\Delta \beta_T^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad [IV.109]$$

Pe de altă parte, trebuie îndeplinite condițiile la deplasarea pe curba de echilibru:

$$d\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} = 0, \quad d\Delta V^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \quad [\text{IV.110}]$$

Dezvoltând cele două relații, rezultă succesiv

$$\left( \frac{\partial \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad [\text{IV.111}]$$

$$\left( \frac{\partial \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \Delta V^{\alpha \rightarrow \beta}}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad [\text{IV.112}]$$

respectiv:

$$\frac{\Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}}{T} dT - \Delta \alpha^{\alpha \rightarrow \beta} V dP = 0 \quad [\text{IV.113}]$$

$$\Delta \alpha^{\alpha \rightarrow \beta} V dT - \Delta \beta^{\alpha \rightarrow \beta} V dP = 0 \quad [\text{IV.114}]$$

Ecuatiile [IV.113] și [IV.114] sunt echivalente cu [IV.107] și respectiv [IV.108].

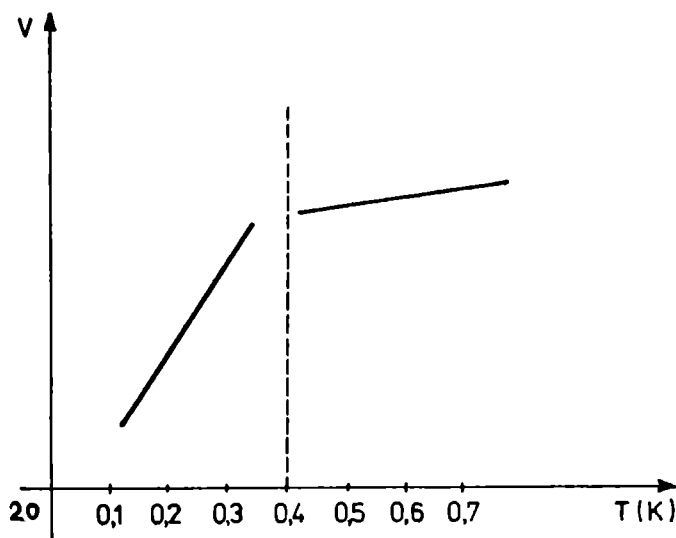
Existența transformărilor de fază de ordin superior implică o limitare a noțiunii de fază așa cum a fost definită în primul capitol. Spre deosebire de cazul tranzițiilor de ordinul I, nu apar suprafețe de separare nete (interfețe), ci are loc o trecere graduală într-un anumit domeniu de temperatură (caracteristic fiecărei valori a presiunii) de la un anumit aranjament al particulelor în solid la altul cu grad diferit de ordonare. Punctul de discontinuitate în variația proprietăților termodinamice ( $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_T$ ) corespunde sfârșitului procesului de schimbare a ordinii interne din interiorul solidului. Acest fapt se observă pe curba de variație a entropiei din figura IV.5.

Exemplele de modificări structurale responsabile pentru tranzițiile de ordinul doi sunt destul de variate. Astfel, în cazul metanului solid și al sărurilor de amoniu este vorba de instalarea rotației libere a grupurilor de atomi  $\text{CH}_4$  și respectiv  $\text{NH}_4$  în rețeaua cristalină. În domeniul de temperatură corespunzător porțiunii crescătoare a curbei  $\lambda$ , amplitudinile oscilațiilor de torsiune cresc, ceea ce implică absorbție de căldură, deci creșterea capacității calorice. Odată cu atingerea valorii maxime a capacității calorice, rotația liberă este deja instalată.

La temperaturi scăzute, metanul este un cristal care se topește la 90,5K.

Dacă se urmărește comportarea cristalului de  $\text{CH}_4$  de la 15K spre punctul de topire se observă o creștere rapidă a capacității calorice, care la

20,4K (temperatura de tranziție) înregistrează valoarea maximă 81 cal/mol K. După temperatura de 20,4K ( $T_c$ ) descresce brusc până la valoarea de 13 cal/mol K.



În figura IV.25 este redată variația volumului ( $V$ ) cu temperatura în apropierea punctului de transformare.

Fig. IV.25. Variația volumului  $\text{CH}_4$  la temperaturi 20 - 20,7K

Unele transformări de ordinul II se prezintă ca fenomene critice (de exemplu apariția feroelectricității, a feromagnetismului). Un fenomen critic care se prezintă ca o transformare tipică de ordinul II este și tranziția din metal normal în supraconductor. Trecerea în starea supraconductoare nu este un efect pur electronic, ci este condiționată de interacțiunea electronilor cu rețeaua cristalină. Pe lângă corelația între spectrul de vibrație al rețelei și temperatura critică, acest fapt este confirmat de aplicarea teoriei moderne a supraconductibilității (Bardeen, Cooper, Schrieffer) în obținerea de supraconductori de temperatură înaltă. De fapt, tranziția metal  $\rightarrow$  supraconductor este determinată de intensitatea cuplajului electron-fonon (vibrația rețelei). Această tranziție nu este unica posibilă, un cuplaj puternic produce perechi de electroni localizați (bipolaroni) care transformă solidul într-un izolator (tranziție Schottky - Blatt). La creșterea temperaturii, perechile de electroni aflați în aceeași stare cuantică (perechi Cooper) caracteristice stării supraconductoare se desfac, electronii ocupând parțial banda de conducție ca într-un metal normal.



Starea conductoare este perturbată dacă se introduce materialul într-un câmp magnetic  $H$ . Dependența intensității câmpului magnetic de temperatură este parabolică și este dată de ecuația:

$$H(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad [\text{IV.115}]$$

În cazul în care conductorul se află în acest câmp magnetic, tranziția în stare supraconductoare are loc cu efect termic, fiind o tranziție de ordinul I. În absența câmpului magnetic, efectul termic este nul, tranziția fiind de ordinul II. Diferența între capacitățile calorice ale conductorului în stare supraconductoare și în stare normală este dată de expresia lui Ruther:

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} \left( \frac{dH}{dT} \right)_{H=0}^2 \quad [\text{IV.116}]$$

și reflectă o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate, așa cum se vede din tabelul IV.9.

Tabel IV.9. Valori experimentale și calculate ale  $C_p$  pentru metale în stări supraconductoare

Conductor	$C_{\text{exp}}$ (cal/mol K)	$C_{\text{calc}}$ (cal/mol K)
<i>Sn</i>	0,00290	0,00261
<i>Ta</i>	0,00148	0,00146
<i>In</i>	0,00202	0,00201

Tranziția substanțelor feromagnetice la punctul Curie, primul exemplu de transformare de ordinul II cunoscut, este un proces în care rețeaua cristalină nu se schimbă (ex. *Fe*). La temperaturi joase, momentele magnetice ale atomilor sunt orientate paralel, corespunzând unei magnetizări maxime a materialului. În apropierea temperaturii Curie are loc pierderea treptată a ordonării magneților elementari. La această temperatură orientarea momentelor magnetice este întâmplătoare, corpul pierde proprietățile feromagnetice devenind paramagnetic.

În punctul Curie se produce o variație de tip  $\lambda$  a căldurii specifice, așa cum se poate vedea în figura IV.26.

O altă categorie de substanțe în care s-au găsit tranziții de ordinul II sunt substanțele seignetto-electrice [48]. Aceste substanțe sunt o categorie specială de dielectrici solizi, care prezintă o variație caracteristică a constantei dielectrice cu temperatura. Astfel, titanatul de bariu ( $\text{BaTiO}_3$ ) are

o constantă dielectrică ( $\epsilon$ ) relativ mare, dar la scăderea temperaturii la  $T_{\text{Curie}}$ , aceasta crește brusc, ajungând la câteva mii, după care scade din nou spre valori normale pe măsura scăderii temperaturii. Împreună cu variația bruscă a lui  $\epsilon$  are loc și o variație bruscă a lui  $C_p$ , dar nu se înregistrează nici un efect termic sau variație de volum.

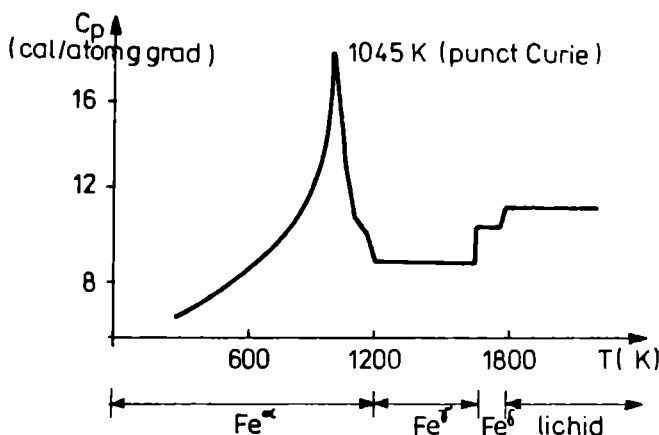


Fig. IV.26. Variația  $C_p$  a Fe în raport cu temperatura

Pentru aceste substanțe seignetto-electrice s-a constatat că sub temperatura Curie ele pot exista în stare polarizată, stare care se menține indefinit în absența unui câmp electric exterior; pentru temperaturi mai mari decât  $T_{\text{Curie}}$ , starea de polarizare este stabilă numai sub acțiunea unui câmp electric exterior. În punctul Curie are loc tranziția de ordinul II. Spre exemplu, prin studii roentgenografice s-a stabilit că la o temperatură mai mare de  $T_{\text{Curie}}$ , titanatul de Ba se găsește cristalizat într-o rețea cubică; la temperatura Curie, are loc o transformare a rețelei cubice într-una tetraedrică prin lungirea unei axe și scurtarea celeilalte (așa cum s-a arătat în capitolul IV.1). Acest lucru conduce la o variație bruscă a simetriei rețelei și la apariția polarizării.

Transformări de fază de ordinul II pot avea loc și în sisteme omogene multicomponente. Este vorba, de obicei, de sisteme care respectă o anumită stoechiometrie. Astfel,  $\beta$ -alama este de fapt o combinație intermetalică cu raport atomic de aproximativ 1/1. Sistemul prezintă o rețea cubică corp

central. La temperaturi sub  $470^{\circ}\text{C}$ , atomii celor două metale sunt așezați alternativ, astfel că se poate considera că structura aliajului constă din două rețele cubice simple întrepătrunse. Acestea se numesc rețele de suprastructură sau superrețele. Când temperatura crește, tipul de rețea nu se schimbă, dar atomii celor două metale încep să migreze, iar la circa  $470^{\circ}\text{C}$  structura este absolut dezordonată, atomii ocupând la întâmplare nodurile rețelei, cu păstrarea raportului stoechiometric global. La temperaturi deasupra tranziției, anumite linii din difractograma de raze X Debye-Scherrer, caracteristice superrețelei, dispar.

Asemenea tranziții sunt cunoscute sub numele de transformări ordine-dezordine. Un alt sistem care prezintă o astfel de tranziție este *Cu-Au*. În starea ordonată, structura cuprinde planuri succesive de atomi ai celor două elemente.

De remarcat că în cursul transformării ordine-dezordine au loc schimbări importante ale proprietăților termice, electrice, mecanice. Astfel, starea ordonată prezintă o conductivitate electrică considerabil superioară celei dezordonate.

Teoria lui Ehrenfest în raport cu discontinuitățile funcțiilor termodinamice în tranzițiile de ordinul II prevedea că aceste discontinuități sunt finite, asemănător discontinuităților înregistrate de entropie sau volum în tranzițiile de ordinul I.

Dar de fapt s-a găsit o singură tranziție de ordinul II care să respecte teoria lui Ehrenfest și anume superconductibilitatea în câmp magnetic zero. Toate celelalte tranziții *He I*  $\rightarrow$  *He II*, tranziții în punct Curie, tranziții ordine-dezordine în aliaje, tranziții în cristale datorită fenomenului rotațional, prezintă discontinuități așa de mari că pot fi considerate infinite. Aceste discontinuități sunt cel mai bine reflectate de comportarea capacității calorice la presiune constantă, în zona de tranziție și în raport cu temperatura.

Curba capacității calorice înregistrează variații de tip  $\lambda$ . Cu excepția heliului lichid, efectul presiunii asupra tranzițiilor de ordinul doi poate fi considerat nesemnificativ. Dar despre transformările de ordinul II în *He* se va vorbi mai pe larg în secțiunea următoare.

Realitatea este că mecanismul tranzițiilor de ordinul II nu este precis cunoscut; probabil că tratarea statistică ar aduce mai multă lumină în comportarea substanțelor în tranzițiile de ordinul II.

### IV.3.1. Tranziții în heliu lichid

Transformări de ordinul II apar și în lichide. Cazul cel mai neobișnuit îl constituie heliul lichid. Diagrama tranziției în heliu lichid prezintă o particularitate deosebită datorită absenței punctului triplu clasic, în care cele trei stări de agregare coexistă (figura IV.27).

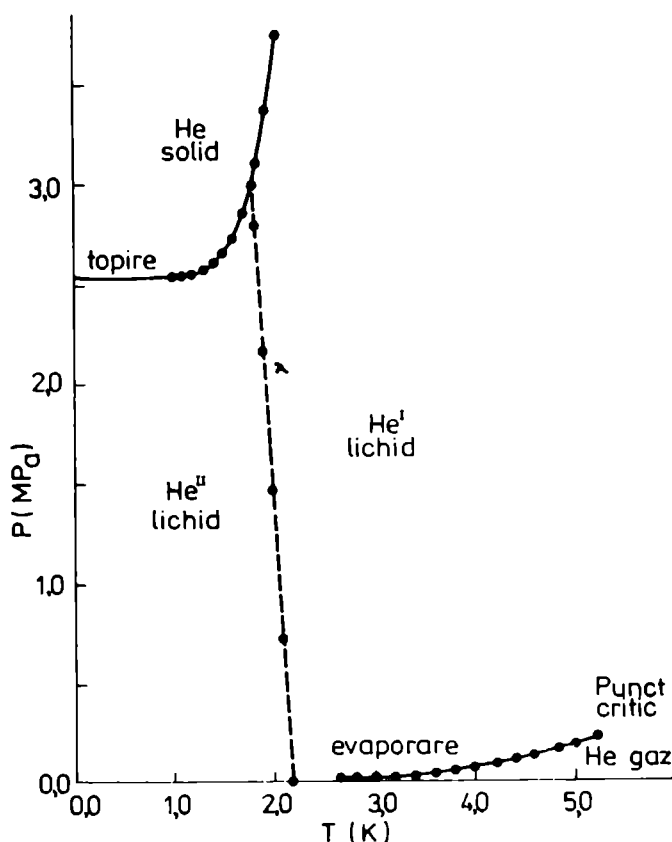


Fig. IV.27. Diagrama de fază a heliului

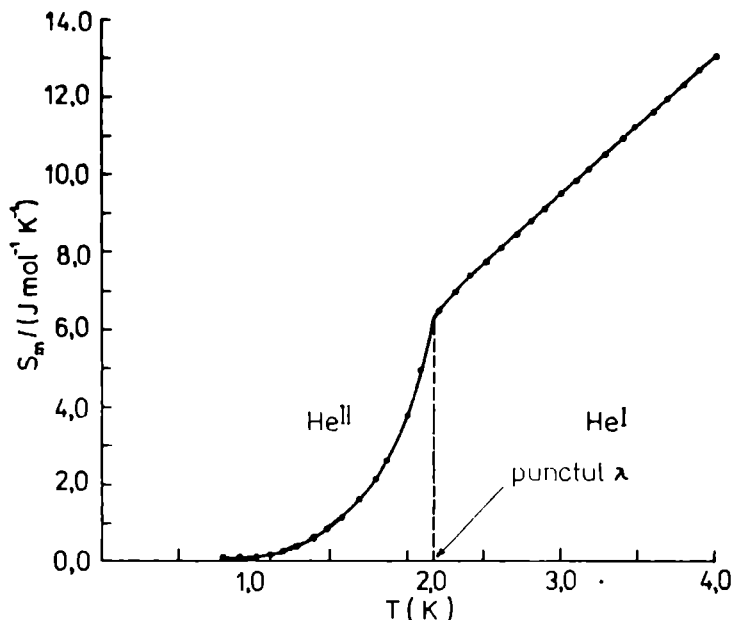


Fig. IV.28. Entropia heliului II

Curba de topire, în loc să tindă spre presiunea de vapori a lichidului, la temperaturi joase, tinde de la circa 2K (cu o pantă aproape orizontală) către o valoare relativ ridicată (circa 25 atm), astfel încât heliul lichid este termodinamic stabil la  $T \rightarrow 0\text{K}$  și presiuni joase.

Transformarea  $\lambda$  are loc între cele două forme de *He* lichid, iar dependența temperatură de transformare - presiune este descrisă de linia întreruptă. Heliul I este un lichid cu comportare normală, în timp ce heliul II are proprietăți cu totul surprinzătoare. Vâscozitatea sa este excepțional de mică (de circa  $10^9$  ori mai mică decât a apei - suprafluiditate), ajungând să se urce pe pereții vasului datorită forțelor de capilaritate. Prezintă, de asemenea, o conductivitate termică excepțională - cu 7 ordine de mărime mai mare decât a *He* I și cu 3 ordine de mărime mai mare decât a metalelor la temperatura ordinară. Prin el se pot propaga oscilații de temperatură. Comportarea anormală a *He* II nu poate fi explicată decât prin efecte cuantice. *Energia sa de zero* este foarte ridicată, ceea ce explică

imposibilitatea de a-l solidifica la presiune joasă și celelalte proprietăți speciale. Comportarea prezentată până acum corespunde heliului normal,  $^4\text{He}$ , al cărui atom este din punctul de vedere al statisticii cuantice un boson. Variația de tip  $\lambda$  a capacității calorice a heliului lichid în jurul temperaturii de tranziție este corelată cu o scădere rapidă a entropiei, la temperaturi inferioare tranziției, scădere care nu este datorată în principal ordonării structurii (figura IV.28).

Izotopul 3 al heliului, ai cărui atomi sunt fermioni, formează și el lichide cuantice (cel puțin 2), dar numai la temperaturi de câțiva mK. Diagramele de fază pentru cei 2 izotopi diferă considerabil (figurile IV.27 și IV.28).

#### IV.4. Fenomene critice în sisteme unicomponente. Teorema Maxwell

Condițiile de stabilitate deduse în capitolul I sugerează existența unei zone de separație între stabilitate și instabilitate.

Din punct de vedere matematic, condiția existenței unei astfel de zone de separație este ca funcția termodinamică ce determină stabilitatea sistemului să devină zero la limita separației: de-o parte a zonei de demarcație, derivata de ordinul unu corespunzătoare funcției termodinamice are o valoare mai mare ca zero, în timp ce de cealaltă parte este negativă [49]. Derivata de ordinul unu este funcție de variabilele independente folosite pentru definirea stării sistemului și prin urmare starea sistemului corespunzătoare derivatei egale cu zero este caracterizată de aceleași variabile independente. Locurile geometrice ale unor astfel de stări, într-o reprezentare grafică, marchează limita între stabilitate și instabilitate.

La limita de stabilitate a două faze în echilibru, deci la limita curbei de stabilitate și la limita curbei de echilibru, apare faza critică.

Conform legii fazelor, în condiții izoterme și de coexistență a două faze, varianța este:  $F = C - P + 1 = C - 2 + 1 = C - 1$ . Pentru un sistem cu un component:  $F = 0$ , ceea ce corespunde unui punct critic; pentru un sistem bicomponent  $F = 1$  ceea ce corespunde unei curbe critice în timp ce pentru

un sistem tricomponent  $F = 2$  ceea ce corespunde unei suprafețe critice. Pentru substanțe pure (deci sistem monocomponent), temperatura și presiunea critică reprezintă cele mai mari valori ale acestor mărimi, la care coexistă în echilibru fazele lichidă și vaporii. Acest fapt se observă și pe izotermele dioxidului de carbon, și ale izopentanului din figurile IV.29 și IV.30.

Pentru a stabili condițiile de stabilitate mecanică a fazei critice a unui sistem monocomponent, presupunem că inițial sistemul se află în starea neperturbată (de echilibru).

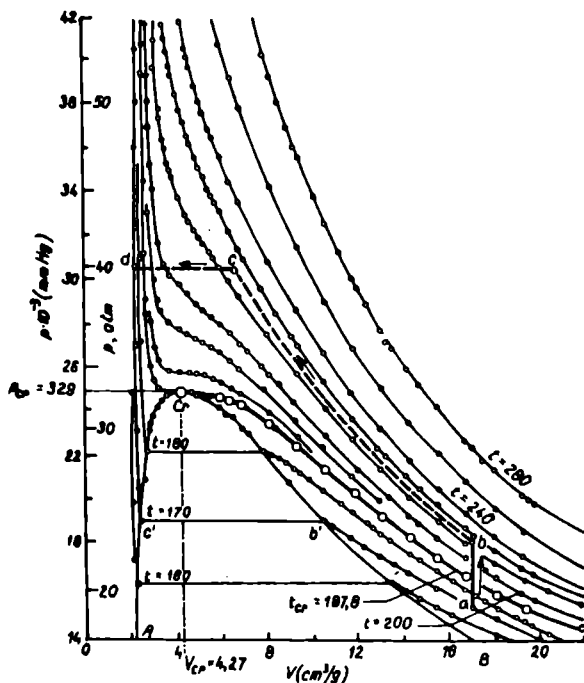


Fig. IV. 29. Diagrama de fază a izopentanului.

În apropierea punctului critic, tranziția de la faza vaporii la lichidă se poate face pe cale heterogenă ( $a-b'-c'-d$ ) sau pe cale omogenă ( $a-b-c-d$ ).

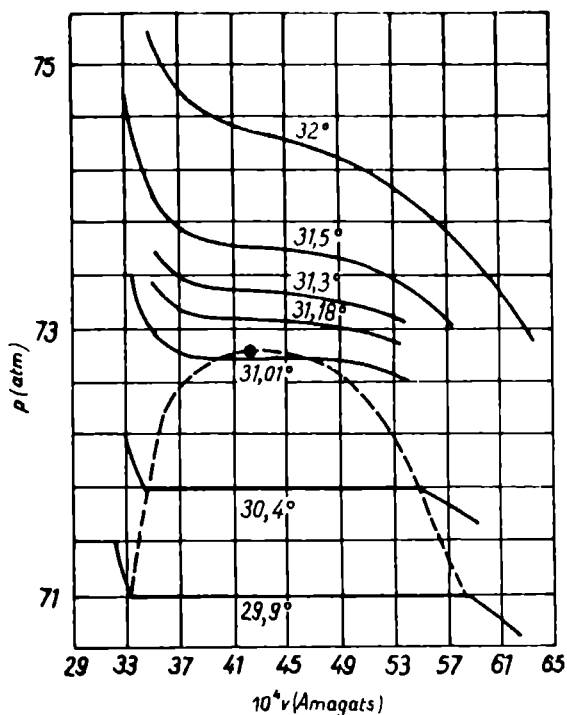


Fig. IV.30. Diagrama de fază a dioxidului de carbon. Coordonatele punctului critic: 72,8 atm și 42,7 Amagat; sau 94 ml/gmol

Provocăm o perturbare (al cărei efect poate fi modificarea configurației interne a sistemului unicomponent sau apariția unei noi faze, alături de faza existentă), astfel că sistemul trece într-o stare în care nu mai este în echilibru și pentru care este valabilă inegalitatea  $A_R < 0$ .

Stabilitatea fazei critice poate fi discutată mai convenabil în funcție de energia liberă Helmholtz,  $F$ .

Se știe că pentru un proces perturbațional, conform condiției de stabilitate de ordinul I, variația de entropie asociată procesului, pentru ca starea inițială  $R$  să fie stabilă în raport cu perturbarea provocată, este  $dS < 0$  și cum  $TdS < dE + PdV$  se obține  $dE - TdS + PdV > 0$ . Presupunând perturbarea izotermă  $dF + PdV > 0$

[IV.117]



Dar în condiții izoterme ( $T = ct$ ) și fără modificare de compoziție printr-o reacție chimică (sistemul fiind unicomponent), variația de energie liberă Helmholtz, presupunând o perturbare infinitezimală a volumului este:

$$dF_{T,\lambda} = \frac{1}{1!} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T (dV)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_T (dV)^4 \quad [\text{IV.118}]$$

Deoarece  $\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$ , inecuația [IV.117] devine:

$$-PdV + PdV + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (dV)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T (dV)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_T (dV)^4 > 0 \quad [\text{IV.119}]$$

Cum:  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ ,  $\left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( - \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]_T = - \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T$  și

$\left( \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T \right]_T = - \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T$ , condiția [IV.119] devine:

$$-\frac{1}{2!} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (dV)^2 - \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (dV)^3 - \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (dV)^4 - \frac{1}{5!} \left( \frac{\partial^4 P}{\partial V^4} \right)_T (dV)^5 \dots > 0 \quad [\text{IV.120}]$$

adică:

$$\frac{1}{2!} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (dV)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (dV)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (dV)^4 + \frac{1}{5!} \left( \frac{\partial^4 P}{\partial V^4} \right)_T (dV)^5 \dots < 0 \quad [\text{IV.121}]$$

Examinarea oricărei familii de izoterme în diagrama  $P$ - $V$  arată că izoterma critică are inflexiune în punctul critic în raport cu tangenta orizontală. Matematic, acest lucru se exprimă prin relațiile:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad [\text{IV.122}]$$

Pentru ca inegalitatea [IV.121] să fie adevărată, trebuie ca:

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial T^3}\right)_T < 0 \quad [\text{IV.123}]$$

relație care indică că sistemul unicomponent, în punctul critic, este un sistem în echilibru mecanic stabil.

Alte condiții respectate în punctul critic al unui sistem monocomponent se pot obține din ecuațiile [IV.122] și [IV.123] ca variante ale acestora.

Astfel, coeficientul de dilatare volumică devine infinit, în punctul critic:

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_C = -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{(\partial P/\partial V)_T}\right]_C \rightarrow \infty \quad [\text{IV.124}]$$

ca de altfel și capacitatea calorică la presiune constantă:

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_C = -\left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\right]_C = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\right]_C \rightarrow \infty \quad [\text{IV.125}]$$

Căldura latentă de vaporizare devine zero iar volatilitatea devine egală cu unitatea.

În figura IV.31 sunt prezentate o serie de proprietăți ale  $\text{CO}_2$ , care prezintă substanțiale abateri de la această comportare [50].

Pentru interpretarea ecuațiilor [IV.122] și [IV.123], se examinează o familie de izoterme ale unui fluid pur deasupra și dedesubtul izotermei critice, fluid care respectă relațiile respective.

Izotermele sunt desenate în figura II.3 [51]. Izoterma  $T_1$  se găsește în zona critică. Curba și panta sunt continue: panta este negativă și corespunde

$$\text{condiției } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Izoterma  $T_2$  este o izotermă subcritică. Sistemul există într-o singură fază - lichidă - de-a lungul curbei  $AL$  și într-o singură fază - vapori - de-a lungul curbei  $VB$  și în două faze (lichidă și gaz) de-a lungul orizontului  $LV$ .

Porțiunile  $AL$  și  $VB$  au pante negative:  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$  în concordanță cu

condițiile de stabilitate. Curba  $LCV$  se numește curbă de saturație. Izoterma  $T_2$  intersectează curba de saturație în punctul  $V$ , care reprezintă starea sistemului în care acesta se găsește sub formă de vapori saturați. Dacă se

comprimă vaporii cu viteză mică apare o altă fază, faza lichidă. Cantitatea relativă a lichidului crește până când în punctul  $L$  sistemul va conține numai o singură fază - faza lichidă. Dacă se comprimă în continuare, sistemul rămâne în faza lichidă. Dacă comprimarea vaporilor se face cu viteză mare, după atingerea punctului  $V$  de pe izoterma  $T_2$ , se poate întâmpla să nu apară faza lichidă, sistemul continuând să existe sub formă de vaporii suprasaturați, ca în punctul  $N$ . Starea ce se atinge după depășirea punctului  $V$  este stare metastabilă pentru care este valabilă inegalitatea:  $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ ; această stare

există atât timp cât se menține inegalitatea, și dispare în punctul în care  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ , adică în punctul  $N$ .

Curba de saturație  $LCV$  intersectează izoterma  $T_2$  și într-un al doilea punct  $L$  din zona lichidă.

Dacă în starea lichidă se scade brusc presiunea, se poate ajunge la situația în care lichidul din starea  $L$  să nu treacă în starea de vaporii saturați ci să rămână într-o stare lichidă metastabilă ( $LM$ ) până în punctul  $M$  în care se aplică egalitatea  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ .

Domeniile  $LCa$  și  $VCb$  sunt domenii de metastabilitate.

Porțiunile de curbe cuprinse între  $M$  și  $N$  corespund condiției  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ , adică sistemul se găsește într-o stare instabilă, nerealizabilă practic.

Punctele  $M$  și  $N$  sunt astfel puncte de tranziție între metastabilitate și instabilitate. Locul geometric al tuturor punctelor  $M$  și  $N$  ale unei serii de izoterme reprezintă curba  $aCb$  caracterizată de ecuația  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ .

Această curbă împreună cu curba de saturație  $LCV$  împart diagrama Clapeyron în zone de stabilitate, metastabilitate și instabilitate.

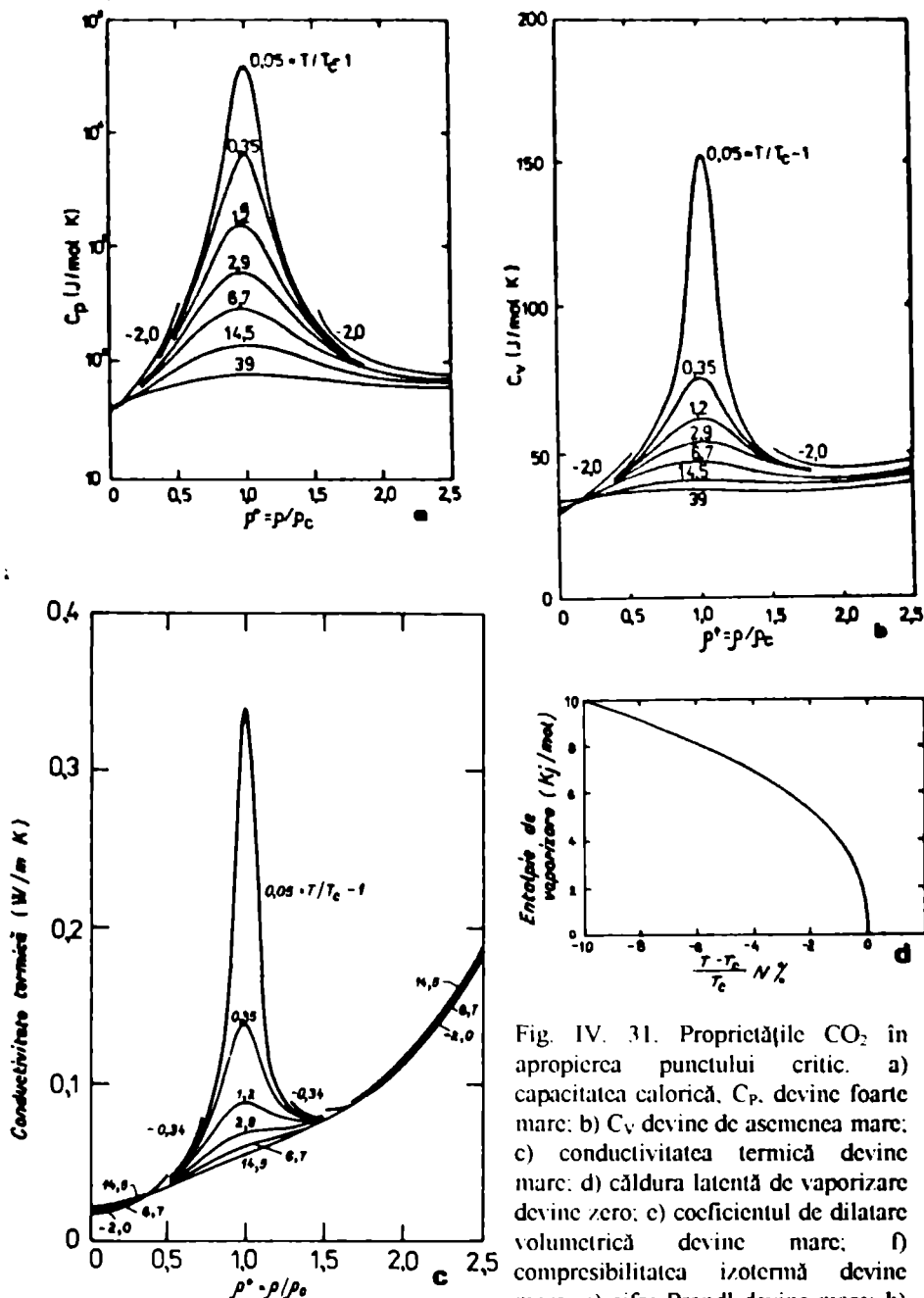
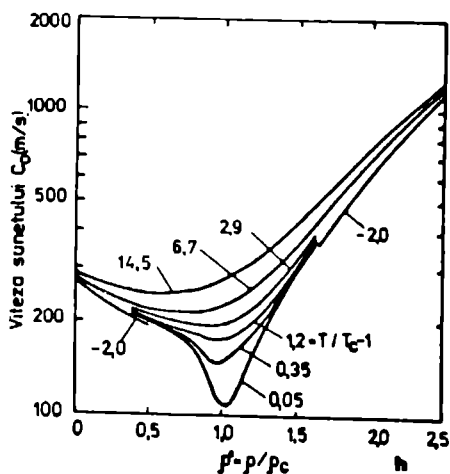
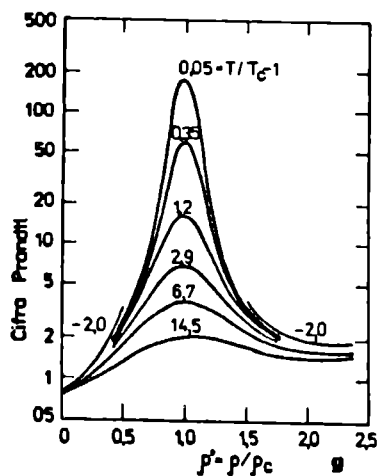
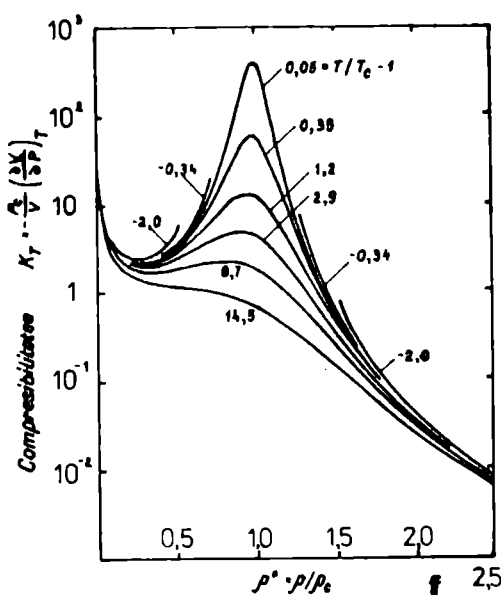
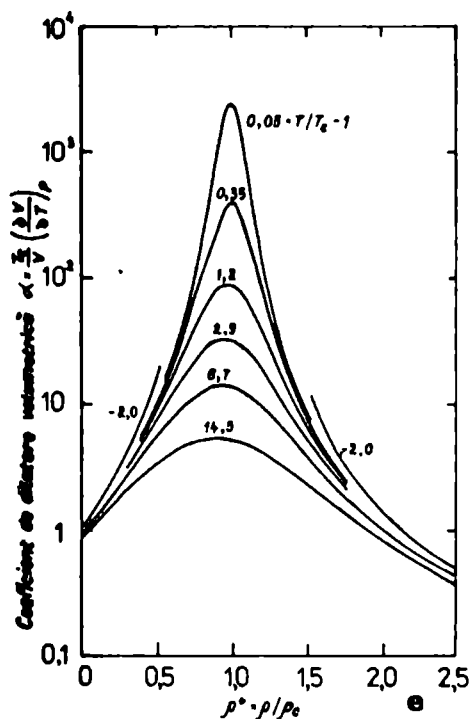


Fig. IV. 31. Proprietățile CO<sub>2</sub> în apropierea punctului critic. a) capacitatea calorică,  $C_p$ , devine foarte mare; b)  $C_v$  devine de asemenea mare; c) conductivitatea termică devine mare; d) căldura latentă de vaporizare devine zero; e) coeficientul de dilatare volumetrică devine mare; f) compresibilitatea izotermă devine mare; g) cifra Prandl devine mare; h) viteza sunetului scade foarte mult



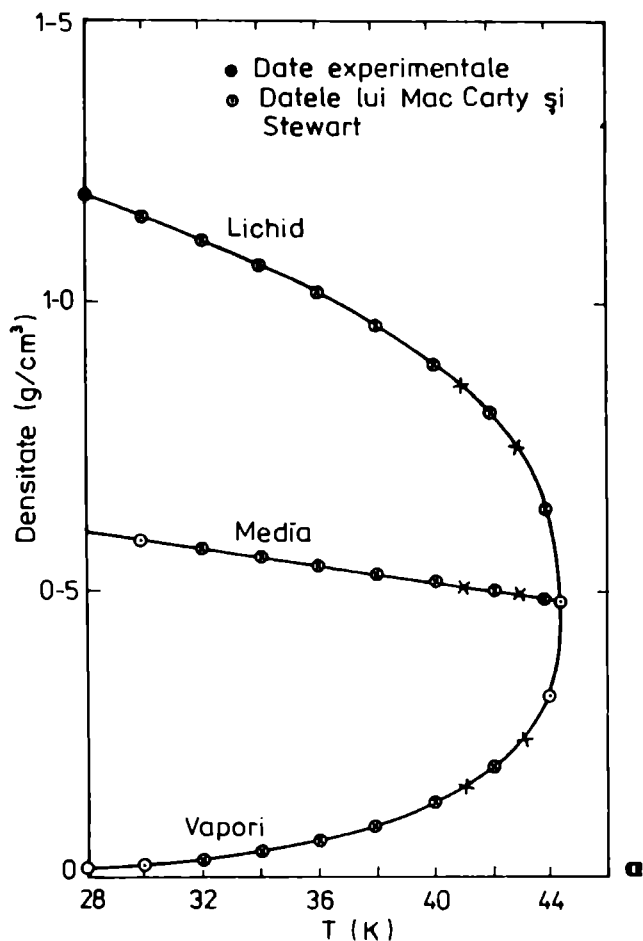


Fig. IV.32. Aprecierea densității critice prin extrapolare:  
 a) Densități molare de saturație ale vaporilor și lichidului și valoarea medie pentru Ne (Gibbons 1969 și 1978) [52]

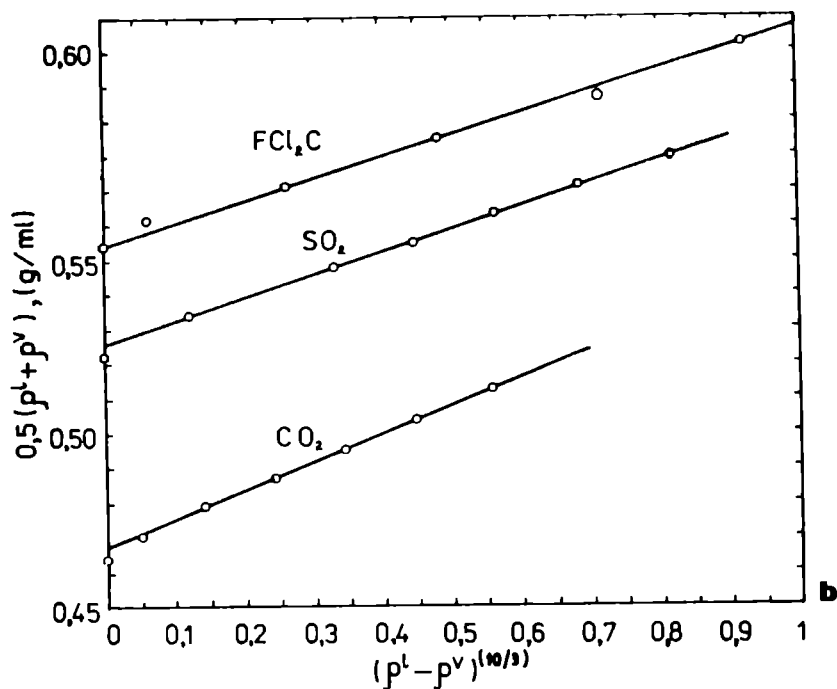


Fig. IV.32. Aprecierea densității critice prin extrapolare: b) Metoda lui Hakala presupune că  $0,5(\rho_l + \rho_v) = \rho_c + k(\rho_l - \rho_v)^{10/3}$ . Metoda este citată de Fried, Hamka și Blukis (1977).

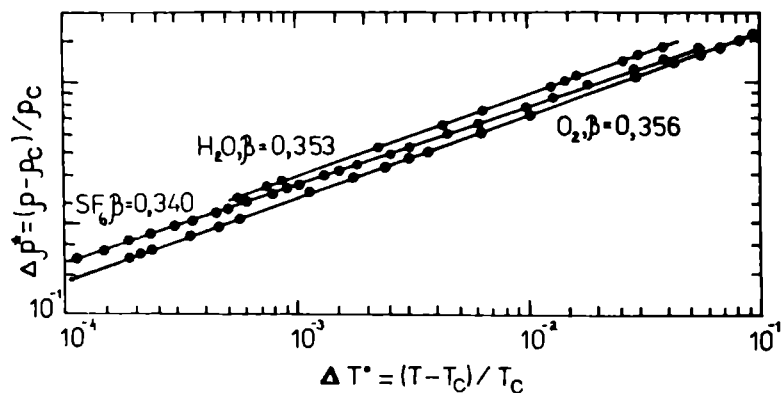


Fig. IV.33. Legea exponențială a densităților de saturație pentru  $H_2O$ ,  $SF_6$  și  $O_2$ :  $\rho/\rho_c = a(T - T_c)^{-\beta}$  unde  $\beta$  este același pentru cele trei substanțe.

Pe măsură ce temperatura crește, tinzând spre temperatura critică, cele patru puncte  $L$ ,  $M$ ,  $N$  și  $V$  se apropie unul de celălalt și devin identice în punctul critic,  $C$ .

Starea stabilă care se află la frontiera de stabilitate, metastabilitate și instabilitate se numește stare critică. Ea reprezintă cazul limită de echilibru a două faze, deci faza critică se găsește la limita curbei de stabilitate și a curbei de echilibru.

Domeniile de instabilitate și metastabilitate sunt desenate pe baza teoremei lui Maxwell.

Astfel, pentru un lichid în echilibru cu vaporii săi, se poate scrie:

$$\mu^l = \mu^g \text{ la } T = ct \text{ și } P = ct \quad [\text{IV.126}]$$

$$\text{Se știe că } \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V \quad [\text{IV.127}]$$

Dacă se face integrarea ecuației [IV.127] de-a lungul curbei  $\nu NML$ , se obține:  $\mu^g - \mu^l = \int_{\nu NML} \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = \int_{\nu NML} V dP = 0$  datorită ecuației [IV.126],

adică cele două condiții de echilibru - echilibru mecanic:  $P^g = P^l$  și echilibru termic  $\mu^g = \mu^l$  sunt satisfăcute simultan dacă cele două arii  $LMO$  și  $ONV$  sunt egale și acesta este conținutul teoremei Maxwell.

Acest rezultat este reconfirmat și de semnele pe care le înregistrează derivatele parțiale de ordinul doi adică  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T$ . Astfel, în punctul  $M$  (curbă

cu minim)  $\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T > 0$  și condiția este respectată de toate punctele de pe

curba  $Ca$  în timp ce în punctul  $N$  aceeași derivată are valoare negativă (curba înregistrează un maxim), condiția fiind respectată de toate punctele de pe curba  $Cb$  (exclusiv punctul  $C$ ).

$$\text{Deci punctul critic corespunde egalității } \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0.$$

Una din cele mai uzuale metode pentru identificarea stării critice este realizarea unor serii de măsurători ale densităților celor două faze.



În figura IV.32 sunt indicate două posibilități de reprezentare a datelor de densitate ale celor două faze.

Comportarea anormală sau asimptotică a proprietăților fizice lângă punctul critic este de cele mai multe ori reprezentată prin ecuații exponențiale ca spre exemplu ecuația lui Levelt - Sengers [53]:

$$(\rho/\rho_c - 1) = k(T/T_c - 1)^{\beta} \quad [\text{IV.128}]$$

în care exponentul  $\beta \cong 0,35$  pentru toate cele trei substanțe studiate:  $H_2O$ ,  $SF_6$  și  $O_2$ , așa cum se vede din figura IV.33.

O monografie foarte documentată a unor relații de forma ecuației [IV.128] este prezentată de Sengers [53].

Examinarea oricărei familii de izoterme în diagramă  $P$ - $V$  pune în evidență existența punctului de inflexiune descris matematic de ecuația [IV.128]. Această concluzie este folosită la calcularea parametrilor unei ecuații de stare în funcție de parametrii critici și l-a condus pe van der Waals la conceptul de stări corespondente.

Date experimentale critice sunt abundente, iar cele câteva metode de estimare sunt bazate pe contribuții structurale. Pentru estimarea proprietăților critice ale amestecurilor sunt necesare și date experimentale critice ale componentelor puri [54].

## Bibliografie

1. P. Ehrenfest, Leiden Comm. Suppl, 756 (1933).
2. G. Kortüm, *Einführung in die Chemische Thermodynamik*, 3rd ed., Weinheim, 1960.
3. L. Landau și E. Lifchitz, *Physique statistique*, Ed. Mir, Moscow, 1967.
4. A. A. Akopian, *Termodinamica chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968.
5. L. Riedel, Chem. Eng. Technol., 26, 83 (1954).
6. L. Riedel, O. Plank și D. G. Miller, Ind. Eng. Chem, 56, 46 (1964).

7. R. Vilcu și Z. Cenușe, Studii și cercetări de chimie, 19, 3, 241-249 (1971).
8. R. C. Reid, J. M. Prausnitz și T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., Mc Graw-Hill, New York, 1977.
9. J. M. Dykyi și J. Svoboda, *Tlak Nacytenej Pury Organickych Zlucena*, Suppl, VEDA, Akademic Ved, Bratislava, CSRS, 1979.
10. C. Boublik, V. Fried, E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1987.
11. R. M. Stephenson și S. Malanowski, *Handbook of Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York, 1987.
12. S. Malanowski și A. Anderko, *Modelling Phase Equilibria*, John Wiley, New York, 1992 (pg. 31-50).
13. T.R.C., Thermodynamic Tables, Hydrocarbons and Nonhydrocarbons Engineering Experiment Station, Texas A and M, University College Station Tx, Updated half-yearly.
14. V. Mayer și V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, a Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific, Oxford, 1985.
15. B. J. Zwolinski și R. C. Wilhoit, Proceedings Division of Refining, (API) 46, 125, 1966.
16. A. A. Frost și D. R. Kalkwarf, J. Chem. Phys., 21, 264 (1953).
17. D. G. Miller, Ind. Eng. Chem., 56, 46-57 (1964).
18. L. I. Stiel, Chem. Eng. Science, 27, 2109-2115 (1972).
19. W. Wagner, *Eine Neue Korrelationsmethode für Thermodynamische Daten angewendet auf die Dampfdruckkurve von Argon, Stickstoff und Wasser*, Fortschr. Ber. VDI-Z Reiche 3, No. 39, 1974.
20. A. Vetere, Fluid Phase Equilibria, 62, 1 (1991).
21. H. Twu Chorng, J. E. Coon și R. Cunningham, Fluid Phase Equilibria, 96, 19 (1994).
22. D. Ambrose, J. F. Counsell și A. J. Davenport, J. Chem. Thermodynamic, 2, 283 (1970).
23. S. Angus, *Guide to the Preparation of Thermodynamic Tables and Correlation of Fluid State*, CODATA Bull., No. 51, 1983.
24. M. E. Leesley și G. Heyen, *Computer-aided Process Plant Design*, Gulf Publishing Co, 1982.
25. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 77, 3427-3432 (1955).

26. K. S. Pitzer, T. S. Storvick și S. I. Sandler, *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*, 1-10, ACS Symposium Series 60, American Chemical Society, 1977.
27. R. C. Reid, J. M. Prausnitz și B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed, McGraw Hill, New York, 1987.
28. B. I. Lee și M. G. Kesler, A. I. Ch. E. Journal, 21, 510-517 (1975).
29. M. G. Kesler și B. I. Lee, Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 45 (1978).
30. J. Nath, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 223-227 (1976).
31. W. C. Edmister, Hydrocarbon Processing, 47(9) 239-243 (1968).
32. M. Gomez-Nieta și G. Thodos, Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 45 (1978).
33. G. Thodos, Ind. Eng. Chem., 42, 1514 (1950).
34. W. Waring, Ind. Eng. Chem., 46, 762 (1954).
35. M. B. King, Trans. Inst. Chem. Eng. Sci., 29, 1003 (1976).
36. D. Ambrose și R. H. Davies, J. Chem. Thermodyn., 12, 871 (1980).
37. D. Ambrose și N. B. Ghassee, J. Chem. Thermodyn., 19, 505 (1987).
38. J. D. Chase, Chem. Eng. Prog., 80, 63 (1984).
39. J. McGarry, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 313 (1983).
40. J. D. Chase, Ind. Eng. Chem. Rev., 26, 107 (1987).
41. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, Berkeley, 1991.
42. M. Buerger, *Phase Transformation in Solids*, John Wiley, New York, 1951.
43. Y. A. Gerasimov, V. Dreving și E. Eremin, *Physical Chemistry*, Mir Publishers, Moskow, 1974.
44. D. Fătu și E. Segal, *Cinetica neizotermă*, Ed. Academiei, București, 1983.
45. C. D. Nenitescu, *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
46. H. Jellinek, J. Coll. Interface, 25, 192 (1967).
47. I. M. Klotz și R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1994.
48. Z. Gabos, *Termodinamica fenomenologică*, Ed. Academiei, București, 1959.
49. E. S. Wood și R. Battino, *Thermodynamics of Chemical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, USA, 1990, p. 98-118.
50. S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, London, 1985, p. 86-95.

51. I. Prigogine și R. Defay, *Chemische Thermodynamik*, VEB Dtsch Verlag, Grundstfind, Leipzig, 1962, p. 231
52. R. M. Gibbson, *Cryogenics*, 9, 8 (1969).
53. J. V. Sengers și A. Levelt-Sengers, *Chem. Eng. News*, June 10, 104-118 (1968).
54. R. C. Reid și B. L. Beagle, *A. I. Ch. E. Journal* 23, 732-762 (1977).

## ECHILIBRUL DE FAZĂ ÎN SISTEME BICOMPONENTE

### V.1. Echilibrul lichid-vapori

#### V.1.1. Echilibrul lichid-vapori în sisteme binare cu componenți miscibili în ambele faze

##### V.1.1.1. Considerații generale

Datele experimentale de echilibru lichid-vapori sunt întotdeauna preferabile celor calculate. Oricum, valabilitatea metodelor și ecuațiilor de calcul și corelare se stabilesc tot pe baza datelor experimentale.

Condițiile de bază în stabilirea echilibrului în sistemele bicomponente sunt egalitatea temperaturii, a presiunii și a fugacităților parțiale ale componentelor individuali în toate fazele sistemului, adică:

$$T_1 = T_2 \quad [\text{V.1}]$$

$$P_1 = P_2 \quad [\text{V.2}]$$

$$\text{și} \quad \bar{f}_i^g = \bar{f}_i^l \quad [\text{V.3}]$$

adică:

$$y_i \bar{\Phi}_i^g P = x_i \bar{\Phi}_i^l P = \gamma_i x_i f_i^l = \gamma_i x_i \Phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left( \int_{P_i^{sat}}^P \frac{\bar{V}_i^l}{RT} dP \right) \quad [\text{V.4}]$$

din care:

$$\gamma_i = \frac{\bar{\Phi}_i^g}{\bar{\Phi}_i^{sat}} \frac{P}{P_i^{sat}} \frac{1}{(FP)_i} \frac{y_i}{x_i} \quad [\text{V.5}]$$

în care paranteza se numește factor Poynting ( $FP$ ), factor care, la presiuni de câteva atmosfere diferă foarte puțin de la unitate și din acest motiv se consideră egal cu unitatea. La presiuni moderate, raportul coeficienților de fugacitate,  $\bar{\Phi}_i^g / \bar{\Phi}_i^{sat}$ , se consideră unitate, așa că cea mai simplificată formă a ecuației [V.5] este:

$$\gamma_i = \frac{\Phi_i^s}{\Phi_i^{sat}} \frac{P}{P_i^{sat}} \frac{y_i}{x_i} = \frac{P}{P_i^{sat}} \frac{y_i}{x_i} \quad [\text{V.6}]$$

Ecuția [V.5] poate fi de asemenea rearanjată într-o formă care reflectă proporționalitatea între compozițiile celor două faze:

$$y_i = \gamma_i \frac{\Phi_i^{sat} P_i^{sat}}{\Phi_i^s P} (P/P)_i x_i \quad [\text{V.7}]$$

### V.1.1.2. Date experimentale de echilibru lichid-vapori

Datele experimentale necesare calculării coeficientului de activitate al unui component cu ecuația [V.4] sunt datele  $P - T - x - y$ .

Cea mai dificilă problemă experimentală rămâne recoltarea și analiza fazei de vapori. Pentru evitarea analizei fazei de vapori se pot obține date experimentale incomplete în condiții izoterme, adică  $P - x$ , sau în condiții izobare, adică  $T - x$ ; în aceste cazuri, compoziția fazei de vapori se calculează. Pentru calcularea compoziției fazei de vapori, la echilibru, este necesar să se presupună că faza de gaz urmează o anumită ecuație de stare și că faza lichidă suportă o anumită ecuație de corelare a coeficienților de activitate. Metoda matematică folosită este metoda regresiei. Spre exemplu, în cazul în care se presupune că faza de vapori ascultă ecuația virială de stare, dezvoltată până la al doilea coeficient virial, și că fazei lichide i se poate atașa ecuația van Laar, pentru date izoterme ( $T = ct$ ), se exprimă, inițial, presiunea totală ca:

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^0 \Phi_1^0 / \overline{\Phi}_1 + \gamma_2 x_2 P_2^0 \Phi_2^0 / \overline{\Phi}_2 \quad [\text{V.8}]$$

Se parcurg următoarele etape în cazul în care, spre exemplu, se cunosc două seturi de date experimentale ( $x_i, P$ ):

a. deoarece se cunoaște temperatura, se pot calcula presiunile de vapori,  $P_1^0$  și  $P_2^0$ , și coeficienții de fugacitate  $\Phi_1^0$  și  $\Phi_2^0$  dintr-o ecuație de stare, spre exemplu din ecuația virială de stare.

b. deoarece nu se cunoaște compoziția fazei de vapori, se presupune inițial că coeficienții de fugacitate parțiali sunt  $\overline{\Phi}_i = 1$ , sau că raportul  $\Phi_i^0 / \overline{\Phi}_i = 1$ . Prin metoda iterațiilor, se calculează compoziția vaporilor și din nou se calculează coeficienții parțiali de fugacitate cu ecuația virială;

c. se înlocuiesc în ecuația presiunii totale,  $P$ , (ecuația [V.8]) valorile coeficienților de activitate calculați cu o ecuație de tip van Laar, adică:

$$P = x_1 P_1^0 \frac{\Phi_1^0}{\Phi_1} \exp \left[ A \left( \frac{B x_2}{A x_1 + B x_2} \right)^2 \right] + x_2 P_2^0 \frac{\Phi_2^0}{\Phi_2} \exp \left[ B \left( \frac{A x_1}{A x_1 + B x_2} \right)^2 \right] \quad [\text{V.9}]$$

d. se înlocuiesc valorile experimentale ( $P - x$ ) și se calculează, prin rezolvarea sistemului de ecuații, parametrii  $A$  și  $B$  și prin urmare și coeficienții de activitate;

e. se calculează valori aproximative ale compoziției fazei de vapori cu ecuația:

$$y_i = \gamma_i x_i \frac{P_i^0}{P} \frac{\Phi_i^0}{\Phi_i} \quad [\text{V.10}]$$

Dacă suma fracțiilor molare diferă de unitate ( $\sum_i y_i \neq 1$ ), se renormalizează. Dacă suma este egală cu unitatea, se calculează:

f. coeficienții parțiali de fugacitate cu expresiile:

$$\ln \bar{\Phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \quad [\text{V.11}]$$

$$\ln \bar{\Phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \quad [\text{V.12}]$$

g. se înlocuiesc valorile coeficienților parțiali de fugacitate în ecuația [V.8] și se repetă toate secvențele între ecuațiile [V.8] și [V.10]-[V.12] până când valorile compoziției fazei de vapori îndeplinesc condiția de normalizare. Dacă se obțin experimental mai multe seturi de valori  $P - x$ , valorile parametrilor  $A$  și  $B$  ai ecuației van Laar se pot obține prin metoda celor mai mici pătrate, adică prin rezolvarea sistemului de ecuații:

$$\frac{\partial}{\partial A} [\sum (P_i - (P_i)_{(15)})^2] = 0 \quad [\text{V.13}]$$

$$\frac{\partial}{\partial B} [\sum (P_i - (P_i)_{(15)})^2] = 0 \quad [\text{V.14}]$$

În cazul datelor de echilibru izobare ( $P = \text{ct}$ ), procedeul este similar, numai că dacă intervalul de temperaturi este mare, trebuie să se folosească pentru coeficienții de activitate ai fazei lichide ecuații de corelare ai căror parametri includ și dependența de temperatură, ca spre exemplu ecuațiile prezentate în tabelul V.1.

Tabel V.1. Dependența de temperatură a parametrilor coeficienților de activitate

Ecuajia	Parametrul	Comentarii
Scatchard-Hildebrand	$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_i - \bar{\delta})^2$	Diferența $\delta_i - \bar{\delta}$ este puțin dependentă de temperatură; în schimb, $\bar{\delta}$ este funcție de $T$ , $P$ , și $\omega$ .
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp(-\lambda_{ij}/RT)$	Deși $\lambda_{ij}$ a fost presupus independent de temperatură, el depinde de aceasta.
NRTL	$\tau_{ij} = C_{ij}/RT$ $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$	$C_{ij}$ și $\alpha_{ij}$ sunt date de Renon ca funcții liniare de temperatură
UNIQUAC	$\tau_{ij} = \exp(-\Delta u_{ij}/RT)$ $z = 35,2 - 0,1272T + 0,000147T^2$	$\Delta U_{ij}$ este considerat independent de temperatură dar $z$ este funcție de temperatură de către Skjold-Jorgensen (1980)[2].

Această metodă de calculare a coeficienților de activitate a fost propusă de Barker [3] în 1953; acesta a utilizat ecuația virială pentru faza de vapori și Scatchard-Raymond pentru coeficienții de activitate ai fazei lichide.

Swift și colaboratorii au folosit ecuația Barner-Adler-Wilson sau T-K-Wilson.

La presiuni moderate, ecuația virială este convenabil să fie utilizată pentru că prin rezolvarea ei nu se obțin rădăcini multiple așa cum se întâmplă cu ecuațiile cubice de stare.

Coeficientul de activitate al unui component al unui sistem multicomponent, ca proprietate a stării lichide, se poate calcula cu ecuația [V.5]:

$$\gamma_i = \frac{\tilde{\Phi}_i^g P}{\Phi_i^{sat} P_i^{sat} (FP)_i} \frac{y_i}{x_i}$$

Problema s-ar rezolva ușor dacă ar exista o ecuație de stare universală aplicabilă atât fazei lichide cât și fazei de vapori. În mod obișnuit, există puține ecuații de stare care să descrie comportarea tuturor fazelor unui sistem în echilibru. Spre exemplu, ecuații din familia BWR sau Soave pot descrie comportarea fazei lichide și a fazei de vapori în echilibrul de fază lichid-vapori pentru o serie de sisteme de hidrocarburi ușoare.



Ecuatia [V.5] se poate scrie și sub forma  $y_i = \Phi_i^g P = x_i \tilde{\Phi}_i^l P$ ; coeficienții de fugacitate  $\tilde{\Phi}_i^g$  și  $\tilde{\Phi}_i^l$  se calculează dintr-o expresie de forma:

$$\ln \tilde{\Phi}_i = \int_0^P \left[ \frac{P_i^l}{RT} - 1 \right] \frac{dP}{P} \quad [\text{D.1}]$$

în care  $\bar{V}_i^l$  este volumul molar parțial al speciei  $i$ . În același timp, constanta de distribuție între faze se definește ca:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\tilde{\Phi}_i^l}{\tilde{\Phi}_i^g} = \frac{\gamma_i \Phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} (f^*P)_i}{\tilde{\Phi}_i^g P} \quad [\text{D.2}]$$

În deducerea expresiei coeficientului de activitate folosind pentru faza de vapori ecuația virială, se pleacă de la condiția cea mai generală de echilibru exprimată în raport cu un potențial standard, și anume  $\mu_i^g = \mu_i^l$ .  $\mu_i^g$  se exprimă în raport cu un potențial standard dependent de temperatură  $\mu_i^*(T)$  prin ecuația:

$$\mu_i^g = \mu_i^*(T) + RT \ln P y_i + \int_0^P \left[ \bar{V}_i - V^{id} \right] dP \quad [\text{D.3}]$$

în care  $\bar{V}_i$  este volumul molar parțial al componentului  $i$  în amestecul de vapori. Ecuația virială de stare trunchiată până la al doilea coeficient virial se scrie în forma:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_m}{V}$$

în care  $B_m$  pentru amestecul de molecule este:

$$B_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \quad [\text{D.4}]$$

În cazul unui sistem binar:

$$B_2 = B_{11} y_1^2 + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad [\text{D.5}]$$

și dacă se introduce notația:

$$\delta = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad [\text{D.6}]$$

atunci ecuația [D.5] se transformă în:

$$B_2 = B_{11} y_1^2 + y_1 y_2 (\delta + B_{11} + B_{22}) + y_2^2 B_{22} = y_1 B_{11} + \delta y_1 y_2 + y_2 B_{22} \quad [\text{D.7}]$$

Din ecuația virială:

$$V = \frac{RT}{P} + B_m \frac{RT}{P^2} \quad [\text{D.8}]$$

De cele mai multe ori, la presiuni nu prea mari, raportul  $RT/P^2$  este considerat egal cu unitatea, așa că:

$$V = \frac{RT}{P} + B_2 = \frac{RT}{P} + (y_1 B_{11} + \delta y_1 y_2 + y_2 B_{22}) \quad [\text{D.9}]$$

iar derivata acestuia în raport cu  $y_2$  este:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial y_2} \right) = B_{11} + \delta(1 - 2y_1) + B_{22} \quad [\text{D.10}]$$

Se știe că  $V_1 = V = y_2 \left( \frac{\partial V}{\partial y_2} \right)$ , ceea ce conduce la

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= \frac{RT}{P} + y_1 B_{11} + \delta y_1 y_2 + y_2 B_{22} - y_2 [B_{22} - B_{11} + \delta(1 - 2y_2)] = \\ &= \frac{RT}{P} + B_{11} + \delta y_2^2 = \frac{RT}{P} + B_{11} + \delta(1 - y_1)^2 \end{aligned} \quad [\text{D.11}]$$

În cazul unui gaz real singular:

$$V_1^0 = V^{id} + B_{11} \quad [\text{D.12}]$$

$V_1^0$  fiind volumul molar al componentului  $i$  pur în faza gazoasă.

Deci:

$$\bar{V}_1 = V_1^0 + \delta(1 - y_1)^2 = V_1^0 + \delta y_2^2 \quad [\text{D.13}]$$

expresie care se înlocuiește în ecuația potențialului chimic al componentului  $i$  în fază de gaz, [D.3]:

$$\mu_i^g = \mu_i^*(T) + RT \ln P x_i + \int_0^P (V_i^0 - V_i^{id}) dP + y_2^2 \int_0^P \delta dP \quad [\text{D.14}]$$

în care se introduce și ecuația [D.12]:

$$\mu_i^g = \mu_i^*(T) + RT \ln P x_i + B_{ii} P + (1 - y_i)^2 \delta P \quad [\text{D.15}]$$

Potențialul chimic al componentului  $i$  în faza lichidă este:

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i \quad [\text{D.16}]$$

La echilibru  $\mu_i^l = \mu_i^g$ . Dacă în ecuația [D.16] se exprimă  $\mu_i^0(T, P)$  în funcție de mărimi ușor accesibile ale fazei lichide, problema găsirii coeficientului de activitate al fazei lichide este rezolvată.

Pentru aceasta, inițial, se presupune că  $y_i$  din ecuația [D.15] este egal cu unitatea. În aceste condiții, se obține:

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i^0 + B_{ii} P_i^0 \quad [\text{D.17}]$$

Presiunea de deasupra soluției este  $P$  și nu  $P_i^0$  pentru că

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^0(P_i^0, T) + \int_{P_i^0}^P d\mu_i^0(P_i^0, T) \quad [\text{D.18}]$$

Dar  $\left( \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} \right)_T = V_i^{0l}$  și atunci:

$$\int_{P_i^0}^P d\mu_i^0 = \int_{P_i^0}^P V_i^{0l} dP = V_i^{0l} (P - P_i^0) \quad [\text{D.19}]$$

în care  $V_i^{0l}$  este volumul molar al componentului  $i$  pur în stare lichidă. Ecuația [D.18] se rescrie în forma:

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^0(P_i^0, T) + V_i^{0l}(P - P_i^0) \quad [\text{D.18}]'$$

în care înlocuim ecuația [D.17]:

$$\mu_i^0(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i^0 + B_{ii}P_i^0 + V_i^{0l}(P - P_i^0) \quad [\text{D.20}]$$

din care:

$$\mu_i^*(T) = \mu_i^0(P, T) - RT \ln P_i^0 - B_{ii}P_i^0 - V_i^{0l}(P - P_i^0) \quad [\text{D.20}]'$$

Acastă ecuație se înlocuiește în ecuația [D.15] și se obține:

$$\begin{aligned} \mu_i^g &= \mu_i^0(P, T) - RT \ln P_i^0 - B_{ii}P_i^0 - V_i^{0l}(P - P_i^0) + RT \ln Px_i + B_{ii}P + (1 - y_i)^2 \delta P = \\ &= \mu_i^0(P, T) + RT \ln \frac{Px_i}{P_i^0} - (V_i^{0l} - B_{ii})(P - P_i^0) + (1 - y_i)^2 \delta P \end{aligned} \quad [\text{D.21}]$$

din care, prin egalare cu ecuația [D.16], pentru respectarea condiției de echilibru, se calculează inițial activitatea prin expresia:

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0(P, T) = RT \ln \frac{Px_i}{P_i^0} + (B_{ii} - V_i^{0l})(P - P_i^0) + (1 - y_i)^2 \delta P \quad [\text{D.22}]$$

și apoi coeficientul de activitate știind că  $\ln \gamma_i = \ln a_i - \ln x_i$ :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{Px_i^{(2)}}{P_i^0 x_i^{(1)}} + \frac{(B_{ii} - V_i^{0l})(P - P_i^0)}{RT} + \frac{\delta(1 - x_i^{(2)})}{RT} P \quad [\text{D.23}]$$

Prausnitz [4] (1980) a calculat coeficienții de activitate utilizând pentru gaz ecuația virială de stare extinsă până la al doilea coeficient virial și pentru faza lichidă ecuația UNIQUAC.

### V.1.1.3. Raportul de vaporizare la echilibru

Raportul de vaporizare la echilibru definit prin ecuația

$$k_i = y_i/x_i \quad [\text{V.15}]$$

se mai numește volatilitate relativă și este o mărime cheie în analiza echilibrului de fază lichid-vapori.

Din ecuațiile [V.4]-[V.6] valoarea raportului de vaporizare poate fi exprimată în diverse moduri:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\bar{\Phi}_i^l}{\bar{\Phi}_i^g} = \frac{\gamma_i f_i^l}{\bar{\Phi}_i^g P} = \frac{\gamma_i \Phi_i^l}{\bar{\Phi}_i^g} = \frac{\gamma_i \Phi_i^{sat} P_i^{sat}(FP)_i}{\bar{\Phi}_i^g P} \quad [\text{V.16}]$$

La presiuni mai mici de 5-6 atm grupul de termeni  $\Phi_i(T/P)/\Phi_i^s$  este foarte puțin diferit de unitate așa că ecuația [V.16] se reduce la

$$k_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad [\text{V.17}]$$

Valoarea ideală a raportului de vaporizare este

$$(k_i)_{ideal} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad [\text{V.18}]$$

Există diferite metode de evaluare a volatilității relative. Un studiu detaliat al acestor metode este făcut de Daubert [5] în 1978.

Pentru aprecierea raportului de vaporizare cu ecuația [V.16], trebuie cunoscute fugacitățile parțiale ale celor două faze în echilibru  $\bar{\Phi}_i^l$  și  $\bar{\Phi}_i^g$ .

Cea mai directă metodă de apreciere a coeficienților parțiali de fugacitate este atunci când o aceeași ecuație de stare se poate aplica pentru ambele faze. Astfel de ecuații sunt: Soave, Peng-Robinson, BWRS și Plöcker-Lee-Kesler.

În tabelul V.2 se calculează coeficientul de fugacitate al unei faze cu ecuația Soave în timp ce în tabelul V.3 se folosește în același scop ecuația Peng-Robinson.

Formele polinomiale ale ecuațiilor

$$z^3 - z^2 - (A - B - B^2)z - AB' = 0 \quad [\text{V.19}]$$

sunt rezolvate astfel încât cea mai mare rădăcină se atribuie compoziției fazei de vapori, în timp ce cea mai mică rădăcină reflectă compoziția fazei lichide, la echilibru.

Ecuația BWR a fost foarte mult timp folosită ca ecuație standard pentru aprecierea lui  $k_1$  și  $k_2$ , dar complexitatea calculelor o face total inactivă.

În schimb, ecuațiile Soave și Peng-Robinson folosite pentru amestecuri criogene a dat rezultate excelente așa cum apreciază Shah și Bishnoi [6].

Sim și Daubert [7] au găsit ecuația Soave de asemenea excelentă pentru amestecuri de fracții petroliere. Ei au împărțit amestecul în mici regiuni ce acoperă 25°C în temperatura de fierbere și au corelat temperatura medie de fierbere,  $T_f$ , și densitatea specifică,  $S$ , cu greutatea moleculară și cu proprietățile critice, așa cum cere ecuația Soave, cu relațiile empirice:

$$M = 5,805 \cdot 10^{-5} \cdot T_f^{2,3776} / S^{0,9371} \quad [\text{V.20}]$$

$$P_c = 6,1483 \cdot 10^2 \cdot S^{2,4853} / T_f^{2,3177} \text{ (Pa)} \quad [\text{V.21}]$$

$$T_c = 0,5776 \cdot \exp(4,2009 \cdot T_f^{0,08614} \cdot S^{0,04614}) \text{ (K)} \quad [\text{V.22}]$$

Tabel V.2. Ecuația Soave folosită pentru calcularea coeficienților parțiali de fugacitate ale ambelor faze în echilibru

Forma standard:  $P = RT/(V' - b) - a\alpha/V'(V' + b)$

Parametrii:  $a = 0.42747 R^2 T_c^2 / P_c$

$b = 0.08664 RT_c / P_c$

$\alpha = \left[ 1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$

$A = a\alpha P / R^2 T^2 = 0.12747 a\alpha P_r / T_r^2$

$B = bP / RT = 0.08664 P_r / T_r$

Forma polinomială:  $V^3 - RTV^2/P + (a\alpha - bRT - Pb^2)V/P - a\alpha b/P = 0$

sau în funcție de compresibilitate:  $Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$

Forma redusă:  $P_r = 3T_r/(V_r - 0.2599) - 3.8473a\alpha/V_r(V_r + 0.2599)$

Pentru amestecuri:  $a_\alpha = \sum \sum y_i y_j (a_\alpha)_{ij}$  ;  $b = \sum y_i b_i$

$A = \sum \sum y_i y_j A_{ij}$  ;  $B = \sum y_i B_i$

Parametrii de amestecare:  $(a_\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_\alpha)_i (a_\alpha)_j}$

$k_{ij}$  din parametrii de solubilitate:  $k_{ij} = -0.8849 - 0.2145\omega_{HC} |\delta_{HC} - 7.12|$

pentru  $CO_2$  și hidrocarburi  $k_{ij} = 0.0178 + 0.0244 |\delta_{HC} - 8.8|$

pentru  $H_2S$  și pentru  $N_2$   $k_{ij} = -0.0836 + 0.1055 - |\delta_{HC} - 4.44| - 0.01 |\delta_{HC} - 4.44|^2$

Coeficientul de fugacitate al unui component în sistem monocomponent:

$$\ln \Phi_i = Z - 1 - \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a\alpha}{bRT} \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Coeficientul de fugacitate al unui element individual obținut prin rezolvare pentru cea mai mică rădăcină pentru compoziția vaporilor și pentru cea mai mică rădăcină ca fiind compoziția lichidului

$$\ln \Phi_i = -\ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{b_i}{b} (Z - 1) + \frac{a\alpha}{bRT} \left[ \frac{b_i}{b} - \frac{2\sqrt{(a\alpha)_i}}{\sqrt{a\alpha}} \right] \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right)$$

Tabel V.3 Ecuatia Peng-Robinson folosită pentru calcularea coeficienților parțiali de fugacitate ai ambelor faze în echilibru

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}$$

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right)$$

$$\text{sau } \ln \bar{\Phi}_i = \frac{B_i}{B}(Z - 1) + \ln(Z - B) + \frac{A}{4.828B} \left[ \frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_j \right] \ln\left[\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right]$$

parametrii având aceeași semnificație ca în cazul ecuației Soave din tabelul V.2.

În cazul în care nu se poate aplica o aceeași ecuație de stare ambelor faze, lichidă și vapori, fugacitățile celor două faze se calculează în mod diferit pentru faza lichidă și faza de gaz.

#### V.1.1.4. Fugacitatea parțială a unui component al fazei lichide

Fugacitatea parțială a unui component al fazei lichide  $\bar{f}_i^l$ , din ecuațiile [V.3] sau [V.4] este

$$\bar{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^l = x_i \bar{\Phi}_i^l \quad [\text{V.23}]$$

Starea lichidă la care se calculează fugacitatea componentului pur,  $f_i^l$ , este o stare ipotetică în care substanța se găsește sub formă de vapori, deci deasupra temperaturii critice.

Dacă se utilizează o aceeași ecuație de stare ca în capitolul V.1.1.3, se evită condiția de supercriticitate și ecuația [V.16] se folosește în forma  $y_i \bar{\Phi}_i^g P = x_i \bar{\Phi}_i^l P$ . Metoda se aplică bine pentru sisteme de hidrocarburi ușoare și substanțe nepolare.

Pentru aprecierea fugacității componentului lichid pur există câteva metode:

A. Valoarea lui  $f_i^l$  se poate aprecia din ecuația

$$f_i^l = \frac{\bar{\Phi}_i^g P}{\gamma_i} \frac{y_i}{x_i} \quad [\text{V.24}]$$

dacă există date experimentale complete pentru domeniul respectiv.

B Valoarea lui  $\Phi_i^l$  se poate aprecia printr-o metodă Chao-Seader [8], folosită de Grayson și Streed [9], de Robinson și Chao [10], de Lee [11] sau de Maffiolo și colaboratorii [12]. Metoda folosește valorile numerice ale coeficienților dați de Grayson-Streed și ecuația extinsă Scatchard-Hildebrand propusă de Maffiolo, Robinson și Chao. Metoda calculează raportul de vaporizare cu ecuația

$$k_i = \gamma_i \frac{\Phi_i^l}{\Phi_i^g} \quad [\text{V.25}]$$

în care:

$$\gamma_i = \exp \left[ V_i (\delta - \bar{\delta})^2 / RT + \ln \theta_i + 1 - \theta_i \right] \quad [\text{V.26}]$$

cu  $\theta_i = V_i / \sum_i x_i V_i$

în care  $\bar{\Phi}_i^g$  se calculează cu o ecuație de tip Redlich-Kwong:

$$P = RT/(V - b) - a/\sqrt{TV}(V + b) \quad [\text{V.27}]$$

Tabel V.4. Parametrii în metoda Chao-Seader

	Fluid, $\omega = 0$	Metan	Hidrogen
$A_0$	2,05135	1,36822	1,50709
$A_1$	-2,10899	-1,54831	2,74283
$A_2$	0	0	-0,02110
$A_3$	-0,19396	0,02889	0,00011
$A_4$	0,02282	-0,01076	0
$A_5$	0,08852	0,10486	0,008585
$A_6$	0	-0,02529	0
$A_7$	-0,00872	0	0
$A_8$	-0,00353	0	0
$A_9$	0,00203	0	0
$A_{10} =$	-4,28393	$A_{12} = -1,22060$	$A_{13} = -0,025$
$A_{11} =$	8,65808	$A_{14} = -3,15224$	

Restricții:

a.  $-18 < T < 260^\circ \text{C}$

b.  $P < 6,8 \text{ MPa}$

c. Pentru hidrocarburi, exceptând metanul,  $0,5 < T_r < 1,3$  și presiunea critică redusă  $< 0,8$ .

d. Pentru sisteme cu metan și hidrogen  $T_r < 0,93$  la  $x < 0,3$

e. Valorile lui  $k$  ale parafinelor și olefinelor trebuie să fie  $> 0,5$  iar pentru aromatice  $> 0,5$ .

$$\ln \overline{\Phi}_i^g = \frac{h_i}{h} (z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{h}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1.5}} \left[ \frac{ab_i}{h} - 2\sqrt{aa_i} \right] \ln \left( 1 + \frac{h}{V} \right)$$

În ecuația [V.25]  $\Phi'_i$  se calculează ca funcție de temperatură, presiune și factor acentric:

$$\lg \Phi'_i = \log \Phi_i^{(0)} + \omega \log \Phi_i^{(1)} \quad [\text{V.28}]$$

cu:

$$\log \Phi_i^{(0)} = A_0 + A_1/T_r + A_2T_r + A_3T_r^2 + A_4T_r^3 + (A_5 + A_6T_r + A_7T_r^2)P_r \quad [\text{V.29}]$$

$$\log \Phi_i^{(1)} = A_{10} + A_{11}T_r + \frac{A_{12}}{T_r} + A_{13}T_r^3 + A_{14}(P_r - 0,6) \quad [\text{V.30}]$$

Valorile coeficienților împreună cu restricțiile corespunzătoare sunt indicate în tabelul V.4.

În tabelul V.5 sunt date proprietăți ale componentelor puri folosite în aplicarea metodei Chao-Seader.

Tabel V.5. Proprietăți ale componentelor puri folosiți în metoda Chao-Seader

	$\omega$	$\delta, (\text{cal/ml})^{1/2}$	$V, \text{ ml/g} \cdot \text{mol}$
Hidrogen		3,25	31
Parafine			
Metan		5,68	52
Etan	0,1064	6,05	68
Propan	0,1538	6,40	84
i-Butan	0,1825	6,73	105,5
n-Butan	0,1953	6,73	101,4
i-Pentan	0,2104	7,02	117,4
n-Pentan	0,2387	7,02	116,1
neo-Pentan	(0,195)	7,02	123,3
n-Hexan	0,2927	7,27	131,6
n-Heptan	0,3403	7,430	147,5
n-Octan	0,3992	7,551	163,5
n-Nonan	0,4439	7,65	179,6
n-Decan	0,4869	7,72	196,0
n-Undecan	0,5210	7,79	212,2
n-Dodecan	0,5610	7,84	228,6
n-Tridecan	0,6002	7,89	244,9



**Tabel V.5.** Proprietăți ale componentelor puri folosiți în metoda Chao-Seader (continuare)

	$\omega$	$\delta, (\text{cal/ml})^{1/2}$	$V, \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{mol}$
n-Tetradecan	0,6399	7,92	261,3
n-Pentadecan	0,6743	7,96	277,8
n-Hexadecan	0,7078	7,99	294,1
n-Heptadecan	0,7327	8,03	310,4
<b>Olefine</b>			
Etilenă	0,0949	6,08	61
Propilenă	0,1451	6,43	79
1-Butenă	0,2085	6,76	95,3
cis-2-Butenă	0,2575	6,76	91,2
trans-2-Butenă	0,2230	6,76	93,8
i-Butenă	0,1975	6,76	95,4
1,3-Butadienă	0,2028	6,94	88,0
1-Pentenă	0,2198	7,05	110,4
cis-2-Pentenă	(0,206)	7,05	107,8
trans-2-Pentenă	(0,209)	7,05	109,0
2-Metil-1-Butenă	(0,200)	7,05	108,7
3-Metil-1-Butenă	(0,149)	7,05	112,8
2-Metil-2-Butenă	(0,212)	7,05	106,7
1-Hexan	0,2463	(7,40)	125,8
<b>Naftene</b>			
Ciclopentan	0,2051	8,11	94,7
Metilciclopentan	0,2346	7,85	113,1
Ciclohexan	0,2032	8,20	108,7
Metilciclohexan	0,2421	7,83	128,3
<b>Aromatice</b>			
Benzen	0,2130	9,16	89,4
Toluen	0,2591	8,92	106,8
o-Xilen	0,2904	8,99	121,2
m-Xilen	0,3045	8,82	123,5
p-Xilen	0,2969	8,77	124,0
Etilbenzen	0,2936	8,79	123,1

C. Prin extrapolarea unei ecuații precise a presiunii de vapori (exceptând ecuația Antoine)

$$f_i^l = P_i^{sat} \Phi_i^{sat} (f_i^l) \quad [\text{V.31}]$$

corelată cu o ecuație de tip Prausnitz [4], spre exemplu de forma:

$$f_i^l = C_{1i} + C_{2i}/T + C_{3i}T + C_{4i} \ln T \quad [\text{V.32}]$$

ale cărei parametri sunt tabelati în APENDIX C.

Factorul Poynting  $(f_i^l)^0$  este corecția de presiune de la presiunea de saturație,  $P_i^{sat}$ , la presiunea zero.

D. Fugacitatea parțială a lichidului poate fi exprimată ca funcție de un coeficient de tip Henry

$$\bar{f}_i^l = k_{Hi} x_i \quad [\text{V.33}]$$

Dependența lui  $k_{Hi}$  de compoziția amestecului și de alte proprietăți ale acestuia este dezvoltată pe larg în lucrarea lui Van Ness [13-14].

E. King și colaboratorii [15] au folosit pentru calcularea fugacității parțiale ecuația [V.4] împreună cu ecuația SHFH și Antoine pentru substanțe a căror temperatură critică nu depășește 50°C.

### V.1.1.5. Fugacitatea parțială a unui component al fazei vapori

Coeficienții parțiali de fugacitate calculați din ecuații de stare ai fazei de vapori sunt indicați în tabelul V.6.

Una dintre cele mai utilizate ecuații este ecuația virială de stare.

Dezvoltată până la al doilea coeficient virial,  $B$ , ea reprezintă bine comportarea fazei de vapori pentru presiuni din domeniul

$$P_r \leq 0,5 T_c / \sum y_i T_{ci} \quad [\text{V.34}]$$

ceea ce corespunde la o valoare  $\rho/\rho_c \leq 0,5$ .

Este extrem de avantajos să se lucreze cu o ecuație de formă simplă care să aibă o singură rădăcină ca:

$$\ln \bar{\Phi}_i = \frac{P}{RT} \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) \quad [\text{V.35}]$$

$$\text{în care } B = \sum \sum y_i y_j B_{ij} \quad [\text{V.36}]$$

și a cărei formă pentru o substanță pură să fie:

$$\ln \Phi_i = B_i P / RT \quad [\text{V.37}]$$

Aceste forme ale ecuațiilor [V.35] și [V.37] sunt satisfăcătoare în rezolvarea majorității problemelor de distilare.

Tabel V.6. Coeficienți de fugacitate parțiali calculați cu câteva ecuații de stare

<b>I. Ecuația van der Waals</b>		
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$a = \left( \sum y_i \sqrt{a_i} \right)^2$	$b = \sum y_i b_i$
$\ln \phi_i = \frac{b_i}{V-b} - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{2\sqrt{a}a_i}{RTV}$		
<b>II. Ecuația virială</b>		
$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$	$\ln \phi_i = \frac{2}{V} \sum_k y_k B_{ki} + \frac{1,5}{V^2} \sum_k \sum_l y_k y_l C_{kli} - \ln z$	
$z = 1 + \frac{BP}{RT}$	$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} \left\{ B_{ii} + 0,5 \left[ \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \right\}$	
$B = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$		
$\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$	$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$	
Pentru sistem cu doi componenți:		
$\ln \phi_1 = \frac{P}{RT} [B_1 + y_2^2 (2B_{12} - B_1 - B_2)]$	$\ln \phi_2 = \frac{P}{RT} [B_2 + y_1^2 (2B_{12} - B_1 - B_2)]$	
<b>III. Ecuația Redlich-Kwong</b>		
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}$	a și b calculați ca în ecuația van der Waals	
$A = \left( \sum y_i \sqrt{A_i} \right)^2$	$B = \sum y_i B_i$	
$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] + \frac{1}{bRT^{1,5}} \left[ \frac{ab_i}{b} - 2\sqrt{aa_i} \right] \ln \left( 1 + \frac{b}{V} \right)$		
$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B} (z-1) - \ln(z-B) + \frac{A}{B} \left( \frac{B_i}{B} - 2\sqrt{\frac{A_i}{A}} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right)$		

Când, spre exemplu, pentru faza de vapori se folosește ecuația virială iar pentru faza lichidă se folosește ecuația Scatchard-Hildebrand

$$\ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \bar{\delta})^2 / RT \quad [V.38]$$

valoarea raportului de vaporizare,  $k_i$ , la echilibru, se calculează cu o ecuație de forma:

$$k_i = \frac{\gamma_i \Phi_i^{sat} P_i^{sat}(FP)}{\Phi_i^L P} = \frac{P_i^{sat}(FP)_i \exp\left[\frac{V_i}{RT}(\delta_i - \bar{\delta})^2\right] \exp\left[\frac{B_i P^{sat}}{RT}\right]}{P \exp\left[\frac{P}{RT}\left(2\sum_j y_j B_{ij} - B\right)\right]} = \frac{P_i^{sat}(FP)_i}{P} \exp\left\{\frac{1}{RT}\left[V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2 + B_i P_i^{sat} + BP - 2P\sum_j y_j B_{ij}\right]\right\} \quad [\text{V.39}]$$

ecuație extrem de atrăgătoare deoarece ea conține numai proprietăți ale componentelor pure.

În foarte multe cazuri ecuația Scatchard-Hildebrand este înlocuită cu ecuația Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins, care pentru sisteme binare are forma:

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_1}{V_2} \quad [\text{V.40}]$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_2}{V_1} + 1 - \frac{V_2}{V_1} \quad [\text{V.41}]$$

Se poate folosi de asemenea ecuația Wilson pentru faza lichidă când parametrii acesteia sunt cunoscuți.

Prausnitz [4] asociază ecuația virială cu ecuația UNIQUAC. Fredenslund [16], în schimb, asociază ecuația UNIFAC cu ecuația Hayden-O'Connell [17] pentru coeficienții viriali.

O combinație interesantă de ecuații pentru faza de vapori și lichidă este cea sugerată de Drahos [18]; acesta asociază o nouă ecuația de stare pentru faza de vapori cu un model al *soluției cu suprafața regulată* pentru coeficienții de activitate; metoda folosește un singur parametru binar pe sistem și se recomandă pentru temperaturi cuprinse între 127 și 500 K și presiuni de 0,9 din presiunea de convergență a sistemului.

### V.1.1.6. Presiunea de convergență. Azeotropie

După cum se știe, în punctul critic al unui amestec compoziția fazei lichide devine identică cu compoziția fazei de vapori. Din punct de vedere matematic, această egalitate conduce la o valoare  $k_i = 1$  a raportului de echilibru. Presiunea la care  $k_i = 1$  se numește presiune de convergență.

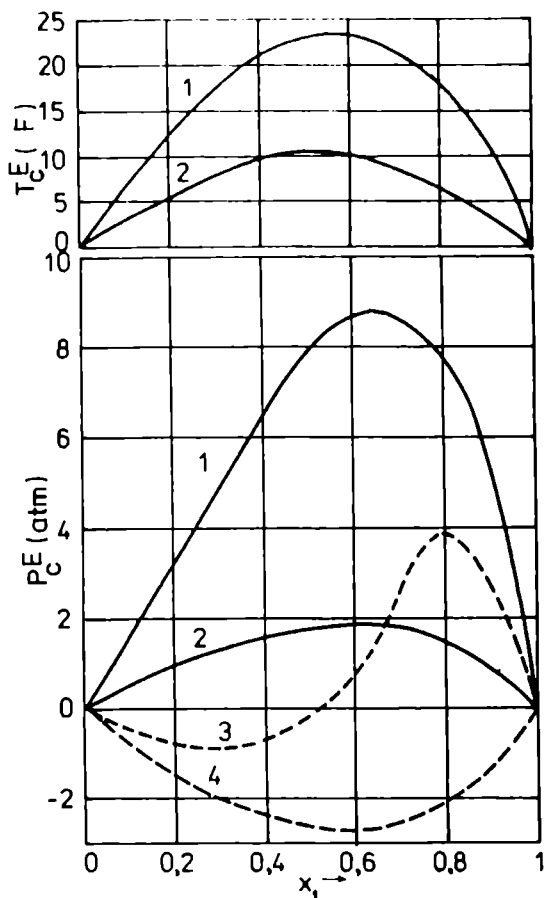
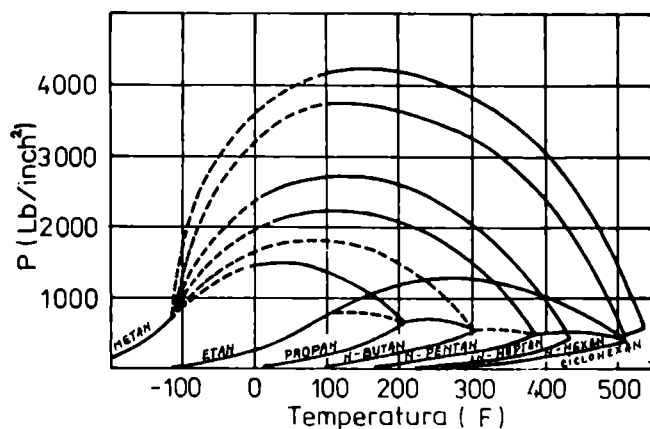


Fig. V.1. Presiuni și temperaturi de exces pentru câteva amestecuri binare



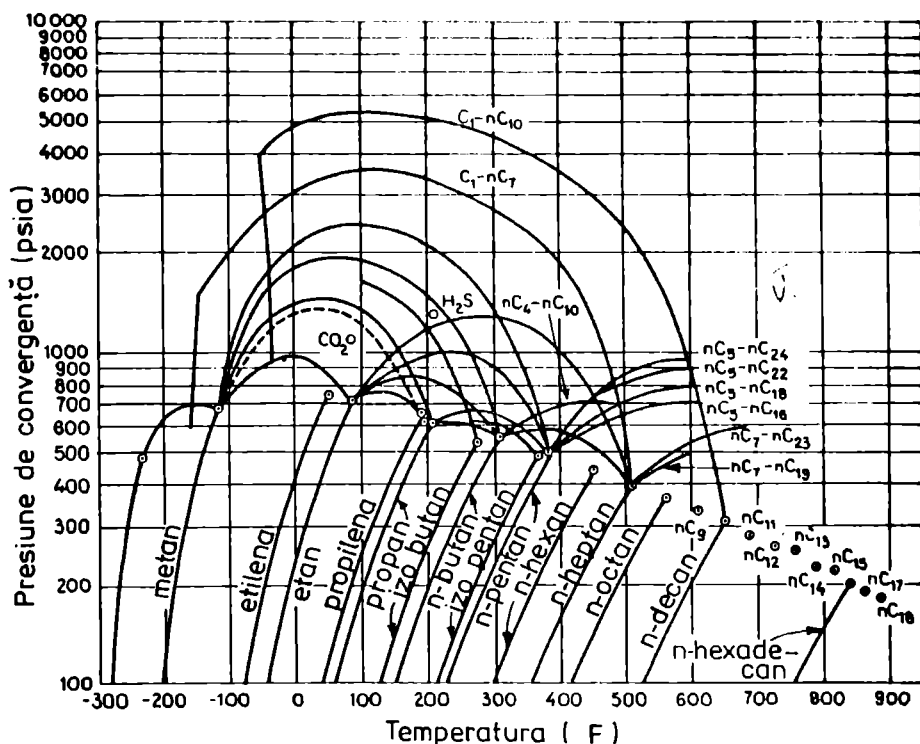
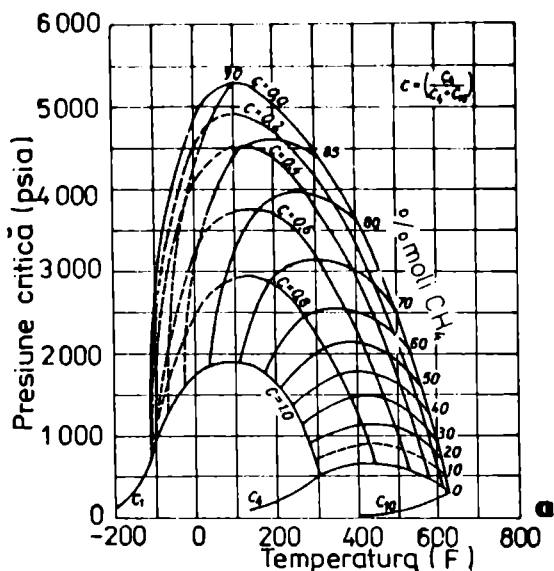


Fig. V.3. Presiunea de convergență a unor amestecuri de hidrocarburi [19]

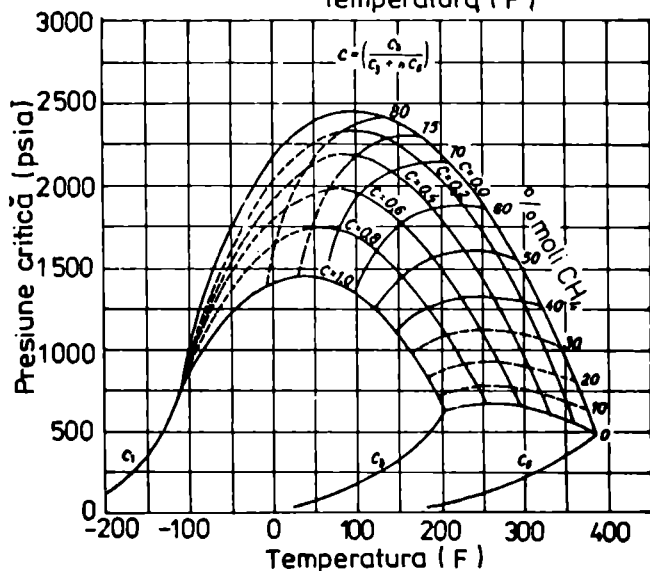
În figurile V.1, V.2 și V.3 sunt precizate domeniile de temperatură și compoziție pentru sisteme binare pentru care  $k_1 = k_2 = 1$ . Figura V.4 reprezintă două din puținele sisteme ternare pentru care există temperaturi și compoziții pentru care  $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ .

Calcularea presiunii critice a unui sistem multicomponent dintr-o ecuație de stare necesită extrem de mult timp; de aceea de foarte multe ori se înlocuiește cu presiunea de convergență. La o temperatură particulară, presiunea de convergență se consideră identică cu a unui amestec binar echivalent definit de reguli bine precizate fie în sistemul API (American Petroleum Institute), fie în NGPSA (Natural Gasoline Processors Suppliers Association).

Fig. V.4.  
Proprietăți critice  
în sisteme binare [21].  
a) sistemul metan -  
*n*-butan - decan



b) sistemul metan -  
propan - pentan



Un alt punct în care compozițiile celor două faze devin identice și prin urmare  $k_i = 1$  este punctul azeotrop. Date azeotrope pentru sistemele binare se găsesc în cartea lui Malesinski [20].

Din ecuația [V.7] pentru punctul azeotrop, valoarea coeficientului de activitate se scrie:

$$\gamma_i = \frac{\Phi_i^s P}{\Phi_i^{sat} P_i^{sat} (fP)_i} \quad [\text{V.42}]$$

Dacă presiunea este moderată, raportul coeficienților de fugacitate, incluzând și factorul Poynting, se consideră egal cu unitatea, așa că se poate calcula coeficientul de activitate cu:

$$\gamma_i = \frac{P}{P_i^{sat}} \quad [\text{V.43}]$$

Odată determinate valorile coeficienților de activitate, aceștia pot fi corelați cu orice ecuație de corelare prezentată anterior în capitolul III.5.3.

Problema inversă de detectare a azeotropilor când se cunosc ecuațiile de corelare a coeficienților de activitate este deosebit de interesantă în special în cazul sistemelor multicomponente pentru care experimentul cere enorm de mult timp.

În punctul azeotrop, deci, volatilitatea relativă este egală cu unitatea, așa că cel mai corect criteriu de localizare a azeotropului este găsirea unui minim al sumei:

$$\sum_{i=1}^{k-1} |\alpha_{ik} - 1| = \text{minim, zero} \quad [\text{V.44}]$$

La presiuni moderate, forma simplificată a lui  $\alpha$  este:

$$\alpha_{ik} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_k P_k^0} - 1 \quad [\text{V.45}]$$

Metoda a fost aplicată de Aristovich și Stepanova [22] care au corelat coeficienții de activitate cu ecuația Wilson pentru 19 sisteme ternare și unul quaternar.

Un sistem foarte interesant este benzen-ciclohexan-izopropanol: acesta formează 3 azeotrope binare și un azeotrop ternar la presiunea de 1 atm.

Datele pentru azeotropul sistemului ternar sunt prezentate în tabelul V.7.

Dar și mai interesant este faptul că s-au descoperit sisteme care prezintă mai mult de un maxim sau minim în diagrama temperatură-compoziție sau presiune-compoziție. În figura V.5 este prezentat cazul rar al unui sistem binar care prezintă 2 puncte azeotrope, un punct minim și unul maxim al temperaturii de fierbere.

Sistemul hexafluorobenzen + benzen, studiat de Gaw și Swinton [23] prezintă un azeotrop cu minim la  $x_1 = 0,19$  și un azeotrop cu maximum al temperaturii de fierbere la  $x_1 = 0,79$  la 500 mmHg.

În figura V.6 este prezentat cazul neobișnuit al ternarului acetona-cloroform-metanol care prezintă o suprafață în formă de șa în reprezentarea



tridimensională presiune-compoziție care este un azeotrop pozitiv într-o direcție și un azeotrop negativ în altă direcție. Sistemul a fost studiat de Ewell și Welch [24] în 1944 și desenat de van Ness și Abbott [13] în 1982.

Suprafața tridimensională sugerează o cocoașă care posedă o depresiune în mijlocul ei numită șa. Ceea ce este remarcabil este că aproximativ o sută de ani înainte, Ostwald a prevăzut o posibilă apariție a unor extreme locale în sistemele cu azeotrop. Aceste extreme locale pot fi posibile sau imposibile așa cum se vede din diagramele izoterme ale sistemelor binare din figura V.7.

Tabel V.7. Date experimentale pentru sistemul ternar benzen-ciclohexan-izopropanol

	Benzen	Ciclohexan	Izopropanol	
$t_1$ (°C)	80,2	-	-	$t_1$ amestec (°C)
	-	80,8	-	
	-	-	82,5	
$x_i$	0,667	-	0,333	71,9
	0,502	0,498	-	77,4
	-	0,589	0,411	69,1
	0,164	0,454	0,382	69,0

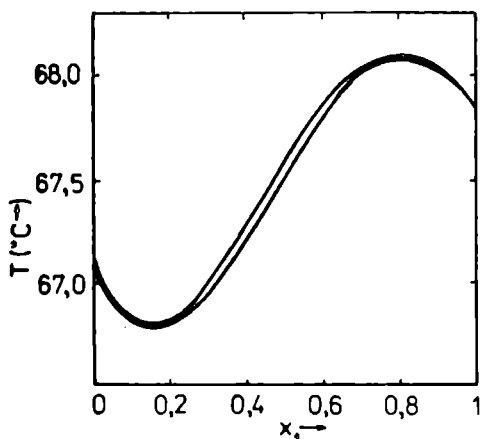


Fig. V.5. Puncte azeotrope în sistemul hexafluorobenzen-benzen la  $P = 500$  mmHg

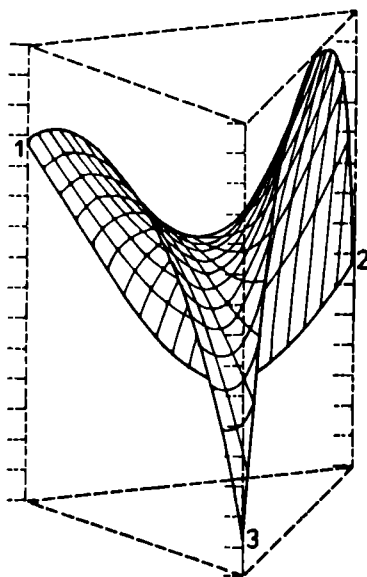
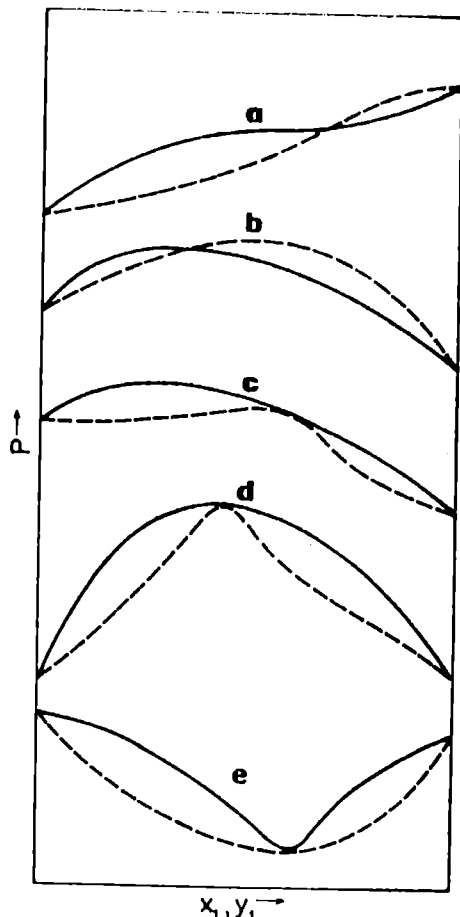


Fig. V.6. Azeotropi în sistemul ternar acetonă (1) - cloroform (2) - metanol (3).

Fig. V.7. Diagrame izoterme posibile și imposibile în sisteme binare.

a) Diagrame de fierbere cu formare de compuși intermoleculari conținând 2 părți de component 1 și 1 parte de component 2; b) Este imposibil termodinamic pentru curba lichidă și de vapori să se intersecteze; c) Situație termodinamic imposibilă: curba lichidului și de vapori se pot atinge numai într-un punct și nu pe o porțiune de curbă; d) Azeotrop cu punct de presiune maximă (temperatură minimă); e) Azeotrop cu presiune minimă (temperatură maximă).



Efectul coeficienților de activitate și al presiunii de vapori asupra poziționării compoziției azeotropilor se poate pune în evidență, spre exemplu, prin folosirea ecuației Margules simetrice de forma:

$$RT \ln \gamma_1 = A(1 - x_1)^2 \quad [\text{V.46}]$$

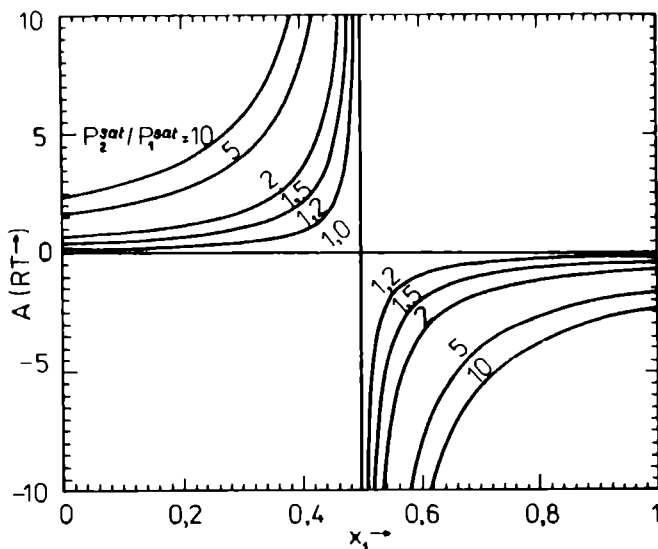
și 
$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad [\text{V.47}]$$

Dacă se pune condiția ca volatilitatea relativă să fie egală cu unitatea, compoziția azeotropului se calculează dintr-o ecuație de forma:

$$x_1 = 0,5 \left[ 1 - (RT/A) \ln(P_2^0/P_1^0) \right] \quad [\text{V.48}]$$

Ecuația [V.48] este reprezentată în figura V.8, din figură se vede că compoziția componentului mai puțin volatil în azeotrop scade pe măsura creșterii raportului presiunilor de vapori la valori pozitive ale parametrilor Margules.

Fig. V.8. Compozițiile azeotropice obținute dintr-o ecuație simetrică Margules



De asemenea, efectul presiunii la temperatură constantă sau al temperaturii la presiune constantă este ilustrat în lucrarea lui Hirata [25] (figura V.9).

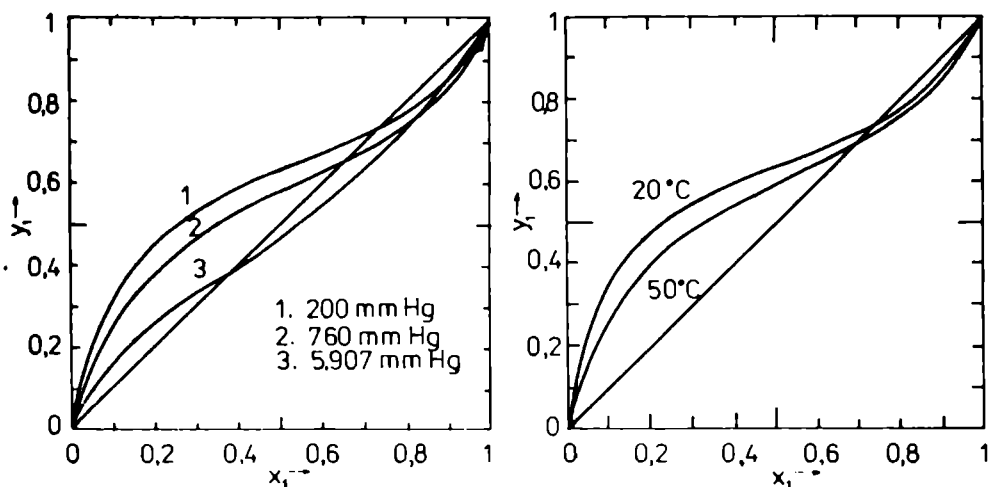


Fig. V.9. Diagrame  $x_1$ - $y_1$  la  $P = ct$  și  $T = ct$  pentru sistemul acetat de metil - metanol.  
a) Echilibrul lichid-vapori la  $P = ct$ , b) Echilibrul lichid-vapori la  $T = ct$

Cu excepția metodei menționate mai sus, este dificil de prezis apariția azeotropilor în sisteme multicomponente. De cele mai multe ori, când perechile de componenți formează azeotropi, atunci și amestecul multicomponent conține azeotropi. Sunt și cazuri când nu se întâmplă așa. Spre exemplu, în sistemul acetonă-etanol-hexan, perechile cu hexan formează azeotropi dar ternarul nu formează.

Sistemele binare care formează azeotropi sunt studiate teoretic de King [26], ternarele + binarele de Kogan [27], în timp ce aspecte teoretice corelate cu azeotropia sunt pe larg discutate de Malesinski [20].

### V.1.1.7. Soluții de gaze în lichide

În cazul soluțiilor de gaze dizolvate în lichide, presiunea de vapori a solventului lichid este considerată neglijabilă comparativ cu presiunea gazului și solventul rămâne întotdeauna în stare lichidă.

Pe de altă parte, componenții solventului, dacă acesta este constituit din mai mulți componenți lichizi, au raportul de vaporizare la echilibru egal cu zero.

Dacă gazul se află sub temperatura sa critică, solubilitatea sa poate fi reprezentată sau prezisă printr-o metodă prezentată la început în acest capitol.

Dacă însă gazul se află în starea sa supercritică, sunt necesare metode speciale. Câteva din ele se bazează pe legea Henry. Tratarea teoretică a solubilității gazelor a fost pe larg făcută în cărțile lui Shinoda [28] și Dack [29].

De asemenea, pentru soluții ideal diluate s-a introdus conceptul de parametru de solubilitate care este o măsură cantitativă a solubilității gazelor și altor faze. Dacă se notează cu indicele 2 gazul, atunci condiția de echilibru se scrie:

$$f_2^g = \bar{f}_2^l = \gamma_2 x_2 f_2^{0,l} \quad [\text{V.49}]$$

Dacă se folosește ecuația Scatchard-Hildebrand pentru coeficientul de activitate și dacă ecuația [V.49] se rezolvă în raport cu  $x_2$ , se obține:

$$x_2 = \frac{f_2^g}{\gamma_2 f_2^{0,l}} = \frac{f_2^g}{f_2^{0,l}} \exp \left[ -\frac{V_2^l}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 \right] \quad [\text{V.50}]$$

În cazul în care gazul are comportare ideală, fugacitatea poate fi înlocuită chiar prin presiune, astfel că:

$$x_2 = \frac{P}{P_2^{sat}} \exp \left[ \frac{V_2^l}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 \right] \quad [\text{V.51}]$$

relație care s-a găsit a fi nesatisfăcătoare deasupra temperaturii critice.

Sau fugacitatea,  $f_2^g$ , a gazului pur poate fi calculată dintr-o ecuație de stare, așa cum s-a arătat anterior în acest capitol; dacă o aceeași ecuație se aplică și pentru calcularea fugacității lichidului saturat cu gaz, la temperatura sistemului, adică, în final, pentru calcularea lui  $f_2^{0,l}$ , prin corectarea cu factorul Poynting, se obține:

$$f_2^{0,l} = f_2^{l,sat} \exp \left[ V_2^l (P - P_2^0) / RT \right] \quad [\text{V.52}]$$

Metoda a fost aplicată de King [15] pentru aprecierea solubilității  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  și  $\text{C}_3\text{H}_8$  în alcani.

O soluție mai bună a fost găsită prin utilizarea ecuației Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins, pentru care coeficientul de activitate se calculează cu:

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2^l}{RT} \Phi_1^2 \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2I_{12} \delta_1 \delta_2 + 1 - \Phi_1 / x_1 + \ln(\Phi_1 / x_1) \right] \quad [\text{V.53}]$$

În mod normal, coeficientul de interacție  $I_{12}$  este considerat zero dar în lucrările lui King este considerat parametru ajustabil; pentru hidrocarburi ușoare este în jur de 0,02 iar pentru  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{S}$  este 0,1. O îmbunătățire substanțială a ecuației [V.53] s-a făcut prin folosirea unor parametri de solubilitate ajustabili; astfel, pentru  $\text{H}_2\text{S}$  s-a folosit valoarea ajustată  $\delta = 5,6$  diferită de valoarea teoretică 8,36.

Dacă însă sunt disponibile date experimentale de solubilitate, volume molare și parametri de solubilitate, atunci fugacitatea lichidului supraîncălzit poate fi calculată din ecuația [V.51].

Așa au procedat Prausnitz și Shair [30-31].

Ecuația redusă folosită de aceștia este:

$$\ln(f_2^{0,l} / P_{c,2}) = 7,81 - 8,06/T_r - 2,94 \ln T_r \quad [\text{V.54}]$$

pentru  $0,7 \leq T_r \leq 2,5$ .

O corelație similară este folosită de Prausnitz [4] pentru sisteme multicomponente:

$$x_i = \frac{f_2^g}{f_{2i}^0 \gamma_i} \quad [\text{V.55}]$$

în care contribuția componentelor individuali la fugacitatea standard,  $f_i^0$ , se calculează cu ecuația

$$f_i^0 = 7,224 - 7,534(T_{ci}/T) - 2,598 \ln(T/T_{ci}) \quad [\text{V.56}]$$

iar contribuția perechilor  $ij$  este:

$$\gamma_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T) \quad [\text{V.57}]$$

în care  $a_{ij}$  și  $b_{ij}$  sunt valori empirice specifice sistemului.

Tabel V.8. Solubilități ale gazelor [29] exprimate în fracții molare de solut  $\times 10^4$  la 25°C și P = 1 atm

Solvent	10 <sup>4</sup> x Gaz									
	He	N <sub>2</sub>	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$\delta$	V
H <sub>2</sub> O	0,068	0,082	0,254	0,142	0,119	0,231	-	0,248	23,53	18,1
n-Hexan	2,604	3,699	25,12	6,315	14,02	19,3	-	50,37	7,27	131,6
n-Octan	2,397	3,626	24,26	6,845	13,04	20,83	-	29,27	7,54	163,4
n-Tetradecan	2,249	3,340	26,50	-	-	-	-	-	-	-
Isooctan	3,083	4,593	29,21	7,832	15,39	28,14	138,7	29,66	-	-
Ciclohexan	1,217	1,792	14,80	4,142	7,61	12,48	76,0	32,75	8,19	108,7
Benzen	0,771	1,118	8,815	2,580	4,461	8,165	97,30	20,77	9,16	89,4
Toluen	0,974	1,402	10,86	3,171	5,74	9,09	101,3	24,14	8,93	106,8
m-Xilen	1,121	1,619	-	4,153	-	-	-	-	8,88	123,4
n-Perfluoroheptan	8,862	-	53,22	14,03	38,80	55,08	208,2	82,56	-	-
Hexafluorobenzen	2,137	3,455	23,98	-	17,95	24,18	220	38,42	-	-
Tetraclorură de carbon	-	-	13,51	3,349	6,480	12,01	105,3	28,70	8,55	97,0
Clorobenzen	0,691	0,979	8,609	2,609	4,377	7,910	98,06	20,47	9,67	102,2
Nitrobenzen	0,350	0,436	4,448	-	-	4,95	99,80	-	10,8	102,7
Metanol	0,595	0,814	4,491	-	2,747	4,147	55,78	8,695	14,5	40,7
Etanol	0,769	1,081	6,231	2,067	3,593	5,841	63,66	12,80	12,78	58,7
Acetonă	1,081	1,577	9,067	2,996	5,395	8,383	185,3	18,35	9,62	74,0
Dimetil-sulfoxid	0,284	0,368	1,54	0,761	0,833	1,57	90,8	3,86	12,0	71,3
$\delta$	-	-	5,33	0	4,44	4,0	7,12	5,68		
I'	-	-	-	31,0	53,0	28,4	44,0	52,0		

Dacă și gazul dizolvat este de fapt un amestec de gaze, solubilitatea fiecărui component al amestecului de gaze se exprimă cu ecuația Scatchard-

Hildebrand scrisă pentru sisteme multicomponente; în acest caz, ecuația [V.51] devine:

$$x_i = \frac{P}{P^{sat}} \exp\left[-V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2/RT\right] \quad [\text{V.58}]$$

Procedee generale pentru tratarea sistemelor cu componenți supracritici sunt prezentate în lucrarea lui van Ness și Abbott [32].

În tabelul V.8 sunt date solubilități, parametri de solubilitate și volume molare pentru câteva gaze.

Datele necesare folosite de aceștia au fost coeficienții parțiali de fugacitate a tuturor perechilor de componenți funcție de compoziție și o anumită dependență a coeficienților de activitate de compoziție, spre exemplu cea stabilită de ecuația Wilson. Meritul metodei folosite constă în faptul că starea de referință este de același tip pentru toți componenții, adică lichidul pur pentru componenți subcritici și lichidul pur ipotetic pentru componenții supracritici.

Problema componenților supracritici încă nu este rezolvată.

Studii extinse de literatură în domeniul componenților supracritici au făcut și O'Connell [33] și Brandani și Prausnitz [34].

### V.1.1.8. Echilibrul lichid-vapori în condiții critice și supracritice

Starea critică a unui amestec se identifică cu valorile parametrilor de stare la care proprietățile fazei de vapori și a fazei lichide, care coexistă la echilibru, nu mai sunt distincte. Date  $P - V - T$  - compoziție pentru o serie de sisteme binare în vecinătatea punctului critic sunt reprezentate în figurile II.2, și V.1, V.2, V.3, V.4, V.10 și V.11 din acest capitol.

În figura V.10, în sistemul propan-acetonă se constată o variație liniară a temperaturii critice cu compoziția, dar nu același lucru se întâmplă în cazul sistemului etan-heptan, reprezentat în figura V.11. Mai mult, pentru acest din urmă sistem se constată că există temperaturi și presiuni pentru care coexistă două faze peste temperatura critică.

Curbele 3 și 4 din figura V.1 arată cât de extreme pot fi presiunile critice ale unui sistem care conține substanțe diferite.

Fig. V.10. Diagrame critice în sistemul propan-acetonă [35]

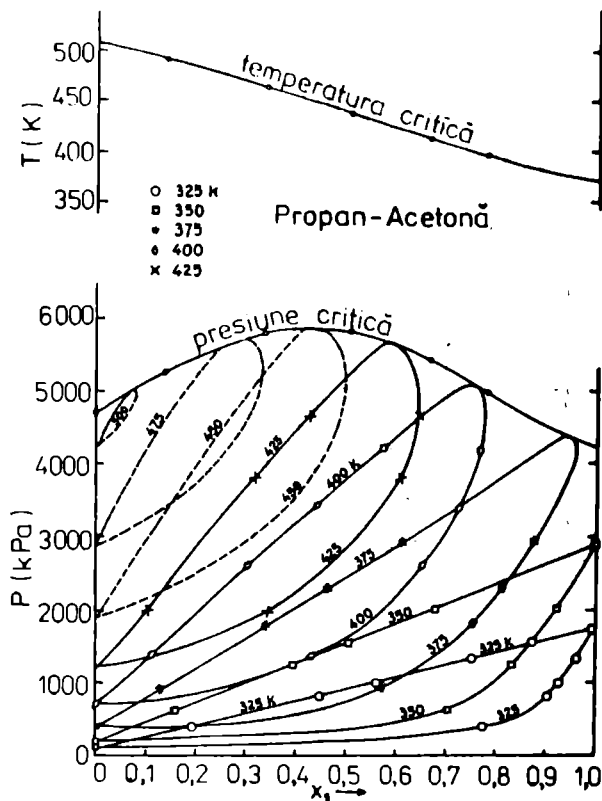
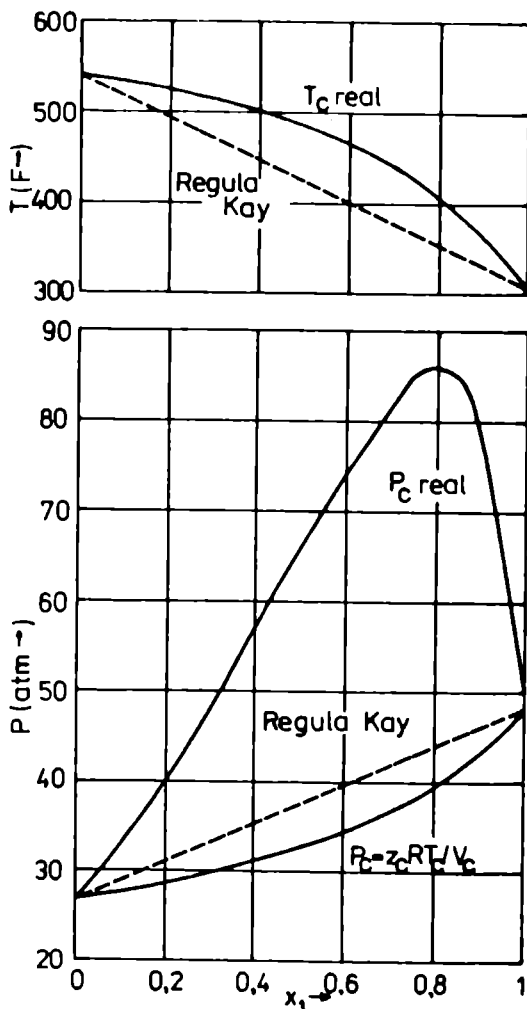


Figura V.2 arată că cu cât sunt mai diferite presiunile critice ale componentelor puri cu atât sunt mai mari presiunile critice de exces ale amestecului. Efectul acesta se observă și în figura V.3 a amestecului ternar. În figura V.11 sunt comparate de asemenea presiunile reale ale unui amestec binar cu cele pseudocritice calculate cu regula Kay.



Fig. V.11. Valori reale și calculate cu regula Kay pentru amestecul etan - *n*-heptan.  $P_c = Z_c RT_c / V_c$ , cu  $T_c$ ,  $V_c$  și  $Z_c$  obținute cu regula Kay [36].



Se definește *condensare retrogradă* comportarea de fază în care lichidul și vaporii coexistă deasupra temperaturii și presiunii critice, deoarece cantitatea de condens a produsului vaporizat se modifică cu presiunea și temperatura în sensuri diferite.

Figura V.12 (a) indică trei posibile poziționări ale proprietăților critice precum și ale temperaturii și presiunii maxime; (b) reprezintă domeniul condensării retrograde a sistemului bioxid de carbon-clorură de metil. Inițial, cantitatea de lichefiat crește cu presiunea dar după 81 atm descreește atingând valoarea la 83,3 atm. Și de obicei apare o zonă de condensare retrogradă, așa cum se vede în diagrama (d).

Cunoașterea fenomenului de condensare retrogradă este extrem de importantă în înțelegerea comportării zăcămintelor petroliere.

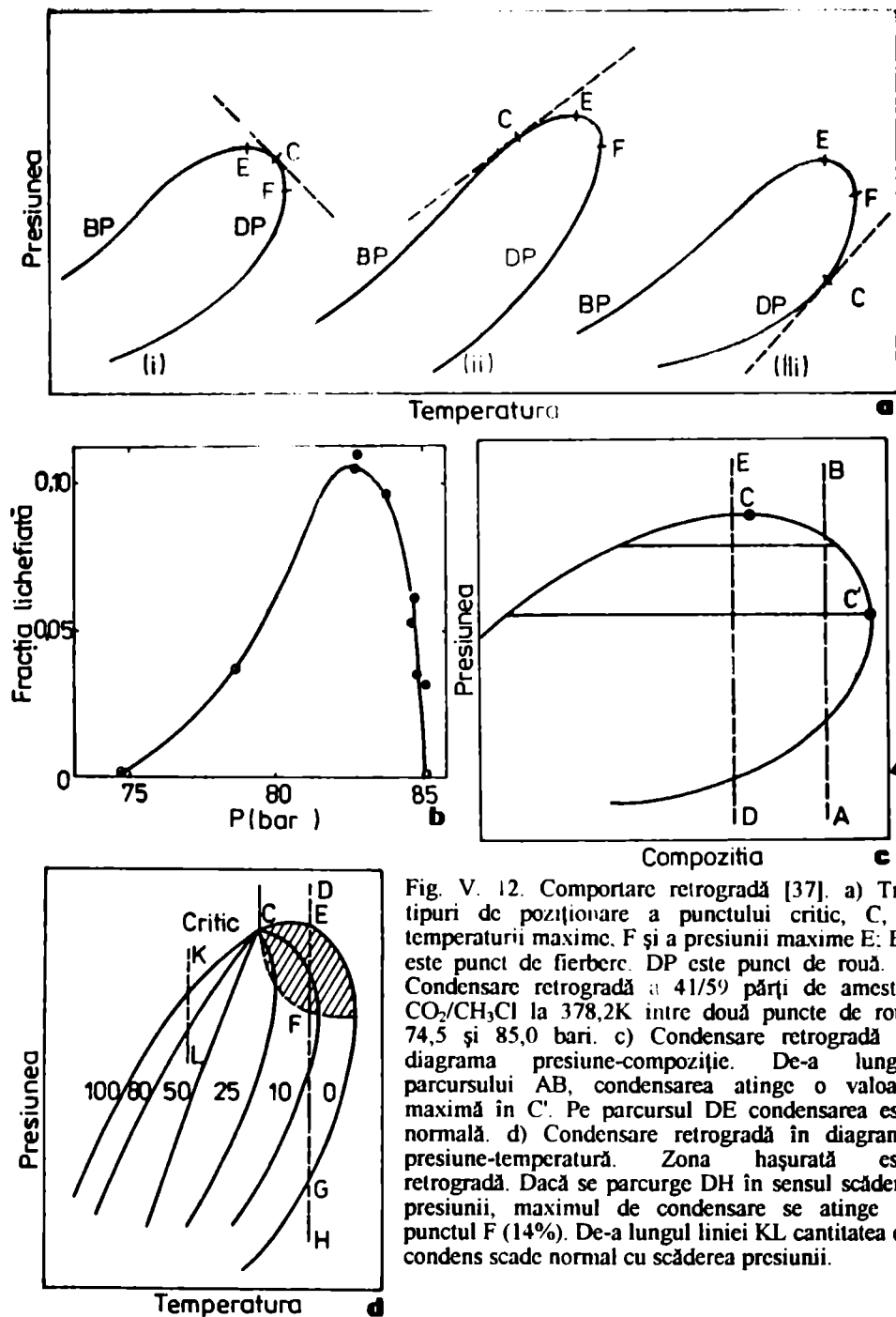


Fig. V. 12. Comportare retrogradă [37]. a) Trei tipuri de poziționare a punctului critic,  $C$ , a temperaturii maxime,  $E$  și a presiunii maxime  $F$ :  $BP$  este punct de fierbere,  $DP$  este punct de rouă. b) Condensare retrogradă a 41/59 părți de amestec  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{Cl}$  la  $378,2\text{K}$  între două puncte de rouă 74,5 și 85,0 bari. c) Condensare retrogradă în diagrama presiune-compoziție. De-a lungul parcurșului  $AB$ , condensarea atinge o valoare maximă în  $C'$ . Pe parcurșul  $DE$  condensarea este normală. d) Condensare retrogradă în diagrama presiune-temperatură. Zona hașurată este retrogradă. Dacă se parcurge  $DH$  în sensul scăderii presiunii, maximum de condensare se atinge în punctul  $F$  (14%). De-a lungul liniei  $KL$  cantitatea de condens scade normal cu scăderea presiunii.

Condițiile matematice de punct critic au fost stabilite inițial de Gibbs, dezvoltate de Prigogine și Defay și generalizate recent de Reid și Beegle [38] pentru sisteme binare. În punctul critic, doi Jacobiani sunt egali cu 0.

$$I_1 = \frac{\partial(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1})}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})} = 0 \quad [\text{V.59}]$$

$$I_2 = \frac{\partial(l_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1})}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})} \quad [\text{V.60}]$$

Potențialele chimice din ecuațiile [V.59] și [V.60] pot fi înlocuite cu fugacitățile parțiale ale componenților.

Pentru sisteme binare, ecuațiile [V.59] și [V.60] se simplifică în:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right) = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right) = 0 \quad [\text{V.61}]$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right) = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_2^3}\right) = 0 \quad [\text{V.62}]$$

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{f}_1}{\partial x_2}\right) = \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{f}_1}{\partial x_2^2}\right) = 0 \quad [\text{V.63}]$$

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{\Phi}_1}{\partial x_2}\right) = \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{\Phi}_1}{\partial x_2^2}\right) = 0 \quad [\text{V.64}]$$

Derivatele fugacităților se pot obține dintr-o ecuație de stare; temperatura și presiunea critică se pot calcula prin rezolvarea simultană a unei perechi din ecuațiile de mai sus pentru o anumită valoare a compoziției,  $x_2$ .

Și pentru că ecuațiile sunt puternic neliniare, este necesară utilizarea unui program pe calculator, chiar dacă sistemul este binar.

Metoda a fost utilizată de Joffe și Zudkevitch [39], care au folosit ecuația de stare Redlich-Kwong în studiul unor binare; de către Sarashina [40] care a asociat o ecuație de stare BWR și de către Huron [41] care a folosit ecuația Soave.

S-au mai obținut date critice pentru amestecuri care conțin 12 componenți de către Peng și Robinson [42], care au utilizat ecuația lor de stare și de către Heidemann și Khalil [43] care au utilizat o ecuație de stare de tip Soave.

În domeniul supracritic, pentru sisteme alcătuite din substanțe care diferă prin formă, volatilitate, polaritate, dimensiune, locul geometric al punctelor

critice nu mai are aspectul unei curbe continue, ca în figura V.12, ci prezintă discontinuități; sistemul se separă în faze și se poate vorbi despre un echilibru de tip gaz-gaz, deși densitățile fazelor supercritice sunt tipice fazei lichide. La presiuni așa de ridicate nu se poate înțelege diferența între faza lichidă și gaz.

Locurile geometrice ale punctelor critice ale unor sisteme binare, care pornesc dintr-un același punct critic,  $B$ , au forme caracteristice în funcție de natura chimică a perechii de substanțe care formează binarul.

În figura V.13 sunt reprezentate astfel de diagrame; câteva din aceste curbe au un maximum de temperatură și presiune între punctele critice  $A$  și  $B$ , altele sunt complet sau parțial divergente. Dacă presiunea este suficient de mare, se poate obține și o convergență a acestor curbe, dar de obicei curbele se termină prin formarea unei faze solide.

În figura V.14 este studiat sistemul  $NH_3-N_2$ , iar în figura V.15 sistemul tetrafluorură de carbon- $n$ -heptan.

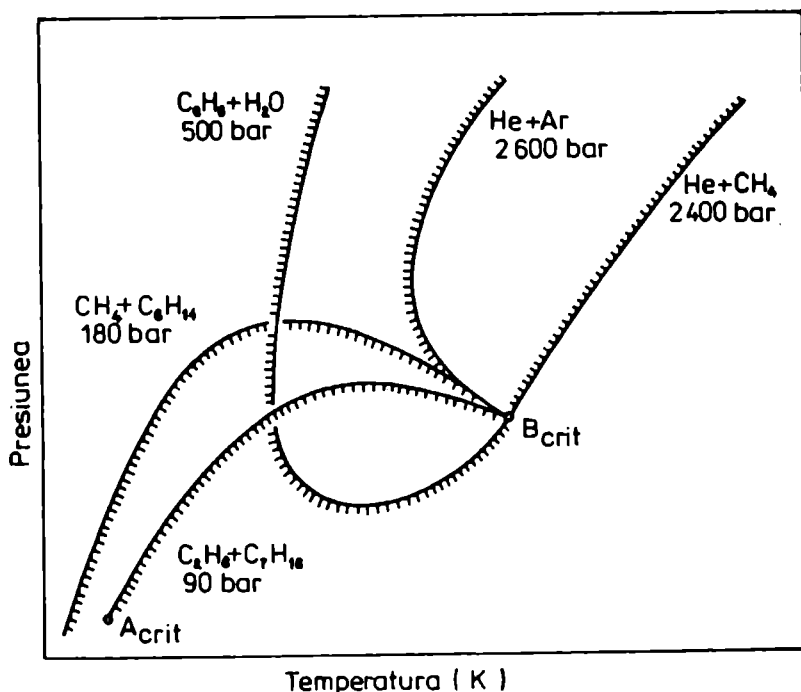


Fig. V.13. Reprezentarea locului geometric al punctelor critice în vecinătatea punctului critic al componentului binarului cu volatilitate mică

Fig. V.14. Miscibilitatea limitată a sistemului  $\text{NH}_3\text{-N}_2$ . La  $100^\circ\text{C}$ , amestecul conține 57%  $\text{NH}_3$  care începe să se separe la 2600 atm, în timp ce la 5000 atm amestecul de concentrație între 18 și 84,5%  $\text{NH}_3$  este alcătuit din două faze.

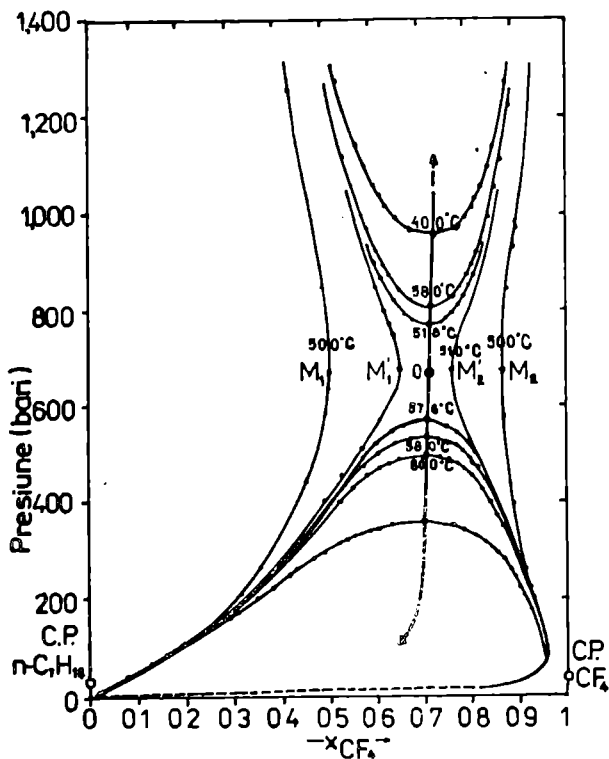
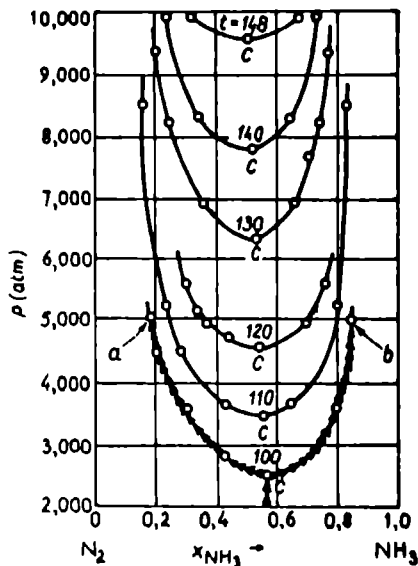


Fig. V.15. Echilibrul de fază supercritic în sistemul  $\text{CF}_4\text{-C}_7\text{H}_{16}$

În figura V.15, regiunile cuprinse între curbele parabolice (a) și perechile de linii marcate cu aceeași temperatură sunt zone bifazice [45]. (b) reprezintă locul geometric al  $P_c$  și  $T_c$  al sistemului binar. Această curbă începe în punctul critic al *n*-heptanului dar după parcurgerea curbei nu se întoarce către punctul critic al tetrafluorurii de carbon.

Separarea supracritică a fazelor este explicată prin miscibilitatea reciprocă limitată a componentilor sistemului, respectiv prin faptul că moleculele care alcătuiesc sistemul diferă foarte mult prin proprietăți fizice, termodinamice, etc.

Așa cum s-a mai menționat, distincția între faza lichidă și faza de gaz este foarte greu de făcut în cazul acestor echilibre. Astfel, amestecul etilenă-nitrometan conține sub curba convexă un amestec de lichid și vapori, în timp ce în partea stângă a porțiunii verticale a curbei, cele două curbe V.16 (a) și (b), se identifică un echilibru de tip gaz-gaz. Problema la care nu s-a găsit un răspuns precis este în ce punct al curbei lichidul (din faza în care el se găsește) devine fază gaz.

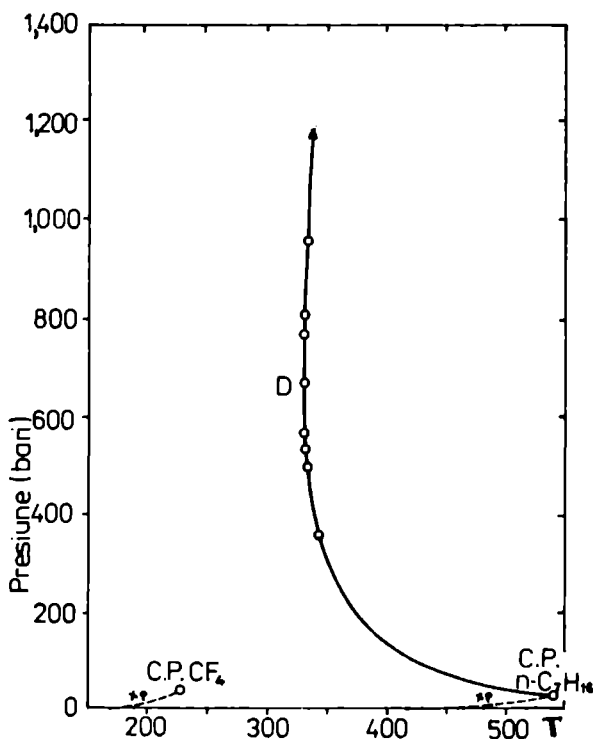


Fig. V.15. Echilibrul de fază supracritic în sistemul  $\text{CF}_4\text{-C}_7\text{H}_{16}$  (continuare)

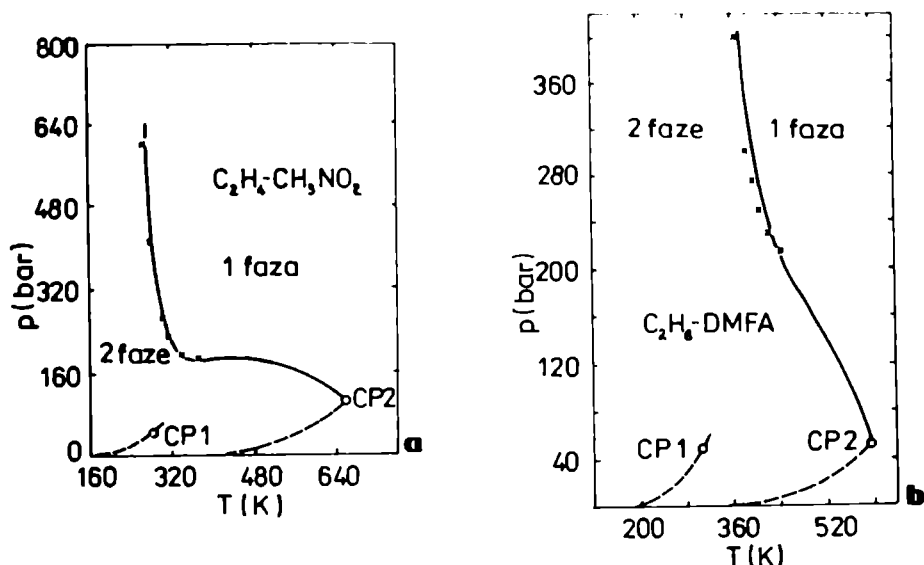


Fig. V.16. Amestecuri binare care prezintă separare de fază deasupra temperaturii critice.  
a) etilenă - nitrometan [46]; b) etan-dimetilformamidă;  
PC1 și PC2 sunt punctele critice ale substanțelor pure

Deși comportarea supercritică pare nefirească, ea a fost prevăzută teoretic de van der Waals, dar de fapt dezvăluirea acestui tip de echilibru supracritic a fost făcută în lucrările lui Krichevskii în anul 1940.

Deiters și Schneider [46] și Stephan și Schaber [47] au folosit ecuația Redlich-Kwong pentru descrierea comportării fazelor supracritice.

Un studiu de literatură al domeniului este făcut de Schneider și de Rowlinson și Swinton [49].

Comportarea fazelor în domeniul supracritic nu prezintă numai interes pur științific ci și interes tehnologic în domenii ca migrarea petrolului și a gazelor naturale în zăcămintele, în separarea cromatografică a substanțelor cu grad scăzut de migrare sau temperatura mică de stabilitate, la desalinizarea apei și pentru procese de separare.

Câteva din aceste probleme sunt dezbătute în lucrările unor simpozioane publicate de Schneider [50] și Paulaitis [51].

Esența acestui proces de separare constă în aceea că presiunea vaporilor, și deci solubilitatea fazelor condensate, trebuie mărite foarte mult prin

creșterea presiunii deasupra celei critice a gazului dar foarte aproape de temperatura sa critică.

După separarea soluției în cele două faze, solventul se recuperează prin micșorarea presiunii sau uneori prin micșorarea temperaturii. Și din cauză că procedeul a fost acceptat în industria alimentară, s-a studiat foarte mult extracția cu  $CO_2$  a produselor naturale sensibile termic.

Domeniul condițiilor termodinamice pentru un astfel de proces, precum și zonele de temperatură și presiune necesare extracției sunt desenate în figura V.17, iar câteva condiții pentru separarea unor produse comerciale sunt date în tabelul V.9.

Tabel V.9. Extracția unor substanțe din produse alimentare cu gaze supracritice

Proba	Extractul	Solventul	Condiții de extracție		Condiții de recuperare
			$P$ (atm)	$T$ (°C)	
Grăsime lână	hidrocarburi ușoare lanolină	propan, propilenă propan, propilenă	100-150	100	50 bar 100°C
			60-110	100-105	1 bar
Petrol	fracții de hidrocarburi	etilenă	40-120	20	40 bar
Cafea boabe	cafeină	$CO_2$ , $N_2O$	120-180	40-80	adsorbție de carbon activ
Tutun	nicotină	$CO_2$ , $N_2O$ , $SF_6$ , aromatice	65-1000	35-100	adsorbție subcritică
Hamei	rășini, $\alpha$ - și $\beta$ -acizi	$CO_2$	70-400	45-50	subcritic
Piper negru	piperină, acizi grași	$CO_2$	<400	40-60	65 bar, 25-60 °C cu $CO_2$
Cuișoare	eugenol	$CO_2$	<400	40-60	"
Scorțișoară	aldehidă cianică	$CO_2$	<400	40-60	"
Vanilie boabe	vanilie	$CO_2$	<400	40-60	"
Cafea prăjită	aromatice, glicerină, acizi grași	$CO_2$	<320	-50	65 bar
Ceai negru fermentat	aromatice	$CO_2$	<300	-50	50-70 bar



Fig. V 17 Domeniul de condiții termodinamice pentru extracția cu  $\text{CO}_2$ .

a) domeniul de operare pentru extracția produselor naturale cu  $\text{CO}_2$ ;

b) presiunea și temperatura în vasul de extracție: A.

însămânțarea solidului în vasul de extracție; B. umplerea cu solvent a vasului; C.

încălzirea la temperatura extracției; D.

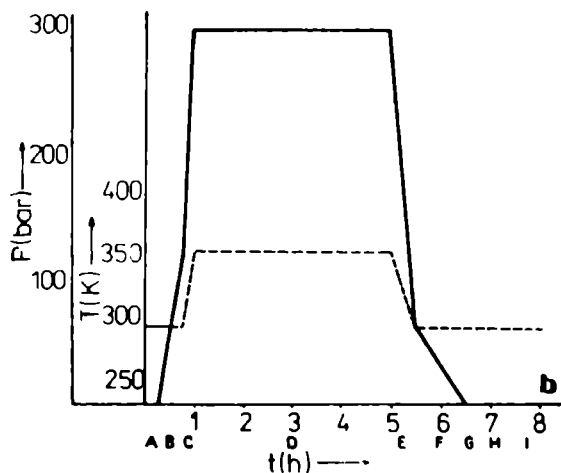
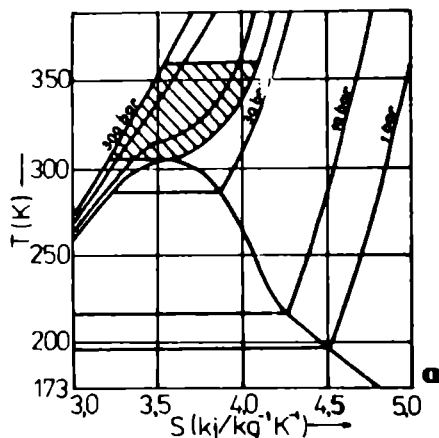
extragerea și separarea extractului; E. scăderea

presiunii tancului; F. absorbirea la presiunea reziduală;

G. ventilarea gazului rezidual;

H. extragerea solidului și a extractului; I. regenerarea

absorbantului.



După cum se vede din tabel, substanțele slab polare ca hidrocarburi, eteri, esteri, se extrag sub 100 bari; cele ce conțin grupe puternic polare  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  sunt greu de extras iar substanțele puternic polare ca zaharuri, aminoacizi nu se pot extrage mai jos de 500 bari.

Avantajul imediat al folosirii solvenților supracritici este recuperarea lor imediată din cauza densității mici și a volatilității mari.

### V.1.1.9. Diagrame de fază lichid-vapori

Din punct de vedere industrial, sistemele binare prezintă rar importanță. Cunoașterea comportării însă a acestor sisteme, din punct de vedere cantitativ, este extrem de importantă deoarece reprezentarea comportării amestecurilor multicomponente se face pe baza datelor obținute pentru binare.

În literatură există puține sisteme ternare sau quaternare studiate experimental, exceptând ternarele lichid-lichid studiate pentru procesul de extracție. Marea majoritate a sistemelor studiate sunt binare [25, 52-55].

Corelarea datelor de echilibru lichid-vapori funcție de fugacități și coeficienții de activitate a fost discutată în capitolele precedente. În cele mai multe cazuri, abaterile fazelor lichide de la idealitate sunt mai mari decât ale fazelor de vapori; deseori la presiuni moderate, abaterile fazei de vapori de la idealitate nici nu se iau în considerare [25, 55]. Termenul  $\gamma_i \Phi_i^{sat}(FP) / \bar{\Phi}_i$ , în care nu se ia în considerare neidealitatea fazei de gaz, se numește *coeficient de activitate efectiv*.

Datele de echilibru lichid-vapori pentru sisteme binare se pot reprezenta în diagrame  $T$ - $x$ ,  $P$ - $x$  sau  $x$ - $y$ .

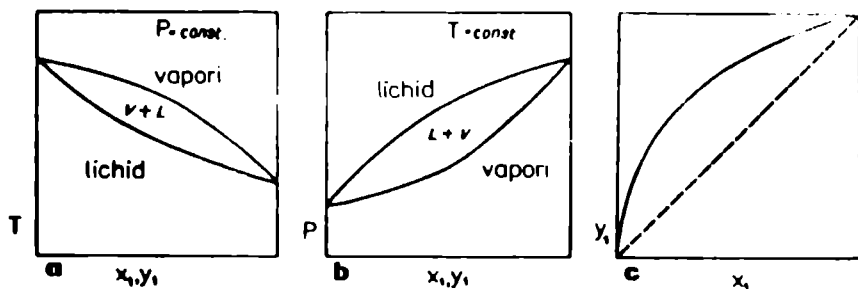
Cea mai utilizată, însă, clasificare a binarelor este:

- A. sisteme fără azeotropi
- B. sisteme cu azeotropi omogeni
- C. sisteme cu faze lichide

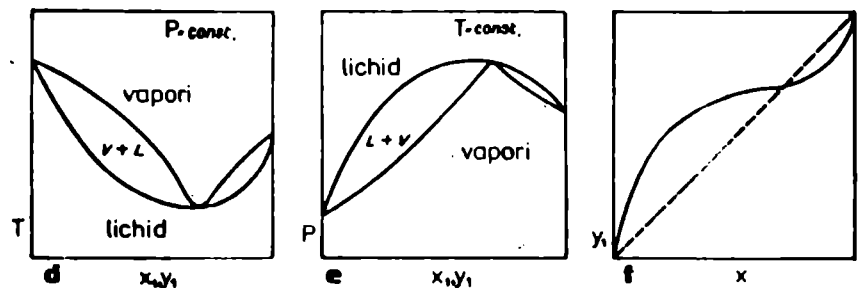
Principalele tipuri de diagrame de fază pentru sisteme binare sunt prezentate în figura V.18.

În această figură, diagramele notate I corespund sistemelor binare pentru care toate compozițiile au punctele de fierbere cuprinse între punctele de fierbere ale componenților puri.

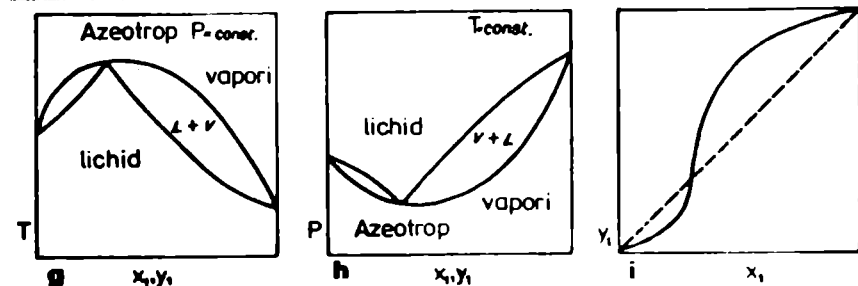
Aceste sisteme respectă legea Raoult.



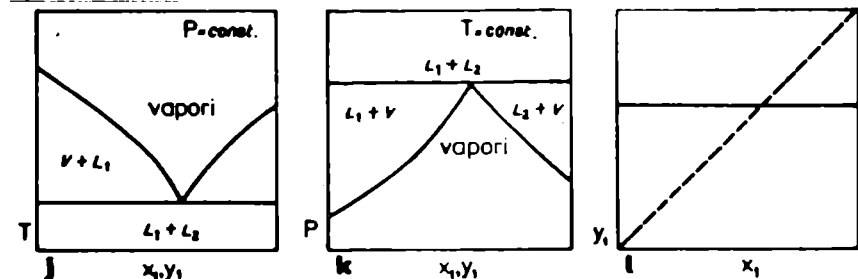
## I. Sisteme cu punct de fierbere mediu cu comportare după legea Raoult



## II. Sisteme cu azeotrop minim

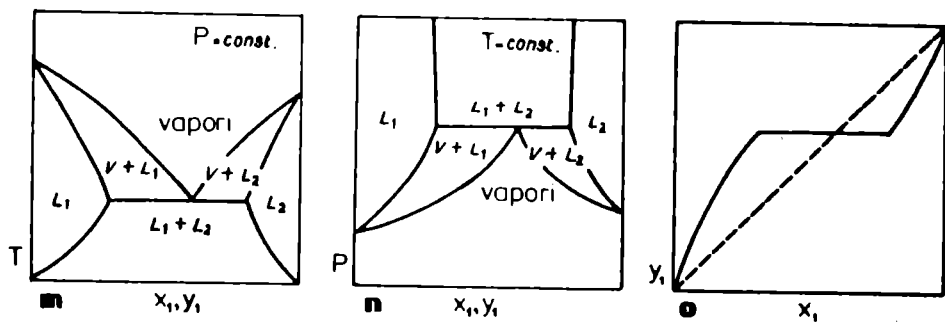


## III. Sisteme cu azeotrop maxim

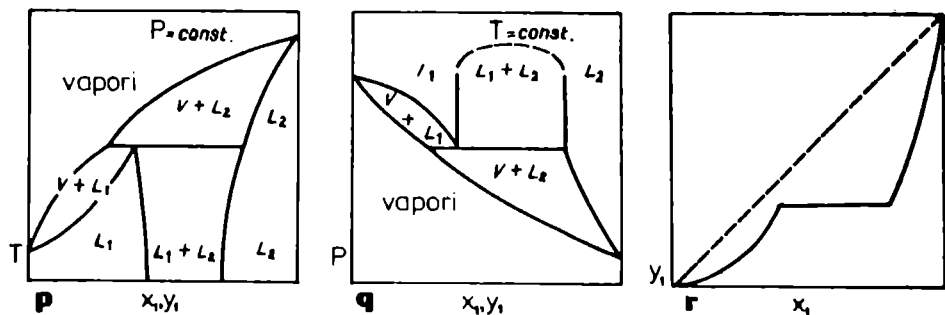


## IV. Sisteme cu faze lichide imiscibile

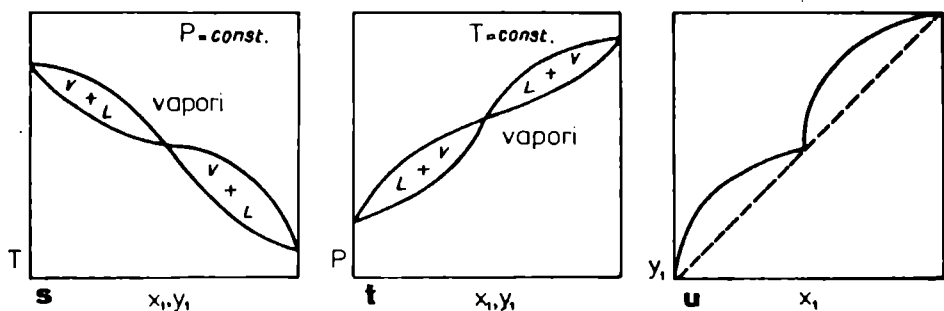
Fig. V. 18. Tipuri de diagrame binare  $T$ - $x$ ,  $P$ - $x$  sau  $x$ - $y$



### V. Sisteme cu faze lichide parțial miscibile



### VI. Sisteme cu lichide imiscibile cu temperaturi între punctele de fierbere ale lichidelor pure



### VII. Sisteme formând compuși intermoleculari cu puncte de fierbere între cele ale componentilor puri

Fig. V.18. Tipuri de diagrame binare  $T$ - $x$ ,  $P$ - $x$  sau  $x$ - $y$  (continuare)

După cum am mai precizat, un sistem azeotrop este acela pentru care compozițiile fazei lichide și vaporilor sunt egale, ori acelea pentru care temperatura de fierbere și compoziția fazei de vaporii sunt constante pe un domeniu de compoziție a fazei lichide. Într-o diagramă  $x$ - $y$  curba sistemului azeotrop intersectează diagonală de 45°C. Tipul II și III de diagrame din figura V.18 reprezintă azeotropi omogeni. Cele mai multe sisteme azeotrope prezintă un minimum azeotrop: cu azeotrope maxime se întâlnesc puține sisteme. Așa cum s-a precizat în capitolul V.1.1.6, există și sisteme cu 2 azeotropi: un maxim și un minim.

Tipurile IV și V de diagrame implică faze lichide parțial miscibile sau nemiscibile, prezentând azeotropi eterogeni.

În cazul mai puțin obișnuit al diagramei de tip VI, coexistă faze lichide nemiscibile la temperaturi intermediare între temperaturile de condensare ale substanțelor pure; compoziția celor două faze lichide rămâne constantă pe un domeniu larg de compoziție a vaporilor.

Dacă într-un sistem se formează compuși intermoleculari care sunt stabili la temperatura de fierbere, se obține o diagramă de fază de tip VII.

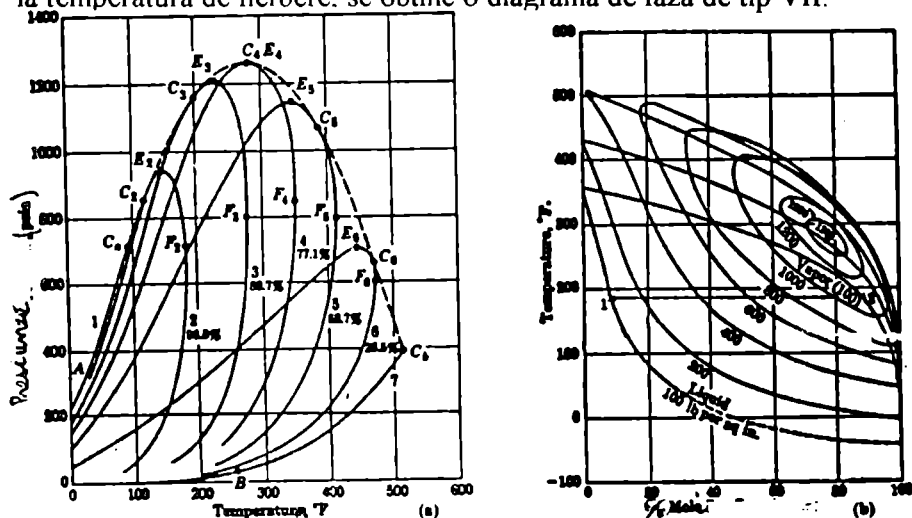


Fig. V.19. Diagrame  $P$ - $T$ - $x$  pentru sistemul etan -  $n$ -heptan. a) Linii  $P$ - $T$  la diverse compoziții;  $C_i$  sunt punctele critice iar  $E_i$  și  $F_i$  sunt maximele de temperatură și presiune la o compoziție dată; b) Diagrame  $T$ - $x$  la diverse presiuni

Forma acestor diagrame este puternic influențată de temperatură și presiune. Figura V.19 pune în evidență acest lucru pentru sistemul etan- $n$ -heptan. Domeniul de coexistență a celor două faze se îngustează pe măsură

ce presiunea se mărește, efectul cel mai pronunțat este asupra compoziției azeotrope. Pentru sistemul apă-etanol, presiunile și compozițiile azeotropilor sunt cele din tabelul V.10.

Azeotropul din acest sistem poate fi spart prin operare la presiuni mici.

Tabel V.10. Presiuni și compozițiile azeotrope pentru binarul apă-etanol

$P$ (mmHg)	94,9	200	760	1500
% $H_2O$	0,5	2,7	4,4	4,87

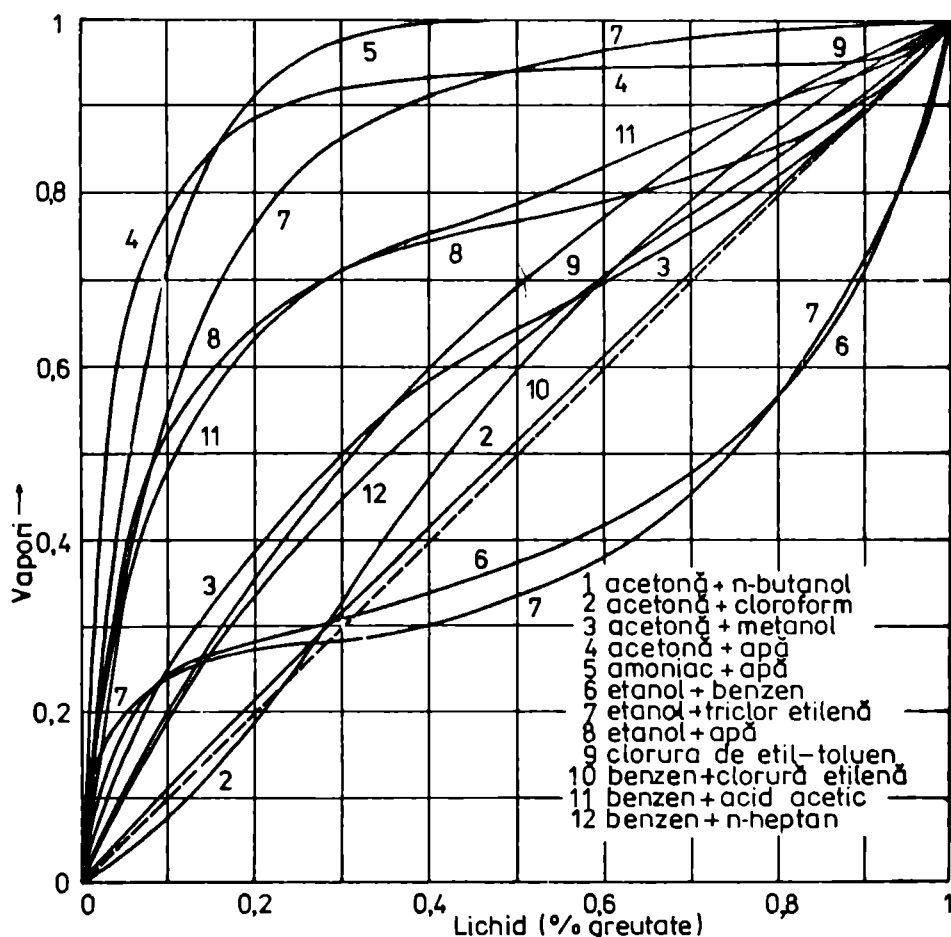


Fig. V.20. Diagrame de fază x-y în sisteme binare

Efecte similare apar în diagrama  $x$ - $y$  a binarului acetat de metil-metanol din figura V.9.

În figura V.20 sunt desenate diagrame de tip  $x$ - $y$  pentru o serie de sisteme studiate de Kirschbaum [56].

Un alt factor care influențează puternic forma diagramelor de echilibru îl reprezintă valorile coeficienților de activitate. Efectul diferenței coeficienților de activitate asupra sistemului este ilustrat în figurile V.21 și V.22.

Pentru desenarea izotermelor  $x$ - $y$  [57] din figura V.21, s-a folosit o ecuație Margules cu un parametru, de forma:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad [\text{V.65}]$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad [\text{V.66}]$$

cu  $A = 3, 2, 1$  sau  $0$ .

Pentru același tip de diagrame  $x$ - $y$ , dar pentru condiții izobare, s-au folosit ecuații de forma:

$$\ln \gamma_1 = \frac{M}{T} x_2^2 \quad [\text{V.67}]$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{M}{T} x_1^2 \quad [\text{V.68}]$$

cu  $M = 1000, 500$  sau  $0$ .

Pentru presiunile de vapori s-au folosit ecuațiile:

$$\ln P_1^0 = 12,5 - 4300/T \quad [\text{V.69}]$$

$$\ln P_2^0 = 12 - 4500/T \quad [\text{V.70}]$$

Presiunea totală s-a calculat cu ecuația:

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 x_2 P_2^0 \quad [\text{V.71}]$$

folosind metoda Newton-Raphson, iar compoziția fazei de vapori cu ecuația:

$$y_1 = 1 / \left( 1 + \gamma_2 x_2 P_2^0 / \gamma_1 x_1 P_1^0 \right) \quad [\text{V.72}]$$

În figura V.22 este studiat efectul parametrilor ecuației Margules asupra formei diagramelor  $x$ - $y$ ,  $P$ - $x$  și  $\gamma$ - $x$ .

Ecuației Margules cu doi parametri se scrie:

$$\ln \gamma_1 = [A + 2(B - A)x_1]x_2^2 \quad [\text{V.73}]$$

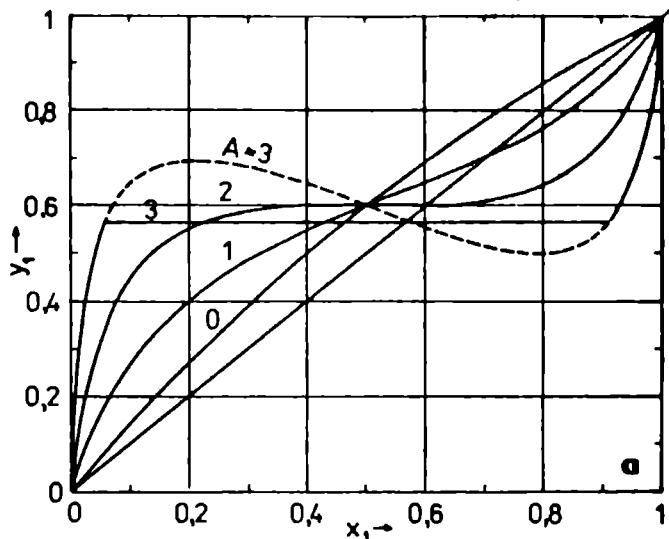
$$\ln \gamma_2 = [B + 2(A - B)x_2]x_1^2 \quad [\text{V.74}]$$

sunt  $A = 1$  iar  $B = 4, 2, -2$  și  $-6$ . Compoziția fazei de vapori s-a calculat cu ecuația

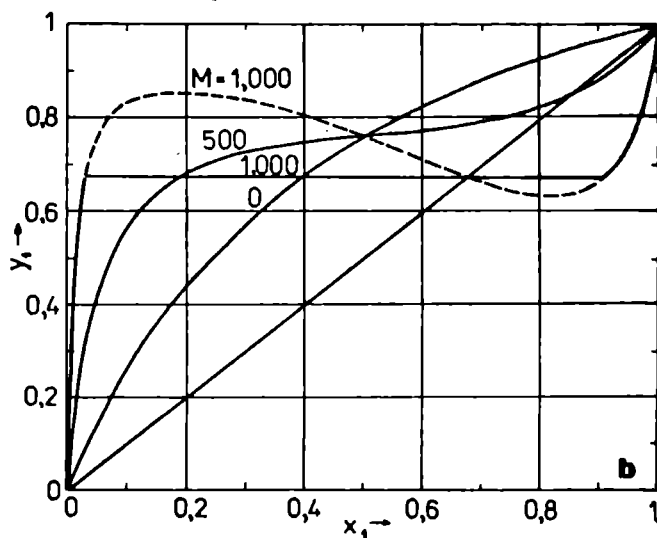
$$y_1 = 1 / \left( 1 + \gamma_2 x_2 P_2^0 / \gamma_1 x_1 P_1^0 \right) \quad [\text{V.75}]$$

în care  $P_1^0 = 3$  și  $P_2^0 = 1$ .

Fig. V.21. Influența coeficientului de activitate asupra formei diagramelor de echilibru.



a) diagrame  $x$ - $y$  la  $T = ct$  (în regiunea punctată se folosește orizontala);



b) diagrame  $x$ - $y$  la  $P = ct$

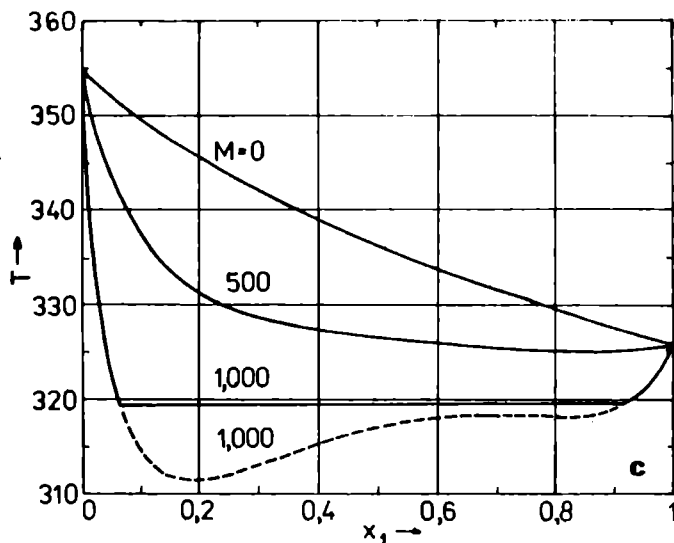
Se observă că dacă parametrii  $A$  și  $B$  au valorile (1, 4) și (1, -6) se formează un sistem cu faze lichide imiscibile; la valoarea (1, -6) sau (1, 2) se poate forma câte un azeotrop omogen.

În diagrama V.22 (b) este reprezentată presiunea totală calculată cu ecuația

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 x_2 P_2^0 \quad [V.76]$$

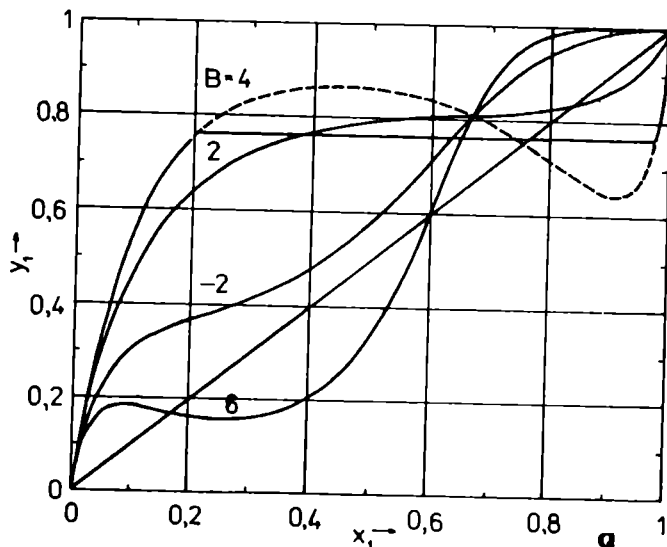


Fig. V. 21 Influența coeficientului de activitate asupra formei diagramelor de echilibru, (continuare)



c) diagrame  $T$ - $x$

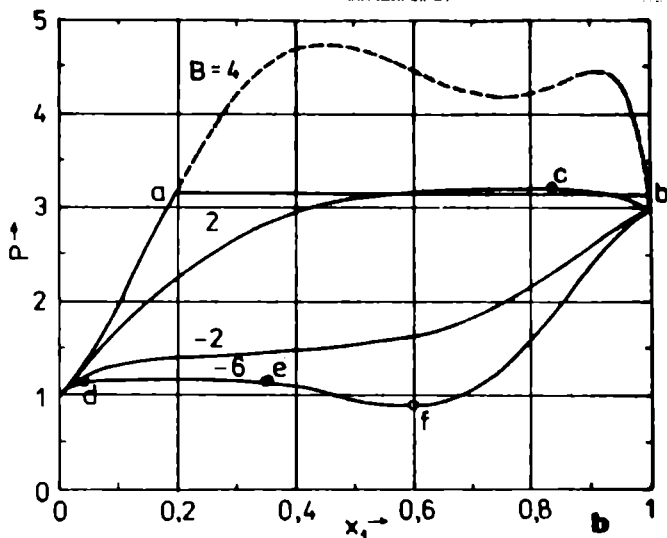
Fig. V.22. Diagrame izoterme lichid-vapori în care coeficienții de activitate sunt reprezentați de ecuația Margules cu doi parametri.



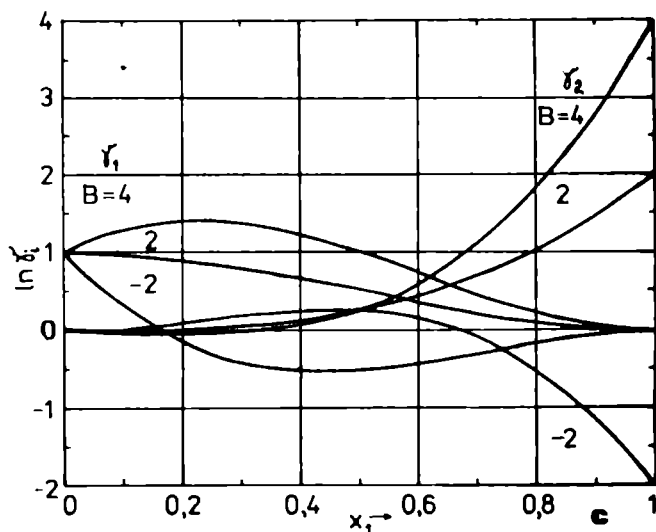
a) diagrame  $x$ - $y$

în funcție de compoziție; zona cu două faze lichide imiscibile este limitată de punctele *a* și *b* și de *d* și *e*. Se poate obține un azeotrop cu maximum în punctul *c* și unul cu minim în punctul *f*.

Fig. V.22. Diagrame izoterme lichid-vapori în care coeficienții de activitate sunt reprezentați de ecuația Margules cu doi parametri (continuare).



b) diagrame  $P$ - $x$



c) diagrame ale coeficienților de activitate

În cele două figuri V.21 și V.22, curbele  $x$ - $y$  calculate pentru sistemele lichide cu probleme de miscibilitate prezintă întotdeauna extreme - un maximum și un minimum; porțiunile de curbe din vecinătatea extremelor corespund la instabilitate. Pentru găsirea curbei reale de echilibru, care este de fapt linia orizontală din zona bifazică este necesar să se facă calcule de echilibru lichid-lichid.

## V. 2. Echilibrul lichid-lichid

### V. 2.1. Miscibilitate și stabilitate termodinamică

În general, lichidele au solubilitate reciprocă limitată cu excepția cazului în care acestea aparțin unei serii omologe. Acest lucru se datorește neidealității lichidelor.

În cazul soluțiilor de solid sau gaz în lichid, diferența între solut și solvent este clară; în cazul soluțiilor de lichide, diferența este arbitrară: se consideră, de obicei, solut - lichidul în cantitate mai mică.

Echilibrul de fază în sisteme lichide cu miscibilitate limitată este guvernat de aceleași legi ca și echilibrul de fază lichid-vapori; condiția de echilibru înseamnă valoarea minimă a energiei libere Gibbs. Dar există și diferențe: efectul temperaturii este mult mai important decât în echilibrul lichid-vapori, în timp ce efectul presiunii este diminuat; în schimb, echilibrul lichid-lichid este mai ușor de abordat experimental. Deci variabilele cele mai importante în acest echilibru sunt temperatura și compoziția. Exemple de diagrame de fază care conțin lichide nemiscibile sunt prezentate în figura V.18: IV, V, VI.

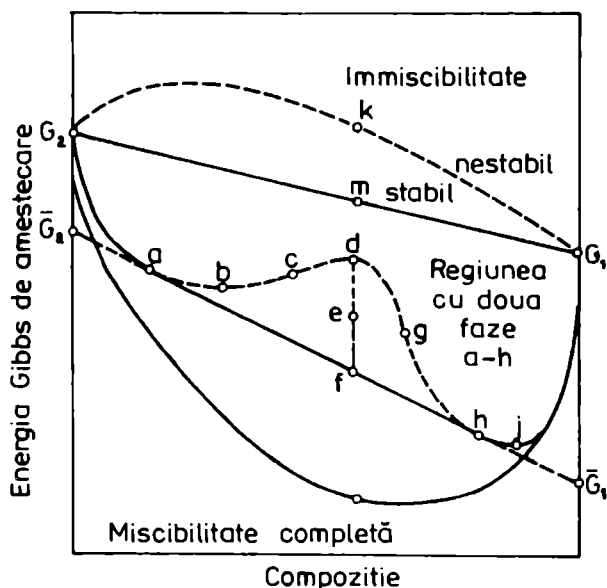


Fig. V.23. Energia Gibbs funcție de compoziție

O analiză a 1000 de binare din Colecția DECHEMA [58] arată că 41% din acestea prezintă temperatură critică superioară. Puținele sisteme în care s-au găsit temperaturi critice inferioare prezintă asociații moleculare puternice și interacții ale dipolilor care s-a constatat că devin cu atât mai puternice cu cât temperatura este mai scăzută

Orice stare de echilibru este caracterizată deci de minimul energiei libere Gibbs la  $T$ ,  $P$  și compoziție determinate ca în figura V.23.

În această figură, punctul  $f$  este un punct de echilibru, în timp ce  $d$  este punctul cel mai puțin stabil.

Curba  $G_2KG_1$  reprezintă toate stările instabile ale sistemului binar de lichide nemiscibile ale cărui stări de echilibru sunt situate pe linia  $G_2mG_1$ . Curba  $G_2mG_1$  reprezintă stările de echilibru ale sistemului cu miscibilitate completă, în timp ce curba  $G_2mG_1$  reprezintă energia Gibbs înainte ca substanțele lichide care alcătuiesc sistemul să se dizolve una în cealaltă.

Porțiunea de curbă  $adh$  reprezintă toate stările instabile ale căror stări de echilibru sunt poziționate pe linia  $afh$ . Curba  $adh$  are o convexitate și două concavități numite extreme locale.

Condiția matematică de extrem este:

$$\partial G / \partial x = 0 \quad [V.77]$$

care împreună cu ecuația [V.78] stabilește condiția de convexitate:

$$\partial^2 G / \partial x^2 < 0 \quad [V.78]$$

Dacă există valori ale compoziției care satisfac aceste două condiții, pot apărea imiscibilități. Punctul în care

$$\partial^2 G / \partial x^2 = 0 \quad [V.79]$$

este un punct de inflexiune, adică punctele  $c$  și  $g$  din figură.

Zonele  $ac$  și  $gh$ , care se termină în punctele de inflexiune, caracterizează stările metastabile ale sistemului. Zona  $cdg$  este zona instabilității. Extremele locale situate în punctele  $b$ ,  $d$  și  $j$  se pot găsi rezolvând ecuația [V.77]. Locul geometric al acestor puncte se numește spinodă.

Pentru aprecierea compozițiilor celor două faze lichide în echilibru se reprezintă energia Gibbs de amestecare  $G_{sistem} - \sum x_i G_i$  funcție de compoziție și se găsesc punctele de dublă tangentă din reprezentare.

După cum se observă din figură, intersecția dublei tangente  $afh$  cu ordonatele reprezintă mărimile molare parțiale  $\bar{G}_1$  și  $\bar{G}_2$ . Acestea sunt legate de energia Gibbs a sistemului printr-o ecuație Gibbs:

Fig. V.24. Energia liberă Gibbs de amestecare și potențiale chimice în sisteme cu miscibilitate limitată

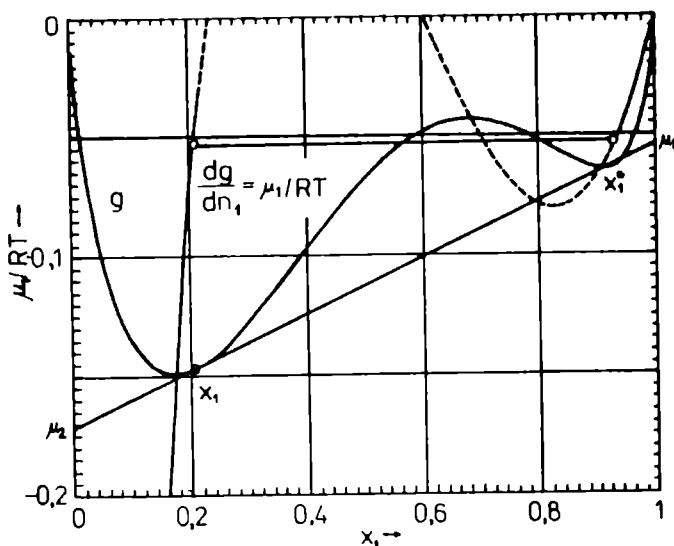
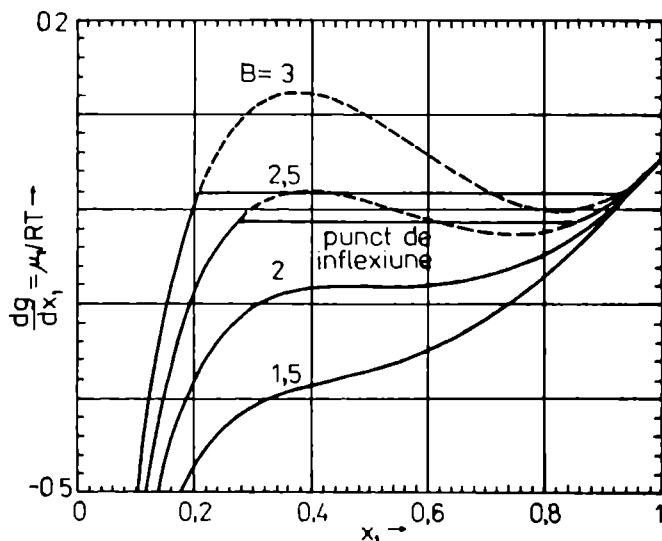


Fig. V.25. Reprezentarea potențialelor chimice cu ecuația Margules pentru care  $A = 2$  iar  $B = 1,5; 2; 2,5$  și  $3$ .



$$G = \sum x_i \bar{G}_i = G^E + G^{id} = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i = RT \sum x_i \ln a_i = RT \sum x_i \ln (\bar{f}_i / f_i^0) \quad [V.80]$$

Dacă variația acestei funcții se egalează cu zero, ceea ce înseamnă stare de echilibru, cele două puncte ale dublei tangente au aceeași energie liberă parțială molară Gibbs, aceleași fugacități parțiale și prin urmare sunt în

echilibru una cu cealaltă. Toate compozițiile între  $x_a$  și  $x_b$  au aceleași fugacități parțiale și diferă numai prin proporția celor două faze.

O altă posibilitate de studiere a procesului de separare a fazelor lichide este investigarea variației potențialelor chimice cu compoziția ca în figurile V.24 și V.25. Între compozițiile de echilibru ale celor două faze lichide  $x_1$  și  $x_1^*$  din figura V.24, potențialul chimic este constant și egal cu valoarea la care  $\mu_1$  intersectează ordonata  $x_1 = 1$  (este reprezentat prin orizontala  $\mu_1 = c_1$ ).

Dacă domeniul de imiscibilitate se micșorează din cauza acțiunii unor parametri fizici sau chimici, ca de exemplu temperatura, orizontalele degenerază într-un punct situat pe curba 2 din figura V.25. Acest punct poate fi privit ca punctul de inițializare a separării în două faze lichide; este numit punct critic de dizolvare. Este un punct de inflexiune caracterizat de următoarea ecuație:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2} = 0 \quad [\text{V.81}]$$

Cum  $\mu_1 = G + (1 - x_1) \frac{\partial G}{\partial x_1}$  urmează că pentru condiția de separare a

fazelor se obține:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3} = 0 \quad [\text{V.82}]$$

$$\text{sau } \frac{\partial^2 G^M}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^3 G^M}{\partial x_1^3} = 0 \quad [\text{V.83}]$$

Aceste condiții pot fi folosite, de asemenea, pentru găsirea domeniului parametrilor ecuației de corelare a coeficienților de activitate, pentru care amestecurile binare sunt complet miscibile.

Relațiile sugerează că solubilitățile reciproce a două lichide pot fi găsite prin reprezentarea energiei Gibbs,  $G$ , sau a energiei de amestecare  $G^M = G_{\text{system}} - \sum x_i G_i$ , funcție de compoziție și găsirea punctelor de dublă tangentă. Acest procedeu se aplică numai pentru sisteme binare. Dacă se notează parametrii celei de a două faze cu un asterisc, atunci condiția de echilibru a celor două faze lichide este:

$$\bar{f}_i = f_i^* \quad [\text{V.84}]$$

care se înlocuiește cu:

$$\gamma_1 x_1 f_1^0 = \gamma_1^* x_1^* f_1^0 \quad [\text{V.85}]$$

din care se obține:

$$\gamma_1 x_1 = \gamma_1^* x_1^* \quad [\text{V.86}]$$

$$\gamma_2 (1 - x_1) = \gamma_2^* (1 - x_1^*) \quad [\text{V.87}]$$

Dacă se cunosc relațiile între coeficienții de activitate și compoziții se pot rezolva aceste două ecuații pentru găsirea compozițiilor de echilibru. Energia liberă Gibbs,  $G$ , a amestecului poate fi și ea exprimată în funcție de diversele ecuații de corelare a coeficienților de activitate. Dacă, spre exemplu, se folosește o ecuație simetrică de tip van Laar

$$G^E/RT = Ax_1x_2 \quad [\text{V.88}]$$

din care se poate obține:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad [\text{V.89}]$$

$$\ln \gamma_1^* = Ax_2^{*2} \quad [\text{V.90}]$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad [\text{V.91}]$$

$$\ln \gamma_2^* = Ax_1^{*2} \quad [\text{V.92}]$$

Inițial se stabilește condiția de convexitate. Dacă se notează cu:

$$G^M = (G - \sum x_i G_i)/RT = G^E/RT + \sum x_i \ln \gamma_i \quad [\text{V.93}]$$

atunci:

$$\frac{\partial G^M}{\partial x_1} = A(1 - 2x_1) + \ln \frac{x_1}{1 - x_1} \quad [\text{V.94}]$$

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_1^2} = -2A + \frac{1}{x_1(1 - x_1)} < 0 \quad [\text{V.95}]$$

Inegalitatea [V.95] este satisfăcută pentru toate valorile lui  $x_1$  când  $A \geq 2$ .

În figura V.26 sunt poziționate zonele cu o fază sau două faze în funcție de valorile parametrului  $A$ .

În figura V.27 energia de amestecare,  $G^M$ , prezintă duble tangente începând cu valoarea  $A \geq 2$ . Pentru că aceste curbe sunt simetrice, punctele de dublă tangență coincid cu minimele locale și pot fi găsite prin rezolvarea ecuației

$$A(1 - 2x_1) + \ln[x_1/(1 - x_1)] = 0 \quad [\text{V.96}]$$

În cazul general, curbele nu sunt neapărat simetrice și punctele de tangență se găsesc prin rezolvarea sistemului de ecuații

$$\frac{G^M G^{M*}}{x_1 - x_1^*} = \frac{\partial G^M}{\partial x_1} = \frac{\partial G^{M*}}{\partial x_1^*} \quad [\text{V.97}]$$

Fig. V.26. Limite de miscibilitate în binare reprezentate de ecuația simetrică  $G^E/RT = Ax_1x_2$

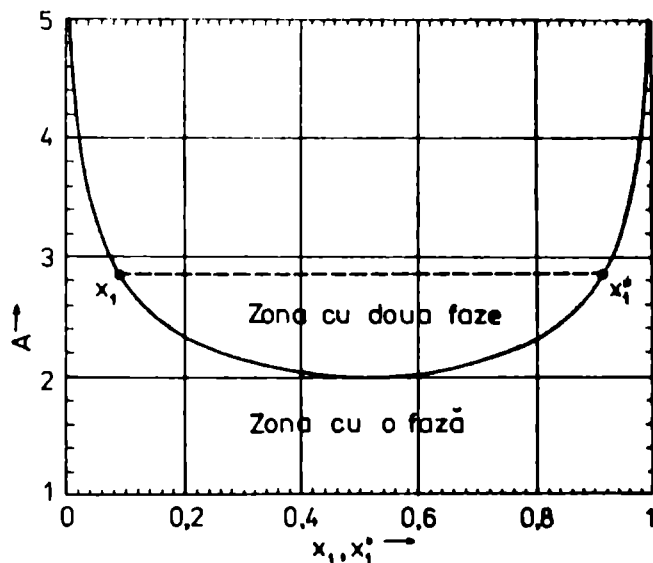
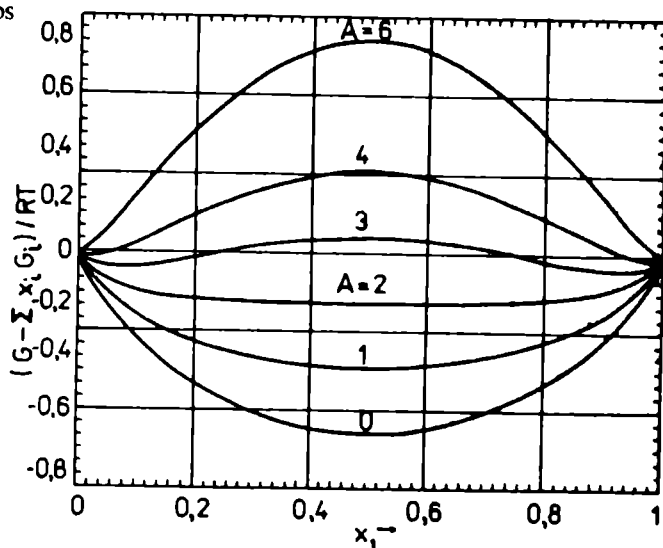


Fig. V.27. Energia Gibbs de amestecare pentru binare în care  $G^E/RT = Ax_1x_2$





## V.2.2. Echilibrul lichid-lichid în sisteme binare

### V.2.2.1. Condiții de stabilire a convexității

Condiția matematică de convexitate este exprimată de ecuația [V.95]. Ecuația impune ca termenii derivatei de ordinul doi a lui  $G^M$  să fie negativi.

În tabelul V.11 sunt prezentate derivate de ordinul doi ale lui  $G^M$  pentru diversele corelații ale lui  $G^E$  cu compoziția. Din tabel se constată că toate ecuațiile, exceptând Wilson, conțin termenii negativi și pozitivi, satisfăcând inegalitatea [V.95].

Tabel V.11. Derivatele de ordinul doi ale lui  $G^M$  în funcție de diversele ecuații ale lui  $G^E$ .

$G^E/RT$	$\partial^2 G^M / \partial x_1^2$
Simetrică	$-2A + 1/x_1 x_2$
Margules	$2(-2 + 3x_1)A + 2(1 - 3x_1)B + 1/x_1 x_2$
van Laar	$\frac{-2A^2 B^2}{(Ax_1 + Bx_2)^3} + 1/x_1 x_2$
Wilson	$\frac{1}{x_1} \left[ \frac{1}{\frac{x_1}{\Lambda_{12}} + x_2} \right]^2 + \frac{1}{x_2} \left[ \frac{1}{x_1 + \frac{x_2}{\Lambda_{21}}} \right]^2 + 1/x_1 x_2$
T-K-Wilson	$\frac{1}{x_1} \left\{ \left[ \frac{1}{\frac{x_1}{\Lambda_{12}} + x_2} \right]^2 - \left[ \frac{1}{\frac{I'_{21} x_1}{I'_1} + x_2} \right]^2 \right\} + \frac{1}{x_2} \left\{ \left[ \frac{1}{x_1 + \frac{x_2}{\Lambda_{21}}} \right]^2 - \left[ \frac{1}{x_1 + \frac{I'_1 x_2}{I'_2}} \right]^2 \right\} + \frac{1}{x_1 x_2}$
NRTL	$-2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right] - (1 - 2x_1) \left[ \frac{\tau_{21} G_{21} (1 - G_{21})}{(x_1 + G_{21} x_2)^2} + \frac{\tau_{12} G_{12} (1 + G_{12})}{(G_{12} x_1 + x_2)^2} \right] + 2x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21} (1 - G_{21})^2}{(x_1 + G_{21} x_2)^3} + \frac{\tau_{21} G_{12} (1 + G_{12})^2}{(G_{12} x_1 + x_2)^3} \right] + \frac{1}{x_1 x_2}$

Dacă în derivata de ordinul doi din tabel se înlocuiește, pentru ecuația Margules,  $x_1 = 0,5$  se obține o corelație între parametrii ecuației de forma:

$$-(A + B) + 4 < 0 \quad [V.98]$$

care conduce la o corelație între parametrii  $A$  și  $B$  pentru sistemul cu două faze lichid:

$$(A + B) > 4 \quad [V.99]$$

Diversele corelații ale coeficienților de activitate prezic echilibrele lichid-lichid în mod diferit.

### V.2.2.2. Determinarea parametrilor ecuațiilor de corelare ale coeficienților de activitate

Majoritatea corelațiilor pentru coeficienți de activitate sunt exprimate în forma logaritmică. Din acest motiv, ecuațiile [V.86] și [V.87] se utilizează în forma:

$$p = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_1^* - \ln(x_1^*/x_1) = 0 \quad [V.100]$$

$$q = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2^* - \ln[(1 - x_1^*)/(1 - x_1)] = 0 \quad [V.101]$$

În aceste ecuații, coeficienții de activitate se înlocuiesc prin ecuațiile lor de corelare exprimate funcție de compoziție. De aceea, ecuațiile pot fi rezolvate pentru calcularea compozițiilor de echilibru. Sau invers, dacă se cunosc compozițiile de echilibru, ecuațiile se folosesc pentru calcularea parametrilor din ecuațiile de corelare.

Spre exemplu, dacă se utilizează ecuația Margules pentru corelarea coeficienților de activitate cu compoziția, ecuațiile [V.100] și [V.101] se scriu:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_1/\gamma_1^*) &= [A + 2(B - A)x_1]x_2^2 - [A + 2(B - A)x_1^*]x_2^{*2} = \\ &= A \left[ x_2^2 \left( 1 + 2 \left( \frac{B}{A} - 1 \right) x_1 \right) - x_2^{*2} \left( 1 + 2 \left( \frac{B}{A} - 1 \right) x_1^* \right) \right] \end{aligned} \quad [V.102]$$

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_2/\gamma_2^*) &= [B + 2(A - B)x_2]x_1^2 - [B + 2(A - B)x_2^*]x_1^{*2} = \\ &= B \left[ x_1^2 \left( 1 + 2 \left( \frac{A}{B} - 1 \right) x_2 \right) - x_1^{*2} \left( 1 + 2 \left( \frac{A}{B} - 1 \right) x_2^* \right) \right] \end{aligned} \quad [V.103]$$

Dacă se calculează raportul acestor ecuații, se obține:

$$\frac{A}{B} = \frac{2\alpha_2 \ln(x_2^* \cdot x_2) + \beta_1 \ln(x_1^* \cdot x_1)}{2\alpha_1 \ln(x_1^* \cdot x_1) + \beta_2 \ln(x_2^* \cdot x_2)} \quad [\text{V.104}]$$

în care

$$\alpha_i = x_i^2 - x_i^{*2} - x_i^3 + x_i^{*3} \quad [\text{V.105}]$$

$$\beta_i = x_i^2 - x_i^{*2} - 2x_i^3 + 2x_i^{*3} \quad [\text{V.106}]$$

Dacă se calculează o valoare a lui  $A/B$  și se înlocuiește în [V.102] și [V.103], se obțin apoi  $A$  și  $B$ .

### V.2.2.3. Calcularea compozițiilor fazelor în echilibru

În cazul în care se cunosc parametrii ecuațiilor de corelare ai coeficienților de activitate, compozițiile de echilibru se calculează din ecuațiile [V.100] și [V.101]. Există mai multe metode.

A. Pentru că cele două ecuații sunt neliniare, se folosește un procedeu numeric bazat pe metoda Newton-Raphson. Pentru aceasta se pornește cu valori de încercare pentru funcțiile  $p$  și  $q$  și pentru cele patru derivate parțiale exprimate în raport cu compoziția și se află aceste valori de încercare, după care se introduc corecțiile  $h$  și  $k$  ale căror valori se găsesc prin rezolvarea sistemului ecuațiilor liniare:

$$hp_x + kp_{x^*} + p = 0 \quad [\text{V.107}]$$

$$hq_x + kq_{x^*} + q = 0 \quad [\text{V.108}]$$

În acest fel, compozițiile pentru o nouă încercare vor deveni  $(x_1 + h, x_1^* + h)$ . Derivatele funcțiilor  $p$  și  $q$  sunt:

$$p_x = \frac{\partial p}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + \frac{1}{x_1} \quad [\text{V.109}]$$

$$p_{x^*} = \frac{\partial p}{\partial x_1^*} = -\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_1^*} - \frac{1}{x_1^*} \quad [\text{V.110}]$$

$$q_x = \frac{\partial q}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} - \frac{1}{1-x_1} \quad [\text{V.111}]$$

$$q_{x^*} = \frac{\partial q}{\partial x_1^*} = -\frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x_1^*} + \frac{1}{1-x_1^*} \quad [\text{V.112}]$$

în care derivatele coeficienților de activitate, dacă aceștia sunt corelați cu o ecuație de tip Margules, sunt.

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = 2x_2[(B-A)(1-3x_1) - A] \quad [\text{V.113}]$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = 2x_1[(B-A)(1-3x_2) + A] \quad [\text{V.114}]$$

B. O a doua metodă de calculare a compozițiilor este metoda diagramelor. În această metodă, în loc să se folosească parametrii ecuațiilor de corelare a coeficienților de activitate, se folosește reprezentarea coeficienților de activitate la diluție infinită, de care acești parametri sunt legați, funcție de compoziție. Astfel, o pereche de valori  $(\ln \gamma_1^\infty, \ln \gamma_2^\infty)$  determină o pereche de valori ale compoziției  $(x_1, x_1^*)$ .

Compozițiile astfel calculate diferă de la ecuație la ecuație. Aceste diferențe sunt evidente în tabelul V.12. Din acest motiv, metoda este considerată grosieră. Tabelul relevă incompetența ecuației Wilson de a reprezenta sistemele lichid-lichid.

Tabel V.12. Limite de miscibilitate din ecuații ale căror parametri sunt obținuți din coeficienți de activitate la diluție infinită

(x <sub>1</sub> , x <sub>1</sub> <sup>*</sup> )	(0,05; 0,90)		(0,05; 0,70)		(0,05; 0,50)		(0,5; 0,5)	
	ln γ <sub>1</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>2</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>1</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>2</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>1</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>2</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>1</sub> <sup>∞</sup>	ln γ <sub>2</sub> <sup>∞</sup>
Margules	3,29	2,67	3,16	1,20	2,63	-0,11	2	2
van Laar	3,30	2,69	3,33	1,75	3,31	1,26	2	2
TKW, 2	4,39	3,42	4,81	2,60	5,30	2,31	2,71	2,63
TKW, 3	4,10	3,09	4,78	2,55	5,43	2,42	2,72	2,48
TKW, 4	4,25	3,20	5,52	2,93	6,69	2,91	3,41	2,87
NRTL (0,2)	3,35	2,75	3,56	1,76	3,23	1,09	2,05	2,05
NRTL (-1)	3,61	3,17	3,33	2,39	3,39	1,45	2,84	2,85

C. Metoda dublei tangente. După cum s-a arătat în acest capitol, compozițiile de echilibru  $(x_1, x_1^*)$  sunt puncte de dublă tangentă în reprezentarea  $G^M = G^M(x_1)$ . Metoda este considerată destul de precisă.

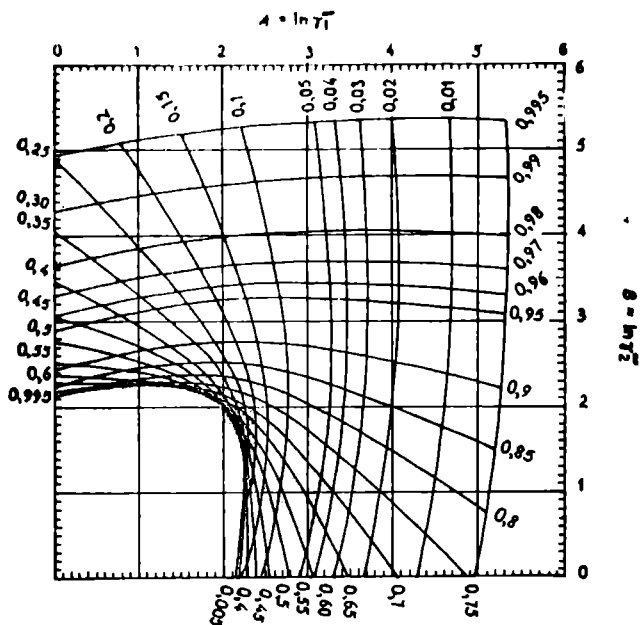


Fig. V.28. Limite de miscibilitate calculate pe baza ecuației Margules

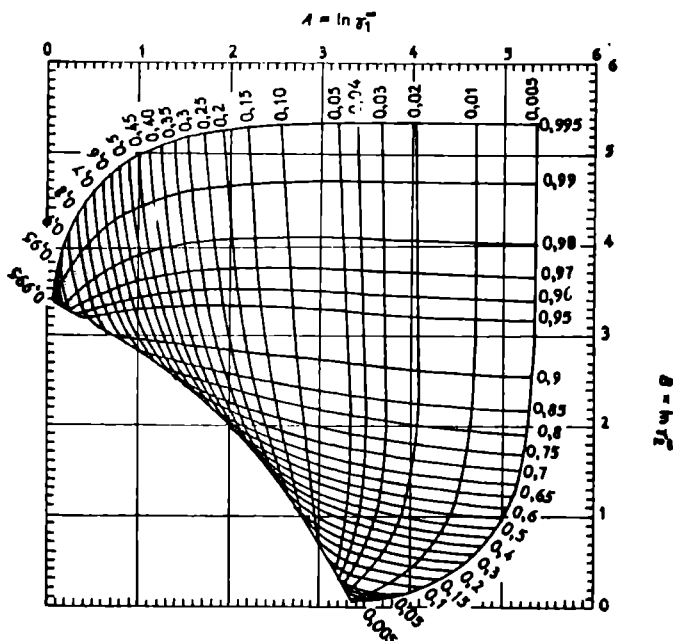


Fig. V.29. Limite de miscibilitate obținute prin folosirea ecuațiilor van Laar și Scatchard-Hildebrand

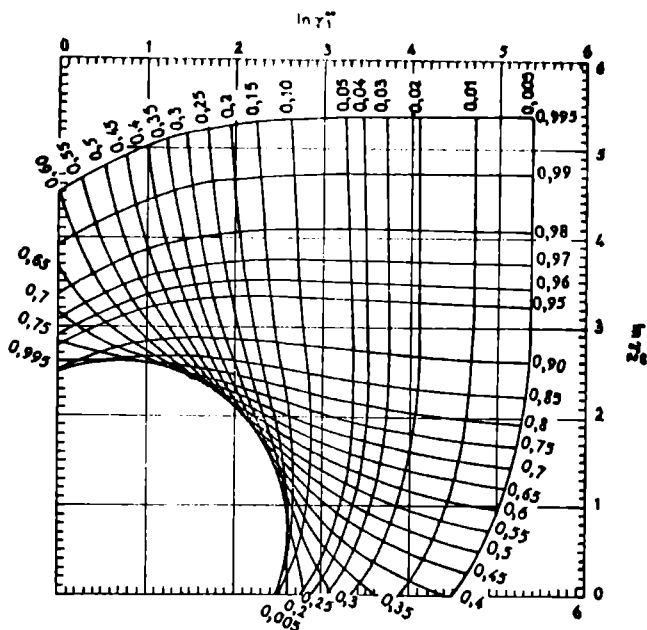


Fig. V.30. Limite de miscibilitate obținute cu ecuația NRTL ( $\alpha_{12} = 0,2$ )

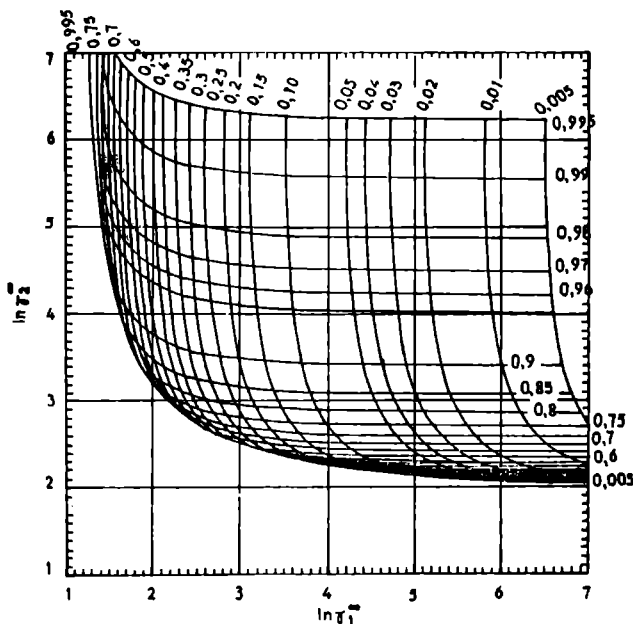


Fig. V.31. Limite de miscibilitate obținute cu ecuația T-K-Wilson cu  $V_1/V_2 = 2$

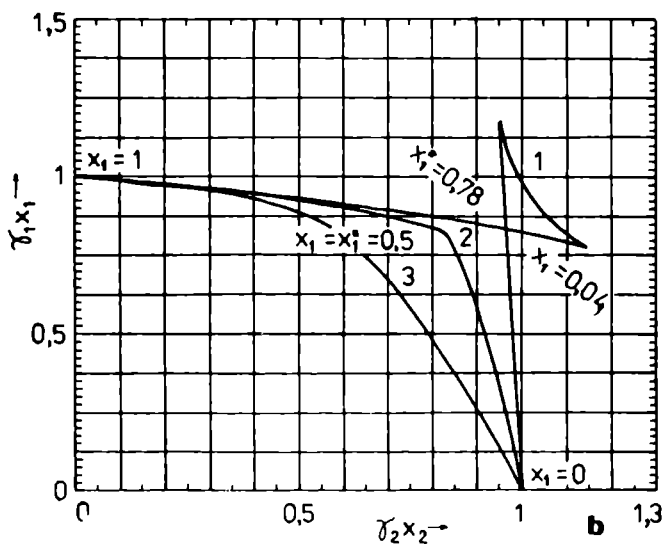
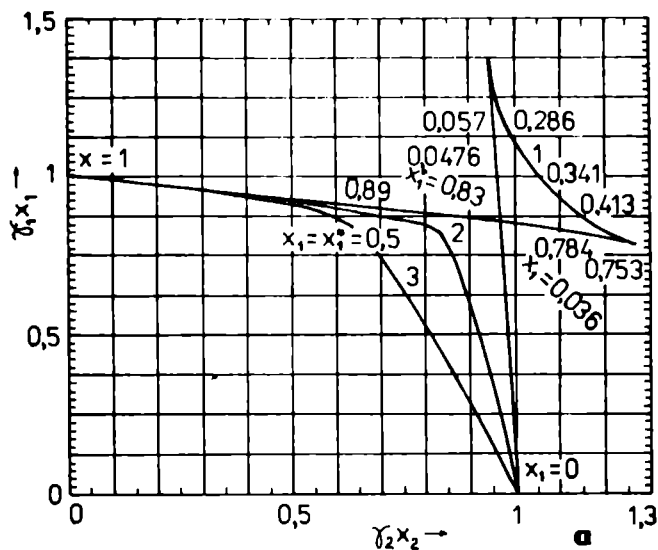


Fig. V.32. Metoda nodului în care coeficienții de activitate sunt corelați de ecuația Margules

D. Metoda reprezentării rectangulare. În această metodă, se reprezintă separat  $\gamma_1 x_1$  și  $\gamma_2 x_2$  în funcție de  $x_1$ . Se construiește o diagramă rectangulară într-o astfel de manieră încât ecuațiile  $\gamma_1 x_1 = \gamma_1^* x_1^*$  și  $\gamma_2(1 - x_1) = \gamma_2^*(1 - x_1^*)$  să fie satisfăcute simultan. Dacă o astfel de construcție este posibilă, fiecare curbă trebuie să prezinte un maximum și un minimum.

E. Metoda nodului. Dacă într-un sistem apar faze nemiscibile, atunci în  $\gamma_1 x_1$  funcție de  $\gamma_2(1 - x_1)$  va apărea un nod la compozițiile de echilibru așa cum se vede din figura V.32.

F. În cazul în care solubilitatea unui lichid în celălalt este extrem de mică, solutul poate fi tratat ca substanță pură. Fugacitatea acestuia este constantă iar produsul dintre fracția molară și coeficientul de activitate se consideră egal cu unitatea, adică

$$\gamma_2 x_2 = \gamma_2^0 x_2^0 = 1 \quad [\text{V.115}]$$

din care

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \quad [\text{V.116}]$$

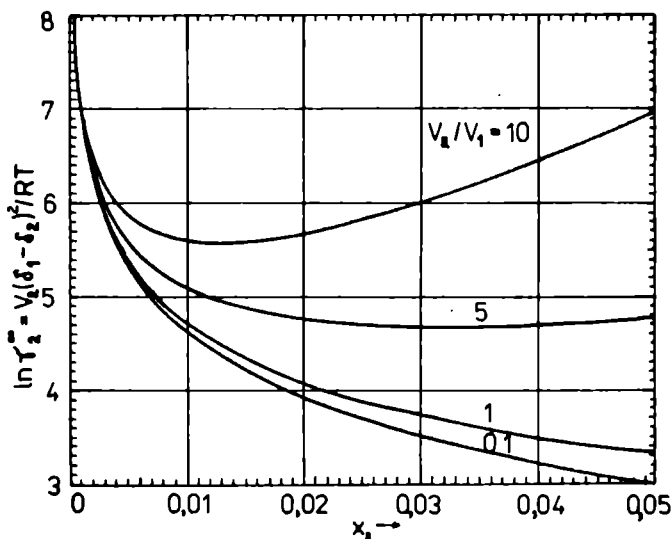


Fig. V.33. Solubilitatea funcție de fracția molară într-un sistem Scatchard-Hildebrand



Dacă pentru acest solut se folosește pentru coeficientul de activitate o ecuație de corelare de tip Scatchard-Hildebrand, atunci solubilitatea sa este:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_2} = \exp \left[ -\frac{V_2'}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 \right] = \left[ \exp \left( -\frac{V_2'}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right) \right]^{\Phi_1^2} \quad [\text{V.117}]$$

Din ecuație, se vede că fracția de volum  $\Phi_1$  are un efect considerabil asupra solubilității, mai ales când  $V_1/V_2$  este mare, așa cum se vede și din figura V.33.

Acest tip de solubilitate se numește unilaterală și se exemplifică prin soluții de polimeri sau soluții de apă în hidrocarburi sau invers. Solubilitatea apei în hidrocarburi este de asemenea descrisă de o ecuație empirică de forma

$$\lg x_{H_2O} = -(4200 H/C + 1050) (1,8/T^0 R - 0,0016) \quad [\text{V.118}]$$

în timp ce a hidrocarburilor în apă cu o ecuație de forma:

$$\lg x_H = a + bC^2 \quad [\text{V.119}]$$

în care  $H/C$  este raportul atomilor de hidrogen și al celor de carbon din molecule iar constantele  $a$  și  $b$  sunt tabelate [59].

#### V.2.2.4. Influența temperaturii

Temperatura modifică considerabil miscibilitatea lichidelor.

Temperatura maximă la care coexistă două faze lichide se numește temperatura critică superioară de dizolvare; iar temperatura minimă la care coexistă două faze lichide se numește temperatura critică inferioară de dizolvare.

Diagrame reprezentative care oglindesc influența temperaturii asupra echilibrului lichid-lichid sunt conținute de figura V.34.

#### V.2.3. Diagrame de echilibru lichid-lichid

Corespunzător legii fazelor, dacă se menține sau  $T$  sau  $P$  constant, numărul maxim de faze,  $P$ , este egal cu numărul de componente,  $C$ .

În studierea acestui echilibru problema esențială este găsirea compozițiilor tuturor fazelor în echilibru la  $T$  sau  $P$  constante sau la  $H$  sau  $S$  constante.

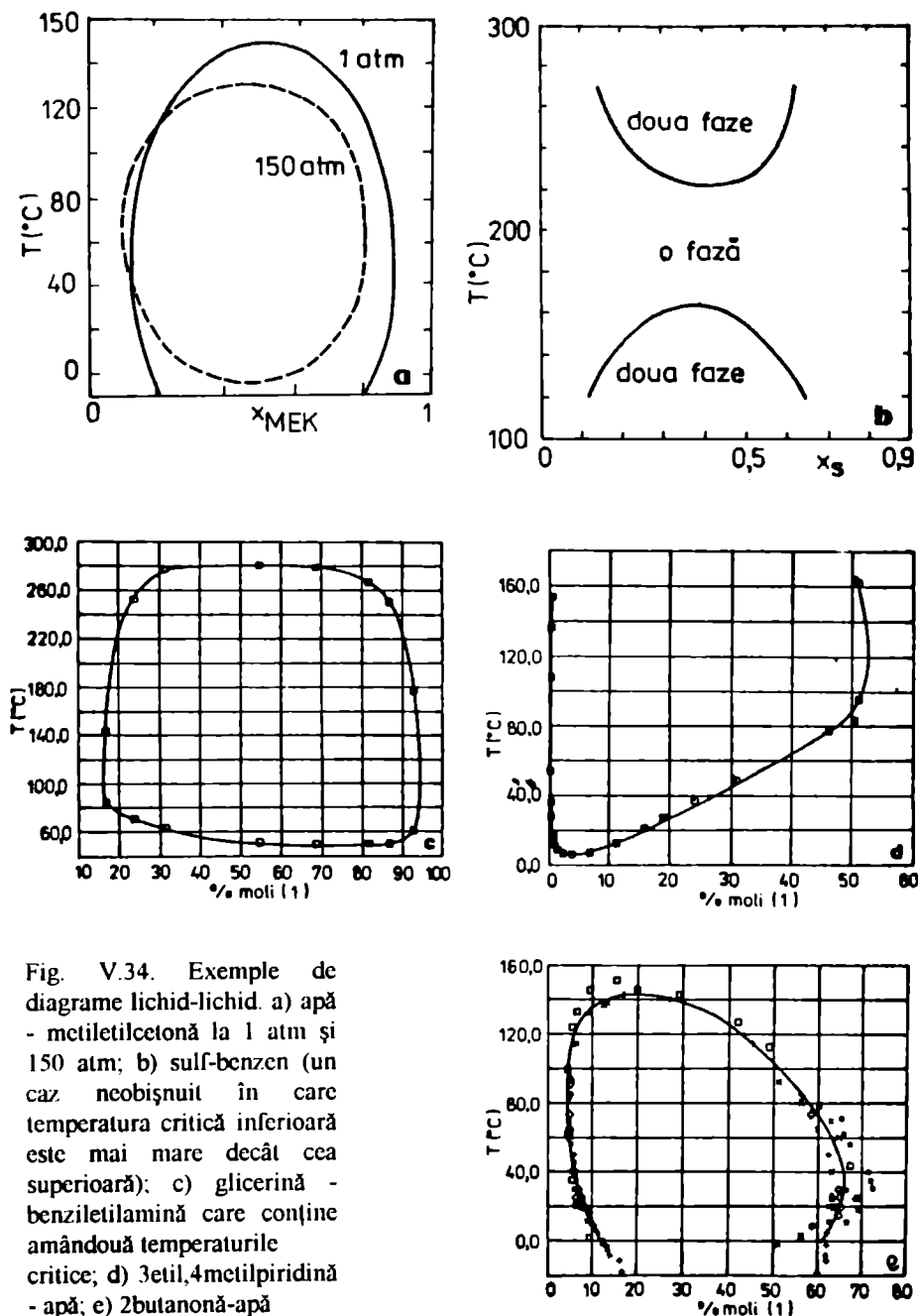


Fig. V.34. Exemple de diagrame lichid-lichid. a) apă - metiletilcetonă la 1 atm și 150 atm; b) sulf-benzen (un caz neobișnuit în care temperatura critică inferioară este mai mare decât cea superioară); c) glicerină - benziletilamină care conține amândouă temperaturile critice; d) 3etil,4metilpiridină - apă; e) 2butanonă-apă

Metodele folosite în acest scop sunt:

- puncte de fierbere la  $T$  sau  $P$  constante
- puncte de rouă la  $T$  sau  $P$  constante
- puncte de aprindere la  $T$  și  $P$  specificate, la  $H$  și  $T$  (sau  $P$ ), la  $S$  și  $T$  (sau  $P$ ) specificate.

În condiții izoterme, compoziția unei faze lichide se corelează cu faza de vapori în echilibru printr-o relație de forma:

$$y_i = \frac{\gamma_i \Phi_i^{sat} P_i^{sat}}{\Phi_i^g P} x_i = k_i x_i = k_i^* x_i^* = \frac{x_i^* \gamma_i^* \Phi_i^{sat} P_i^{sat}}{\Phi_i^g P} \quad [\text{V.120}]$$

iar presiunea totală a sistemului este:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad [\text{V.121}]$$

în timp ce diagrama  $P$ - $y_i$  se găsește cu

$$y_1 = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} / P \quad [\text{V.122}]$$

La presiune constantă, trebuie neapărat cunoscută ecuația de corelare a coeficienților de activitate cu temperatura și compoziția, precum și dependența de temperatură a presiunii de vapori.

Rezultatele obținute în studierea acestui echilibru de fază relevă că dintre toate ecuațiile de corelare a coeficienților de activitate cu concentrația și temperatura, cele mai bune rezultate se obțin cu ecuația NRTL și cu T-K-Wilson.

În ceea ce privește prezicerea datelor de echilibru lichid-lichid, cele mai bune ecuații sunt NRTL și UNIFAC. Cartea lui Fredenslund și Gmeling [60] studiază 50 de ternare lichid-lichid. Magnussen și colaboratorii [61] au calculat noi parametri UNIFAC pe baza datelor experimentale. Tochigi [62] studiază 31 de sisteme ternare utilizând metoda ASOG. Ei găsesc că metoda prezice bine datele de echilibru și anume curba binodală pentru 21 de sisteme; metoda ASOG are avantajul că introduce o puternică dependență a parametrilor de temperatură.

Din această cauză, metoda ASOG este considerată o metodă cantitativă în timp ce UNIFAC semicantitativă.

Dar cea mai cuprinzătoare colecție de date și parametri, pentru acest tip de echilibru, este DECHEMA COLLECTION (1979, 1986). Ea cuprinde parametrii NRTL și UNIFAC pentru peste 1000 de sisteme.

Acești parametri, foarte preciși, sunt utilizați la prezicerea echilibrului în sisteme multicomponente.

În cazul când nu au existat parametri UNIQUAC, aceștia au fost calculați cu ecuația UNIFAC a contribuțiilor de grup.

Aceste echilibre de fază sunt studiate pentru aplicație imediată în procesele de extracție. Problemele influenței temperaturii și mai ales a nivelului temperaturii în procesul de extracție nu sunt încă bine precizate. Pe baza datelor disponibile se poate stabili, însă, dacă un proces este necesar sau nu să fie studiat experimental.

## V.3. Echilibrul lichid-solid

### V.3.1. Introducere

Tratarea echilibrului de fază lichid-solid cuprinde:

1. studiul echilibrului în soluție, care se stabilește între lichide și solide de diferite specii moleculare;
2. studiul echilibrului în topituri, echilibru care se stabilește între topitura și formele solide ale aceluiași specii chimice.

O soluție înseamnă un amestec omogen lichid format din doi sau mai mulți componenți, în timp ce topitura înseamnă un amestec de faze lichide omogene sau eterogene format prin încălzirea unei substanțe sau unui amestec de substanțe peste temperaturile lor de topire. Aceste două definiții nu conduc la o diferențiere netă între soluții și topituri. Spre exemplu, dacă se încălzește  $KNO_3$  peste temperatura de topire,  $T_i = 623K$ , lichidul format este topitură. Dacă se adaugă o cantitate foarte mică de apă, punctul de topire scade considerabil iar sistemul se poate numi topitură de  $KNO_3 + H_2O$ , soluție diluată de  $H_2O$  în  $KNO_3$  sau soluție concentrată de  $KNO_3$  în  $H_2O$ . Situația este și mai neclară în cazul sistemului fenol-apă care formează soluții conjugate în regiuni de diferite compoziții. Ambiguitatea este și mai pronunțată în cazul topirii cristalo-hidraților în propria apă de cristalizare. Firește nu trebuie uitate soluțiile solide care înseamnă topituri solidificate ca de exemplu soluția de  $C$  în  $Fe$ .

Capacitatea oricărui sistem de a forma o soluție are limite bine definite de legea fazelor:  $F = C - P + 2$ . La temperatură și presiune constante  $F^0 = C - P$  în care  $F^0 = F - 2$ . Astfel pentru un sistem format din doi componenți și două faze (lichid + solid, două faze lichide sau două faze

solide)  $P^{\text{sol}} = 0$ , adică compoziția sistemului nu poate varia liber. Un solid nu se poate dizolva la infinit într-un lichid. La o anumită temperatură și presiune se atinge o anumită valoare a concentrației la care încetează dizolvarea solidului, stabilindu-se echilibrul între soluția formată și solidul pur. Soluția se numește soluție saturată, concentrația sa,  $x_2$ , se numește solubilitate iar varianța sistemului este  $P^{\text{sol}} = 0$ .

Solubilitatea a fost definită de către Wyatt și Grady [63] drept capacitatea a două sau mai multe substanțe de a forma spontan fără reacție chimică, o dispersie moleculară omogenă.

În condițiile echilibrului de solubilitate, potențialul chimic al solidului dizolvat în soluția saturată,  $\mu_2^{\text{sol}}$ , și potențialul chimic al solidului pur, nedizolvat,  $\mu_2^s$ , trebuie să aibă aceeași valoare.

$$\mu_2^{\text{sat}} = \mu_2^s \quad [\text{V.123}]$$

Se poate dizolva mai multă substanță solidă dacă  $\mu_2^s > \mu_2^{\text{sat}}$ , sau poate avea loc precipitarea sau recristalizarea în cazul în care  $\mu_2^s < \mu_2^{\text{sat}}$ .

Comportarea termodinamică a componentelor unui sistem în echilibru de fază lichid-solid este descrisă cantitativ prin coeficienți de activitate. În principiu, forma expresiilor coeficienților de activitate, deduși în echilibrele de fază lichid-vapori sau lichid-lichid, trebuie să fie aceeași și pentru faza lichidă a echilibrului de fază lichid-solid, cu compensarea corespunzătoare de temperatură. În realitate, coeficienții de activitate ai fazei lichide în acest echilibru au aceeași formă ca cei stabiliți în echilibrul lichid-vapori, numai pentru cazul echilibrului în soluție. În cazul echilibrului în topituri lucrurile sunt mai complicate pentru că solidele pot avea una sau mai multe forme cristaline în echilibru cu faza lichidă în funcție de temperatură și presiune, pentru că se pot forma compuși intermoleculari sau pentru că faza solidă poate fi formată din doi componenți total miscibili sau parțial miscibili.

### V.3.2. Echilibrul lichid-solid în soluție

În cazul echilibrului de solubilitate în care cei doi componenți sunt perfect miscibili în fază lichidă, dar în faza solidă este prezent numai solutul, echilibru descris prin ecuația.

$$(C_1 + C_2)^l \leftrightarrow C_1^s \quad [\text{V.124}]$$

și guvernat de condiția de echilibru [V.123] conduce la egalitatea fugacităților parțiale ale solutului prezent în cele două faze, adică:

$$\bar{f}_2^s = f_2^s = \gamma_2 x_2 f_2^l \text{ (lichid subrăcit)} \quad [\text{V.125}]$$

din care solubilitatea  $x_2$  este:

$$x_2 = \frac{f_2^s}{\gamma_2 f_2^l} \quad [\text{V.126}]$$

în care  $f_2^l$  este fugacitatea solidului pur în stare subrăcită sau în stare ipotetică de lichid aflat sub punctul de topire.

În cazul în care presiunile de vapori ale componentelor sistemului sunt mici, acestea pot înlocui fugacitățile din ecuația [V.126].

$$x_2 = \frac{P^{s,sat}}{\gamma_2 P^{l,sat}} \quad [\text{V.127}]$$

în care  $P^{s,sat}$  și  $P^{l,sat}$  sunt obținute prin extrapolarea curbelor sau ecuațiilor presiunilor de vapori.

Din punct de vedere termodinamic, procesul de dizolvare directă a unui solid poate fi considerat ca fiind alcătuit din două etape: topirea solidului și amestecarea celor două lichide. Dacă soluția este ideală, căldura de amestecare este zero și efectul de dizolvare se identifică cu căldura de topire.

Raportul  $f_2^s/f_2^l$  dintre fugacitatea solidului și a lichidului subrăcit poate fi evaluat din condițiile punctului triplu. Dacă în punctul triplu se aplică ecuația fundamentală

$$d \ln f = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP \quad [\text{V.128}]$$

pentru fiecare fază în echilibru și apoi se scad ecuațiile, se obține:

$$d \ln \frac{f_2^s}{f_2^l} = \frac{H^l - H^s}{RT^2} dT - \frac{V^l - V^s}{RT} dP \quad [\text{V.129}]$$

Din punct de vedere practic, se consideră diferența volumelor fazei lichide și solide independentă de presiune; în schimb, entalpiile variază apreciabil cu temperatura:

$$\begin{aligned} H^l - H^s &= (H^l - H^s)_{p^t} + \int_{T_{p^t}}^T (C_p^l - C_p^s) dT = \Delta H_{p^t} + \int_{T_{p^t}}^T \Delta C_p dT \cong \\ &\cong \Delta H_{p^t} + \Delta C_p (T - T_{p^t}) \end{aligned} \quad [\text{V.130}]$$

ultima formă a ecuației aplicându-se când diferența capacităților calorice ale celor două faze nu depinde sensibil de temperatură - și asta se întâmplă când intervalul  $T \rightarrow T_{pt}$  este mic

Dacă se înlocuiește ecuația [V.130] în [V.129] și se integrează între coordonatele punctului triplu  $(T_{pt}, P_{pt})$  și temperatura și presiunea sistemului  $(T, P)$ , raportul fugacităților  $f_2^s/f_2^{ls}$  devine:

$$\ln \frac{f_2^s}{f_2^{ls}} = \frac{\Delta H_{pt}}{R} \left[ \frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right] - \frac{\Delta C_p}{R} \left( \ln \frac{T_{pt}}{T} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{pt}) \quad [\text{V.131}]$$

iar înlocuirea acestuia în ecuația [V.126] conduce la ecuația generală de solubilitate:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta H_{pt}}{R} \left( \frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left( \ln \frac{T_{pt}}{T} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{R} (P - P_{pt}) \right] \quad [\text{V.132}]$$

Dacă se neglijează influența presiunii și variația capacității calorice cu temperatura, ecuația de solubilitate devine:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta H_{pt}}{R} \left( \frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) \right] = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta S_{pt}}{R} \left( 1 - \frac{T_{pt}}{T} \right) \right] \quad [\text{V.133}]$$

în care  $\Delta S_{pt} = \Delta H_{pt}/T_{pt}$  este entalpia de topire în punctul triplu.

Deoarece temperaturile punctelor triple sunt foarte apropiate de temperaturile punctelor de topire, la presiune atmosferică, ecuația de solubilitate devine:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta' H}{R} \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right] = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta' S}{R} \left( 1 - \frac{T_t}{T} \right) \right] \quad [\text{V.134}]$$

în timp ce ecuația de solubilitate pentru soluții ideale se scrie:

$$x_2 = \exp \left[ \frac{\Delta' H}{R} \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) \right] = \exp \left[ \frac{\Delta' S}{R} \left( 1 - \frac{T_t}{T} \right) \right] \quad [\text{V.135}]$$

și este legată de numele lui Schöder și van Laar.

Dacă ecuația [V.135] se logaritmează, se obține:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta' H}{R} \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta' H}{RT_t} - \frac{\Delta' H}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad [\text{V.136}]$$

Această ecuație pune explicit în evidență dependența solubilității de temperatură

O ecuație foarte utilizată de solubilitate care necesită cunoașterea numai a proprietăților componentelor puri din echilibru de solubilitate este ecuația Scatchard-Hildebrand:

$$\gamma_2 = \exp \left[ \frac{\Delta' S}{R} \left( 1 - \frac{T_i}{T} \right) - \frac{x_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right] \quad [\text{V.137}]$$

în care  $\Phi_1$  este fracția de volum a solventului, redată de ecuația

$$\Phi_1 = x_1 V_1 / (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad [\text{V.138}]$$

În tabelul V.13 sunt dați parametrii de solubilitate pentru o serie de substanțe solide și solvenți.

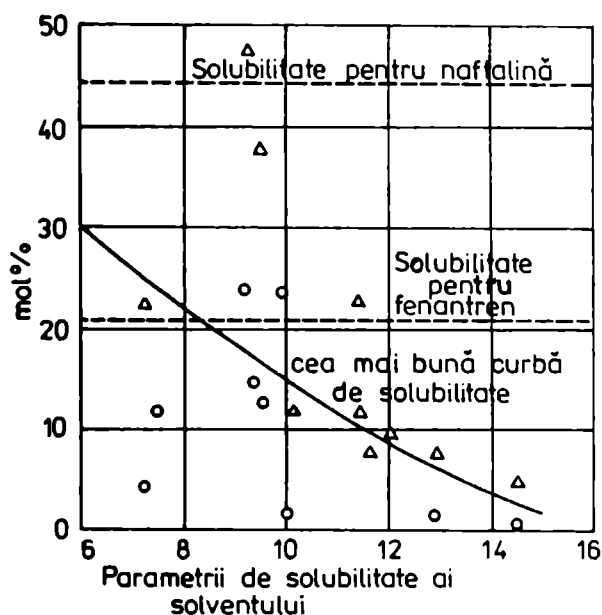


Fig. V.35. Solubilitatea naftalinei (o) și a fenantrenului ( $\Delta$ ) în solvenți cu diferiți parametri de solubilitate

Figura V.35 prezintă studiul solubilității naftalinei și fenantrenului în diverși solvenți cu diferiți parametri de solubilitate. Solubilitatea ideală a naftalinei este de 44%, dar așa cum se vede din figura aceasta depinde de natura solventului și cuprinde un domeniu între 4,4% și 44,1%. Factorii care influențează solubilitatea sunt: temperatura, presiunea, natura solventului, entalpia, temperatura de topire a solutului și coeficienții de activitate.



Tabel V.13. Parametrii de solubilitate

Substanța	$\delta$	Substanța	$\delta$
antracen	9,9	cloroform	9,24
naftalină	9,38	ciclohexan	8,19
fenantren	10,52	ciclohexanol	11,4
acid acetic	10,05	dielcter	7,54
acetona	9,51	etanol	12,92
anilină	11,46	n-hexan	7,27
1-butanol	11,44	metanol	14,51
sulfură de carbon	9,86	fenol	12,11
tetraclorură de carbon	9,34	1-propanol	12,05
		2-propanol	11,57

Chiar și izomerii diferă prin proprietățile lor de topire și deci prin solubilități așa cum se vede din tabelul V.14.

Tabel V.14. Entalpia, temperatura de topire și solubilitatea la 300K ale izomerilor clornitrobenzenului

Izomer	$\Delta^1 H$ (cal/mol)	$T_i$ (K)	$x_2$
orto	4546	307,5	0,8303
meta	4629	317,6	0,6503
para	4965	356,7	0,2661

### V.3.2.1. Efectul temperaturii asupra solubilității

În general, solubilitatea [64] unui solid crește cu temperatura - curba D - din figura V.36; curbele B și C marchează o variație nesemnificativă a solubilității cu temperatura; curba A pune în evidență o valoare maximă a acesteia, B o valoare minimă iar E indică o descreștere a acesteia cu creșterea temperaturii.

Ecuația [V.136] se folosește în cazul soluțiilor ideale pentru aprecierea variației solubilității cu temperatura.

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta^1 H}{RT^2} \cong \frac{\Delta^d H_{dz}^{sat}}{RT^2} \quad [V.139]$$

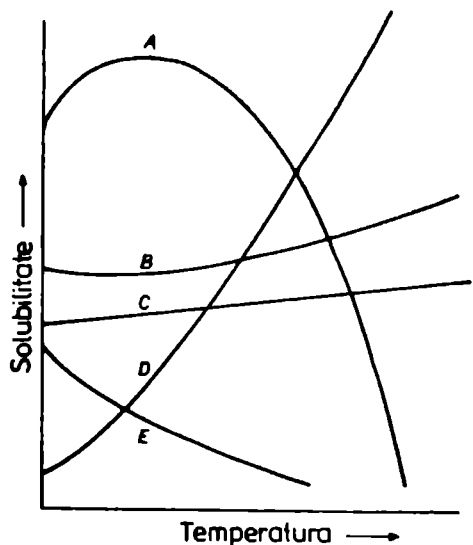


Fig. V.36. Diagrame solubilitate-temperatură

În cazul soluțiilor ideale, solubilitatea nu este influențată de natura solventului așa cum se vede din figura V.37.

În cazul soluțiilor reale se folosește ecuația:

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{P, \text{sat}} = \frac{\Delta^d H_{\text{dis}}^{\text{sat}}}{RT^2} - \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{P, \text{sat}} \quad [\text{V.140}]$$

care se deduce din ecuația [V.134].

Solubilitatea soluțiilor reale diferă esențial de solubilitatea soluțiilor ideale.

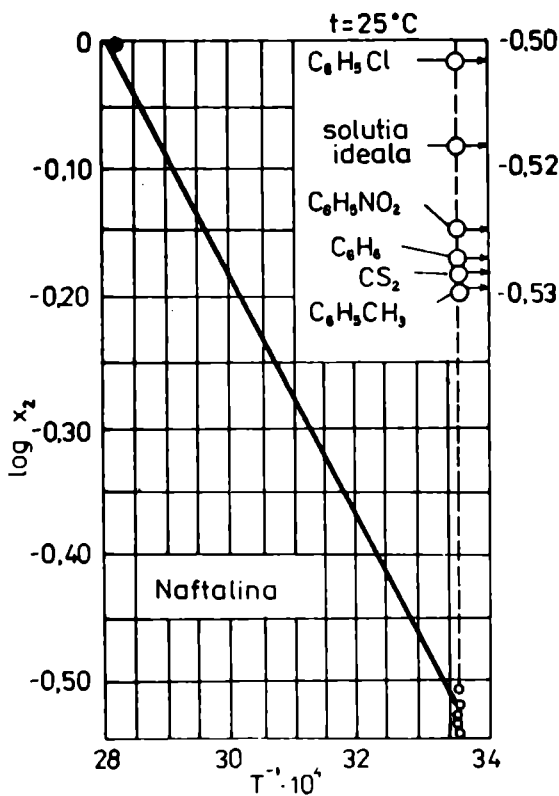


Fig. V.37. Dependența solubilității naftalinei de temperatură

### V.3.2.2. Influența presiunii asupra solubilității

Cantitativ, efectul presiunii asupra echilibrului lichid-solid se controlează prin termenul  $(V^l - V^s)/RT$  din ecuația [V.129].

Dacă se corelează ecuațiile [V.126] și [V.129], la temperatură constantă, se obține:

$$d \ln \gamma_2 x_2 = - \frac{V^l - V^s}{RT} dP \quad [\text{V.141}]$$

Dar:

$$d \ln \gamma_2 = \frac{\bar{V}^l - V^l}{RT} dP \quad [\text{V.142}]$$

asa că:

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial P} \right)_T = - \frac{V^l - V^s}{RT} - \frac{\bar{V}^l - V^l}{RT} = - \frac{\bar{V}^l - V^s}{RT} = - \frac{V^l - V^s}{RT} \quad [\text{V.143}]$$

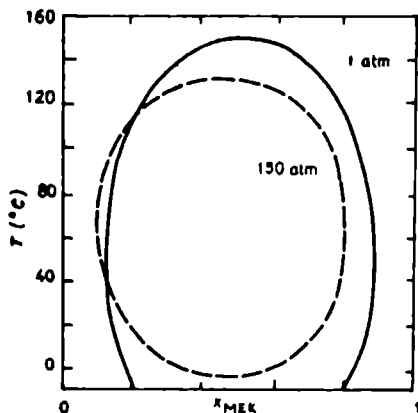


Fig. V. 38. Efectul presiunii asupra solubilității în sistemul apă - metiletilcetonă

Ultima expresie a ecuației [V.143] se aplică atunci când volumul molal parțial al solutului este aproximativ egal cu al lichidului subrăcit, aproximație corectă în cazul soluțiilor diluate.

Efectul presiunii asupra solubilității este bine ilustrat în figura V.38.

### V.3.2.3. Influența coeficienților de activitate asupra solubilității

Așa cum s-a arătat în capitolul III.5.3, există numeroase ecuații de corelare a coeficienților de activitate.

În cazul în care coeficienții de activitate se corelează prin ecuații simetrice de tip Margules.

$$\ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 \ln \gamma_2^* \quad [\text{V.144}]$$

raportul între solubilitatea în sistem real și ideal este dat de expresia

$$\ln(x_2/x_2^{\text{ideal}}) = -\ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 \ln \gamma_2^* \quad [\text{V.145}]$$

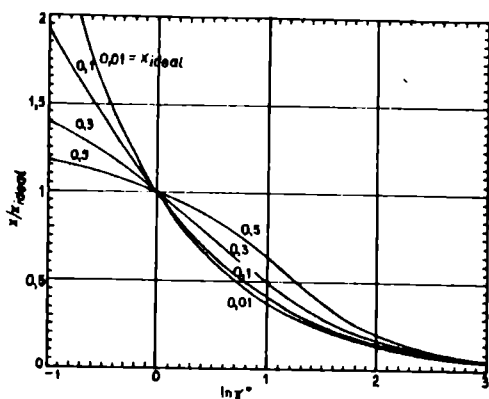


Fig. V.39. Raportul între solubilitatea reală și ideală în cazul în care coeficienții de activitate sunt corelați prin ecuații simetrice de tip Margules

Această formă a ecuației de solubilitate este reprezentată în figura V.39.

Se constată că raportul solubilităților  $x_2/x_2^{\text{ideal}}$  crește în cazul în care  $\gamma_2^* < 1$  și se micșorează când  $\gamma_2^* > 1$ . În același timp, raportul solubilităților depinde de mărimea solubilității în sistemul ideal.

S-au folosit și alte ecuații de corelare a coeficienților de activitate pentru calcularea solubilității. Astfel, Gmehling și colaboratorii [65] au calculat solubilități folosind ecuația UNIFAC; au obținut valori în bună concordanță cu datele experimentale de solubilitate, așa cum se vede din tabelul V.15.

Ecuația Lee-Kesler a fost folosită de Masuoka [66] pentru calcularea raportului fugacităților  $f_2^s/f_2^{ls}$  și a solubilităților; a fost nevoie să se introducă doi noi parametri de interacție pentru fiecare substanță.

De asemenea, calcule de echilibre de fază lichid-solid au făcut Morimi și Nakanishi [67] folosind o ecuație Wilson și au stabilit că ecuația Wilson conduce la rezultate mai apropiate de valorile experimentale decât cele în care se folosește ecuația Scatchard-Hildebrand ale cărei performanțe sunt prezentate în tabelul V.15.

Echilibrul vapor-lichid-solid a sistemului dioxid de carbon - hidrocarburi a fost studiat de către Soave [68] care a folosit o ecuație de corelare Redlich-Kwong modificată.

Tabel V.15. Solubilitatea naftalinei în diverși solvenți

Substanța	Solubilitatea, mol%				V	$\delta$	Momente de dipol
	Exp.	UNIFAC	S-H	S-H-F-H			
metanol	4,4	4,8	0,64	0,64	40,5	14,51	1,7
ctanol	7,3	5,4	4,9	4,9	58,4	12,92	1,7
1-propanol	9,4	9,3	11,3	11,3	74,7	12,05	1,7
2-propanol	7,6	9,3	16,3	16,3	76,5	11,57	1,7
1-butanol	11,6	11,1	18,8	18,7	91,5	11,44	1,8
n-hexan	22,2	25,9	11,5	11,5	131,6	7,27	0
ciclohexanol	22,5	20,5	20,0	20,0	160,0	11,40	1,7
acid acetic	11,7	12,5	40,1	38,3	57,2	10,05	1,3
acetona	37,8	35,8	42,2	41,4	73,5	9,51	2,9
cloroform	47,3	47,0	37,8	37,5	80,2	9,24	1,1
IDEAL	44,1						

Metoda contribuției de grup ASOG a fost utilizată de Unno [69] pentru studiul și prezicerea echilibrului lichid-solid și a solubilității în sistemele naftalină - fenol și naftalină - 1 naftol.

### V.3.2.4. Solubilitatea solidelor în gaze supercritice

La presiuni moderate conținutul de substanță condensată în contact cu faza de gaz este determinată de presiunea sa de vapor sau de presiunea de sublimare și descrește pe măsura creșterii presiunii.

Dincolo de presiunea critică a gazului însă, presiunea de solubilizare a gazului crește puternic cu presiunea.

Această creștere spectaculoasă a solubilității este pusă pe seama scăderii coeficientului de fugacitate a solutului gazos cu creșterea presiunii. O astfel de comportare este indicată în figura V.40 și este bine reprezentată de ecuațiile moderne de stare.

În figura V.40 soluția de compoziție  $a$  se descompune într-o soluție de compoziție  $b$  și un solid pur,  $d$ , atunci când presiunea scade la valoarea sa  $c$  în punctul  $c$ .

Figura V.41 reprezintă diagrama solubilității naftalinei în etilenă [70], diagramă care înregistrează un minimum lângă punctul critic al solventului. La presiune atmosferică solubilitatea este  $4 \cdot 10^{-5}$ , la 40atm este  $10^{-5}$  iar la 100atm este 0,01.

Figura V.42 prezintă și variația cu temperatura a solubilității pentru sistemul acid benzoic-etilenă în situația în care sistemul ar avea comportare ideală și în cazul în care are comportarea reală.

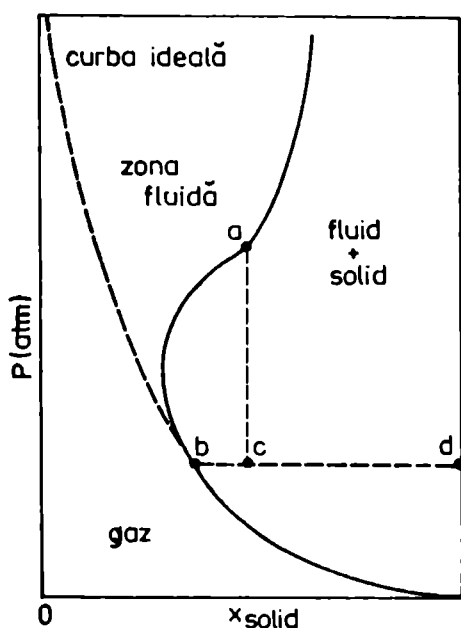


Fig. V.40. Diagrama de echilibru solid-fluid în condiții supercritice a substanței gazoase

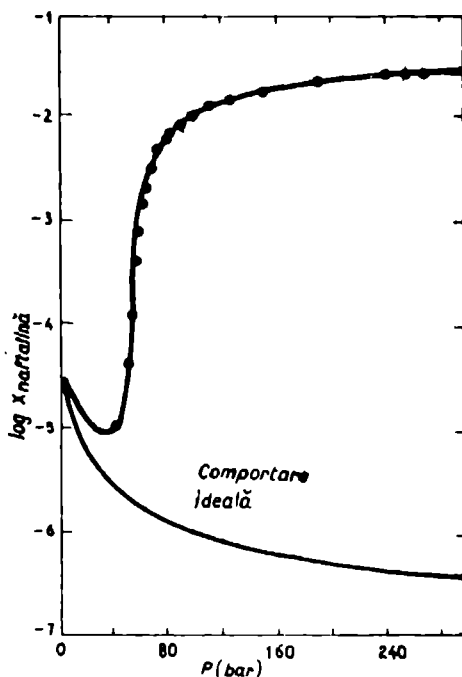


Fig. V.41. Solubilitatea naftalinei în etilenă

Condiția generală de echilibru conduce în cazul acestui tip de echilibru la relația între fugacitățile parțiale ale solutului prezent în cele două faze:

$$\bar{f}_2^v = \bar{f}_2^l = f_2^l \quad [\text{V.146}]$$

sau

$$y_2 \tilde{\Phi}_2 P = \Phi_2^{sat} P_2^{sat} (FP), \quad \Phi_2^{sat} P_2^{sat} \exp\left[(V_2/RT)(P - P_2^{sat})\right] \quad [V.147]$$

care rezolvată în raport cu conținutul de solut ( $y_2$ ) din faza de vapori, conduce la:

$$y_2 = (\Phi_2^{sat} P_2^{sat} / \tilde{\Phi}_2 P) \exp\left[(V_2/RT)(P - P_2^{sat})\right] \quad [V.148]$$

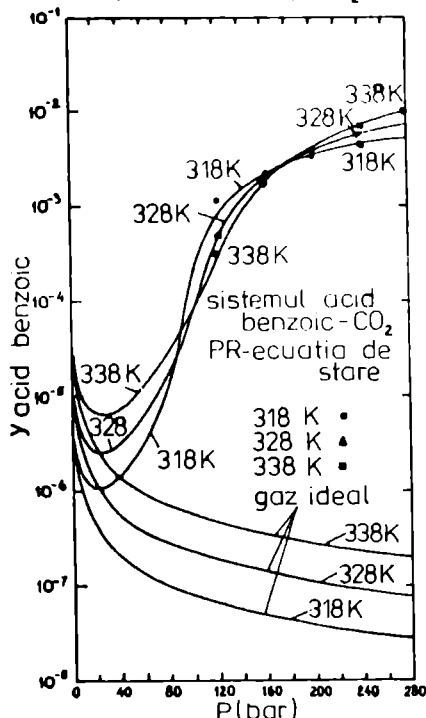


Fig. V.42. Solubilitatea acidului benzoic în  $\text{CO}_2$ .

În cazul acestui echilibru,  $\tilde{\Phi}_2$  de la numitor scade așa de puternic cu creșterea presiunii încât conduce la o creștere marcantă a solubilității așa cum se vede din figurile V.43 și V.44. Chiar la presiuni mai mici de 100atm, solubilitatea crește de 10 sau chiar 20 de ori. Principala aplicație a fenomenului de mărire a solubilității fazelor condensate în gaz la presiuni înalte este recuperarea ori separarea substanțelor instabile în procesul de separare prin distilare. Prima aplicație industrială a fenomenului a fost comunicată de Zhuse [72] în 1960. În general, se folosesc gaze care au temperatura critică cât mai apropiată de temperatura atmosferică, câteva din acestea sunt indicate în tabelul V.16.

Tabel V. 16. Gaze utilizate în extracții supraceutice

gazul	$T_c$ (°C)	$P_c$ (atm)
$\text{CO}_2$	31,0	73,9
$\text{C}_2\text{H}_4$	9,2	50,6
$\text{NO}$	36,5	72,5
$\text{C}_2\text{H}_6$	32,3	48,8
$\text{CClF}_3$	28,9	38,6
$\text{CHF}_3$	25,9	48,2
$\text{C}_3\text{H}_8$		

Unul din avantajele majore ale extracțiilor supercritice este că solubilitatea poate fi controlată printr-o mică modificare a temperaturii și presiunii fără modificarea fazelor.

Un exemplu relevant este separarea etanolului și a apei prin extracție supercritică cu  $\text{CO}_2$ .

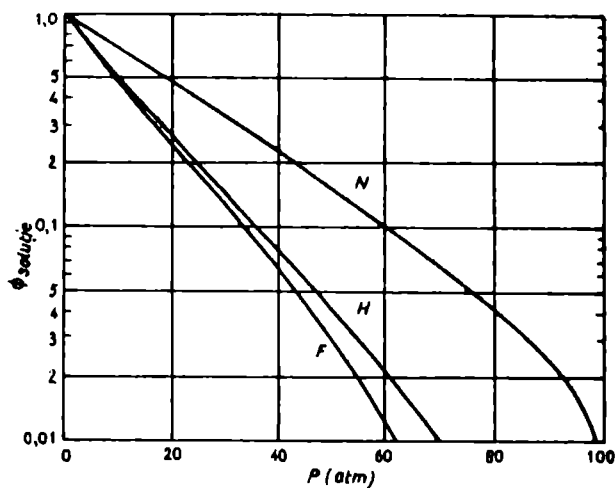


Fig. V.43. Efectul presiunii, la 400K, asupra coeficientului de fugacitate parțial al naftalinei (N), hexadecanului (H) și fenantrenului (P) în propan

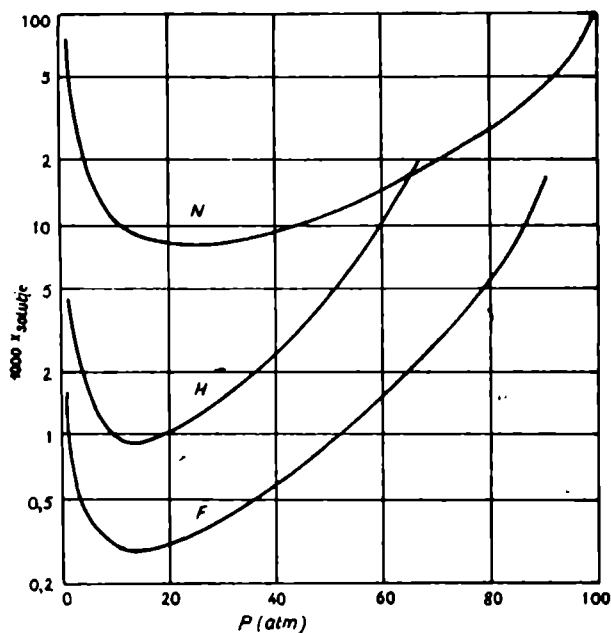


Fig. V. 44. Efectul presiunii, la 400K, asupra solubilității naftalinei (N), hexadecanului (H) și fenantrenului (P) în propan



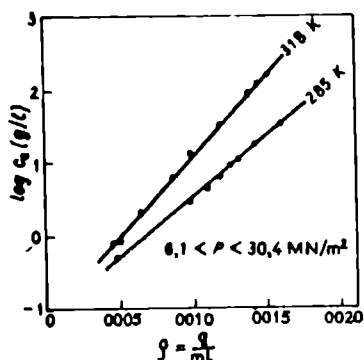


Fig. V.45. Solubilitatea naftalinei în etilenă în funcție de densitatea solventului

Acesta variază neliniar cu presiunea, dar așa cum s-a observat [70], logaritmul solubilității variază liniar cu densitatea gazului solvent (figura V.45).

### V.3.3. Echilibrul lichid-solid în topituri

Din punct de vedere termodinamic, procesul de dizolvare al unui solid în soluție sau a topirii lui și apoi al dizolvării lui sunt identice, presupunând că procesele decurg la aceeași temperatură, presiune și compoziție.

Așa că ecuațiile deduse în capitolul V.3.2 se aplică și acestui echilibru, ținând însă seama că efectul temperaturii este mult mai important atât ca nivel de temperatură cât și ca domeniu.

În plus, în acest fel de echilibru comportarea sistemului este mult mai complexă datorită imiscibilității parțiale sau totale a fazei lichide, datorită imiscibilității totale sau parțiale a solidelor sau a soluțiilor solide, datorită polimorfismului stării solide sau datorită formării compușilor intermoleculari mai mult sau mai puțin stabili în fază solidă.

Tabelul V.17 clasifică principalele tipuri de diagrame binare de fază lichid-solid.

Așa cum se observă din tabelul V.17, clasificarea echilibrelor în topituri se bazează în primul rând pe numărul de componenți, apoi pe extensia miscibilității fazei lichide și solide precum și pe natura și domeniul de

Din studierea diagramelor de mai sus se desprind câteva concluzii calitative, și anume: solubilitatea crește puternic în apropierea temperaturii critice a solventului - gaz; ea înregistrează o valoare minimă la presiunea critică a acestuia, dar factorul determinant în aceste extracții este densitatea solventului.

temperatură ale compuşilor care se formează. Se poate vorbi în cazul sistemelor binare, în diagrame  $T - x$ , de sisteme cu a. faze solide pure; b. soluții solide; c. sisteme cu punct minim de topire (eutectic) sau cu punct maxim de topire; d. sisteme peritectice constituite din două soluții solide și una lichidă; e. topire congruentă (fără descompunere) și incongruentă (cu descompunere).

### V.3.3.1. Echilibrul în sisteme cu miscibilitate totală în faza lichidă și solidă

În condițiile echilibrului de fază în topitură ecuația [V.125] pentru solut se scrie în forma:

$$\gamma_2^s x_2^s f_2^s = \gamma_2^l x_2^l f_2^l \quad [\text{V.149}]$$

iar forma echivalentă ecuației [V.132], fără termenul care conține influența presiunii, devine:

$$\ln \frac{\gamma_2^l x_2^l}{\gamma_2^s x_2^s} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} [\ln(T_i/T) - T_i/T + 1] \quad [\text{V.150}]$$

Această ecuație descrie curba de topire și poate fi folosită pentru calcularea coeficientului de activitate al solutului în fază solidă dacă se cunosc toate celelalte mărimi care intervin în ecuație.

În cazul în care coeficienții de activitate sunt egali cu unitatea, sistemul este ideal; o astfel de comportare se exemplifică cu sistemul  $\beta$ -metilnaftalină -  $\beta$ -clornaftalină din figura V.46.

Sistemul p-diclorobenzen - p-cloriodbenzen înregistrează un punct minim de topire - eutectic (figura V.47).

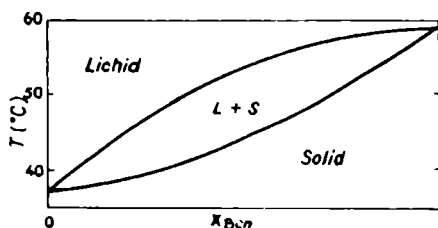


Fig. V.46. Echilibrul lichid-solid ideal în sistemul  $\beta$ -metilnaftalină- $\beta$ -clornaftalină

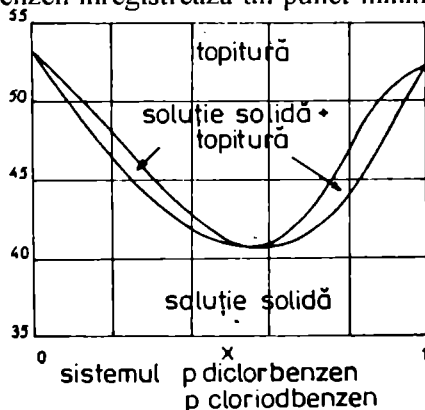


Fig. V.47. Sistemul p-diclorobenzen-p-cloriodbenzen

Tabel V.17. Clasificarea sistemelor lichid-solid [73-74]

Nr. de componenți	Clasa	Grupa	Proprietăți
1	I	a	o singură modificare cristalină
		b	punct triplu mai jos de P atmosferică
	II	a	punct triplu mai sus de P atmosferică
		b	mai multe modificări cristaline
2	I	a	toate modificările stabile
		a <sub>1</sub>	o modificare instabilă
		a <sub>2</sub>	componenți imiscibili în fază solidă
		a <sub>3</sub>	componenții nu formează compuși stoechiometrici
		b <sub>1</sub>	componenți miscibili în fază lichidă
		b <sub>2</sub>	componenții parțiali miscibili în fază lichidă
	II	a	componenți imiscibili în fază lichidă
		a <sub>1</sub>	componenții formează compuși stoechiometrici
		a <sub>2</sub>	un compus este stabil până la punctul de topire
		a <sub>3</sub>	un compus este instabil în punctul de topire
		b <sub>1</sub>	componenți miscibili în fază solidă
		b <sub>2</sub>	componenții nu formează un compus solid
3	I	a	curbă de topire fără maxime sau minime
		a <sub>1</sub>	curbă de topire cu maxime sau minime
		a <sub>2</sub>	componenții formează un compus solid
		b	componenți parțial miscibili în fază solidă
	II	a	puncte de topire apropiate ale compuşilor
		a <sub>1</sub>	puncte de topire diferite ale compuşilor
		a <sub>2</sub>	componenți imiscibili în fază solidă
		b	componenți complet miscibili în fază solidă
4	I	a	componenți parțial miscibili în fază solidă
		a <sub>1</sub>	componenți complet miscibili în fază solidă
		a <sub>2</sub>	componenți parțial miscibili în fază solidă
	II	a	patru componenți diferiți
		a <sub>1</sub>	perechi de săruri conjugate
		a <sub>2</sub>	perechi de săruri conjugate

Temperatura și compoziția eutecticului se pot găsi prin rezolvarea sistemului de ecuații Schröder. În cazul unui sistem cu comportare ideală, înseamnă de fapt rezolvarea sistemului în punctul eutectic, adică:

$$x_1 = \exp \left[ \frac{\Delta' H_1}{R} \left( \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [\text{V.151}]$$

$$1 - x_1 = \exp \left[ \frac{\Delta' H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{i2}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [\text{V.152}]$$

care conduce la:

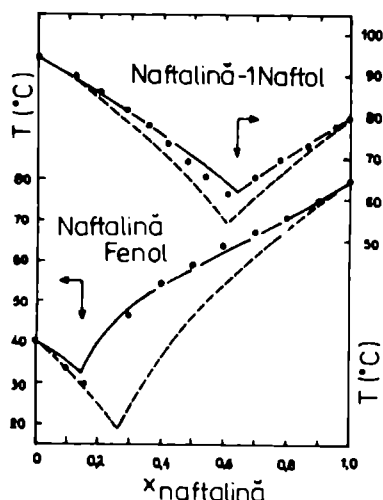
$$\exp \left[ \frac{\Delta' H_1}{R} \left( \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_i} \right) \right] + \exp \left[ \frac{\Delta' H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{i2}} - \frac{1}{T_i} \right) \right] = 1 \quad [\text{V.153}]$$

care se poate rezolva prin metoda încercărilor.

Dacă se cunosc coeficienții de activitate ca funcții de compoziție și temperatură, condiția de punct eutectic înseamnă rezolvarea simultană a ecuațiilor:

$$\gamma_1 x_1 = \exp \left[ \frac{\Delta' H_1}{R} \left( \frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_i} \right) \right] \quad [\text{V.154}]$$

$$\gamma_2 (1 - x_1) = \exp \left[ \frac{\Delta' H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{i2}} - \frac{1}{T_i} \right) \right] \quad [\text{V.155}]$$



Cele mai bune metode pentru prezicerea coeficienților de activitate în acest tip de echilibru s-au dovedit a fi ASOG și UNIFAC. În figura V.48 este prezentată prezicerea echilibrului lichid-solid al sistemului naftalină-fenol și naftalină - 1 naftol [65].

Dacă se cunosc coordonatele punctului eutectic se pot calcula coeficienții de activitate folosind ecuația:

$$\gamma_i = \frac{1}{x_i} \exp \left[ \frac{\Delta' H_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) \right] \quad [\text{V.156}]$$

Fig. V. 48. Echilibrul solid-lichid calculat cu ecuația ASOG

Coeficienții de activitate astfel obținuți sunt utilizați pentru calcularea parametrilor ecuațiilor de corelare de tip NRTL, Wilson etc., așa că se poate desena întreaga curbă de topire. Ecuația Wilson nu poate reprezenta coeficienții de activitate pe tot domeniul de concentrație datorită parametrilor negativi care sunt inacceptabili.

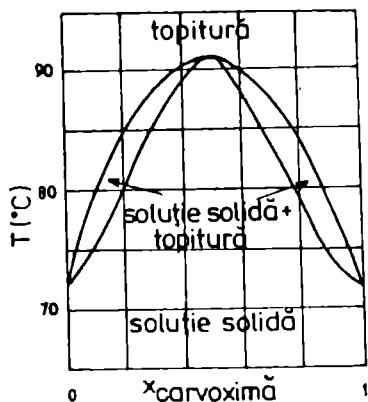


Fig. V.49. Echilibrul solid-lichid în sistemul d-carvoximă - l-carvoximă

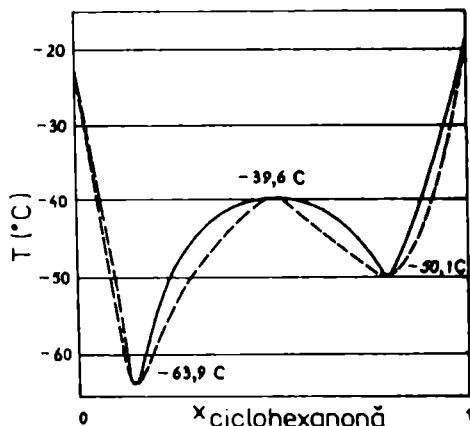


Fig. V.50. Echilibrul lichid-solid în sistemul  $\text{CCl}_4$ -ciclohexanonă

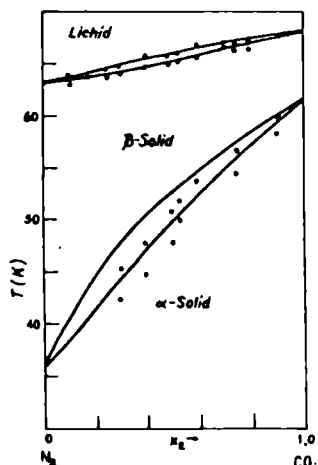


Fig. V.51. Echilibrul solid-lichid în sistemul azot - monoxid de carbon

În condițiile compensării ideale a compusului intermolecular, ecuația [V.156] poate fi utilizată pentru calcularea entalpiei de topire:

$$\Delta' H = \frac{R \ln(1/x_1)}{\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_i}} \quad [\text{V.157}]$$

și verificarea legii Walden care arată că entropia de topire este 13 cal/mol·K.

Altă diagramă de fază lichid-solid reprezentativă este cea a sistemului d-carvoximă - l-carvoximă, care prezintă un punct maxim de topire (figura V.49).

Sistemul tetraclorură de carbon - ciclohexanonă [75] (figura V.50) formează un compus intermolecular cu punct de topire  $-39,6^{\circ}\text{C}$ . Acesta formează, la rândul său, soluții eutectice cu fiecare component pur cu temperaturile eutectice de  $-50,1^{\circ}\text{C}$  și respectiv  $-63,9^{\circ}\text{C}$ .

Sistemul azot-monoxid de carbon [76] are o comportare și mai bizară prezentând două diagrame diferite - una pentru echilibrul lichid-faze solide și una pentru echilibrul între cele două faze solide ale sistemului (figura V.51).

### V.3.3.2. Echilibrul lichid-solid în sisteme cu miscibilitate parțială în fază lichidă sau solidă

Un exemplu de sistem cu faze lichide imiscibile în echilibru cu solidele corespunzătoare îl constituie sistemul fenol - apă a cărui diagramă de fază este desenată în figura V.52 (a). În poziția (b) este dată diagrama de fază a sistemului trifenilmetan - *m*-fenilendiamină care formează faze lichide imiscibile și un compus intermolecular 1:1 în fază solidă care se descompune mai jos de punctul său de topire.

Sisteme care conțin solide parțial miscibile în echilibru de fază lichid-solid sunt mai puțin comune. În figura V.53 sunt prezentate astfel de sisteme: sistemul azoxibenzen + azobenzen (a) care formează soluții solide și sistemul *p*-cloroiodobenzen + *p*-diodobenzen (b) care formează soluții solide și are un punct peritectic.

Studierea echilibrelor de faze parțial miscibile solide este dificilă din cauza vitezei extrem de mici a procesului de difuzie.

În schimb, literatura de specialitate este extrem de bogată în sisteme cu faze solide nemiscibile.

Transformările de fază în soluții solide pot avea loc cu apariție de eutectic sau printr-un proces peritectic care decurge conform procesului:

soluție solidă  $\alpha$  = soluție solidă  $\beta$  + lichid

Studierea intensă a acestor tipuri de diagrame în special în topituri de metale a fost făcută de Rudman [77] și Lupis [78].

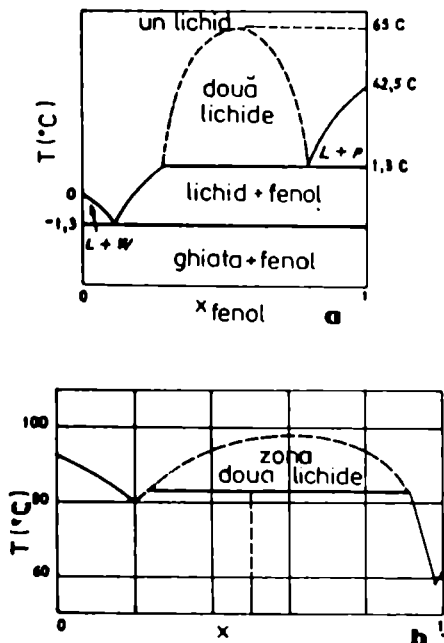


Fig. V.52. Diagrame de fază lichid-solid cu faze parțial miscibile

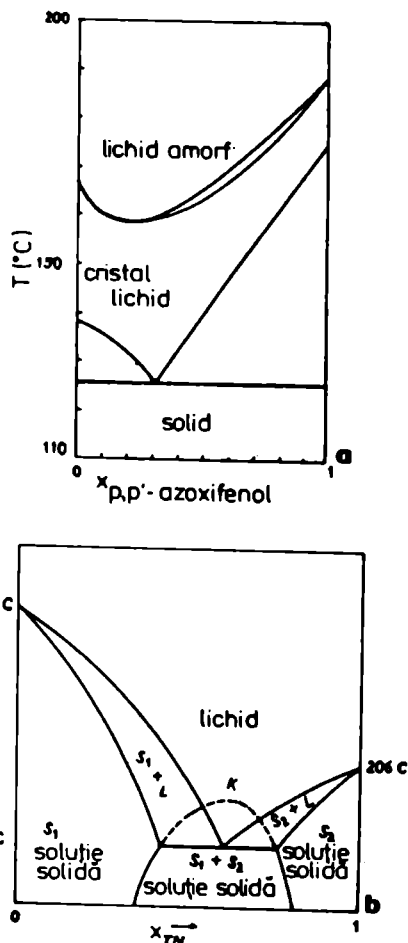
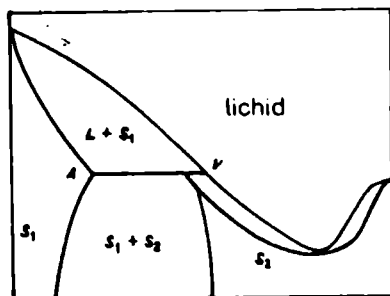
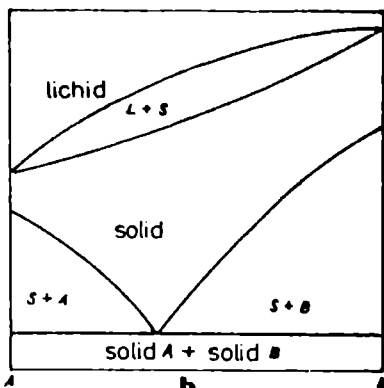


Fig. V.53. Sisteme cu miscibilitate parțială în fază solidă

În cazul apariției fazelor solide, egalitatea [V.125] a fugacităților se modifică incluzând și coeficienții de activitate ai fazei solide ai ambilor componenți. Dacă se neglijează efectul termenului  $\Delta G$  și al presiunii, se obține:



a



b

Fig. V.54. (a) Sistem peritectic cu punct minim de topire;  
(b) Eutectic în sistemul Fe-C la 721°C și 0,9%C

$$\gamma_1^s x_1^s = (\gamma_1^l x_1^l) (f_1^{ls} / f_1) = \gamma_1^l x_1^l \exp \left[ \frac{\Delta' S_1}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] \quad [\text{V.158}]$$

$$\gamma_2^s x_2^s = (\gamma_2^l x_2^l) (f_2^{ls} / f_2) = \gamma_2^l x_2^l \exp \left[ \frac{\Delta' S_2}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] \quad [\text{V.159}]$$

Însumând solubilitățile în faza lichidă sau solidă, se obține:

$$x_1^l + x_2^l = \left( \frac{\gamma_1^l}{\gamma_1^s} \right) x_1^s \exp \left[ \frac{\Delta' S_1}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] + \left( \frac{\gamma_2^s}{\gamma_2^l} \right) x_2^s \exp \left[ \frac{\Delta' S_2}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] = 1 \quad [\text{V.160}]$$

și

$$x_1^s + x_2^s = \left( \frac{\gamma_1^l}{\gamma_1^s} \right) x_1^l \exp \left[ \frac{\Delta' S_1}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] + \left( \frac{\gamma_2^s}{\gamma_2^l} \right) x_2^l \exp \left[ \frac{\Delta' S_2}{R} \left( 1 - \frac{T_n}{T} \right) \right] = 1 \quad [\text{V.161}]$$



## Bibliografie

1. H. Rencn, L. Asselineau, G. Cohen și C. Raimbault, *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide*, Ed. Technip, 1971.
2. S. Skjold-Jorgensen, P. Rasmussen și A. Fredenslund, *Chem. Eng. Science*, 35, 2389-2403 (1980).
3. J. A. Barker, *Australian J. Chem.*, 6, 207-210 (1953).
4. J. M. Prausnitz, *Proceedings, 2<sup>nd</sup> International Conference*, Berlin, EFCE, DECHEMA, 231-282 (1980).
5. T. E. Daubert, M. S. Graboski și R.P. Danner, *Documentation of the Basis for Selection of the Contents of Chapter 8 - Vapor-Liquid Equilibrium K-Values in Technical Data Book - Petroleum Refining, No 8-78, American Petroleum Institute*, 1978.
6. M. K. Shah și P. R. Bishnoi, *Canad. J. Chem. Eng.* 56, 478-486 (1978).
7. W. J. Sim și T. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 386-393 (1980).
8. X. C. Chao și J. D. Seader, *A. I. Ch. E. Journal* 7, 598-605 (1961).
9. J. C. Grayson și C. W. Streed, *Sixth World Petroleum Congress Proceedings, Sect III*, 233-245 (1965).
10. K. L. Robinson și K. C. Chao, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 10, 221-229 (1971).
11. B. I. Lee și M. G. Kesler, *A. I. Ch. E. Journal* 21, 510-527 (1975).
12. G. Maffiolo, J. Vidal și L. Asselineau, *Chem. Eng. Science* 30, 625-630 (1975).
13. J. C. van Ness și M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*, MacGraw Hill, 248-261, 1982.
14. J. M. Prausnitz, T. Anderson, E. Greens, C. Eckert, R. Hsieh și J. O'Connell, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice Hall 55, 1980.
15. M. B. King, J. Al-Najjar și K. Kassim, *Chem. Eng. Science* 32, 1241-1252 (1977).
16. A. Fredenslund, J. Gmehling, M. L. Michelson, P. Rasmussen și J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16, 450-462 (1977).
17. J. G. Hayden și J. P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 209-216 (1975).

18. J. Drahos, L. Wichterle și E. Hala, *Fluid Phase Equilibria* **1**, 173-184 (1978).
19. H. G. Grayson și C. W. Streed, *Sixth World Petroleum Congress Proceedings*, Sect. III, 233-245 (1963).
20. W. Malesinski, *Azeotropy*, Interscience Publishers, Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1965.
21. B. H. Sage, *Thermodynamics of Multicomponent Systems*, Reinhold Publishing Company, 1965.
22. V. Yu. Aristovich și E. J. Stepanova, *J. Applied Chem.* **43**, 2217-2223 (1970).
23. I. Gaw și S. Swinton, *Nature* **212**, 283-284 (1966).
24. R. H. Ewell, J. M. Harrison și L. Berg, *Ind. Eng. Chem.* **36**, 871-875 (1944).
25. M. Hirata, S. Ohe și K. Nagahama, *Computer-Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier, 1976.
26. M. B. King, H. S. H. Al-Najjar și J. K. Ali, *Chem. Eng. Science* **34**, 1080-1082 (1979).
27. V. B. Kogan și I. N. Tsiparis, *J. Applied Chem USSR*, **41**, 2517-2521 (1968).
28. K. Shinoda, *Principles of Solution and Solubility*, Marcel Dekker, 1978.
29. M. K. J. Dack (editor), *Solutions and Solubilities*, Part I, Weissberger (editor) Wiley-Interscience, 1976.
30. J. M. Prausnitz și F. H. Shair, *A. I. Ch. E. Journal* **7**, 682-687 (1961).
31. J. M. Prausnitz, *J. Phys. Chem.* **66**, 640-645 (1962).
32. H. C. van Ness și M. M. Abbott, *A. I. Ch. E. Journal* **25**, 645-653 (1979).
33. J. P. O'Connell, *Proceedings, 2<sup>nd</sup> International Conference, Berlin EFCE, DECHEMA*, 445-456 (1980).
34. V. Brandani și J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilibria* **7**, 259-274 (1981).
35. W. B. Kay, *J. Phys. Chem.*, **68**, 827 (1964).
36. W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 459-465 (1938).
37. D. L. Katz și F. Karate, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 817-827 (1940).
38. K. C. Reid și B. L. Beegle, *A. I. Ch. E. Journal* **23**, 726-732 (1977).
39. J. Joffe și D. Zudkevitch, *A. I. Ch. E. Journal Symposium Series* **81**, 43-51 (1967).
40. E. Sarashina și J. Nahka, Y. Arai și S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan* **7**, 219-222 (1974).
41. M. J. Huron, *Chem. Eng. Science* **31**, 837-839 (1976).

42. D. Y. Peng și D. B. Robinson, A. I. Ch. E. Journal 23, 137-144 (1977).
43. R. A. Heidemann și A. M. Khalil, A. I. Ch. E. Journal 26, 769-779 (1980).
44. M. Karapetyans, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow, 1978.
45. J. M. M. Mendonca și K. E. Bett, *Chemical Engineering Thermodynamics*, 117-130, Ann Arbor Science, 1982.
46. V. Deiters și G. M. Schneider, Ber. Bunsenges Physik Chemie 80, 1316-1321 (1970).
47. K. Stephan și K. Schaber, Ger. Chem. Eng. 2, 38-45 (1979).
48. G. M. Schneider, *Chemical Thermodynamics* vol. 2, A Specialist Periodical Report, 105-116, The Chemical Society, London, 1978.
49. J. S. Rowlinson și F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3<sup>rd</sup> ed. Butterworth, 1982.
50. G. M. Schneider, E. Stahl și G. Wilke, *Extraction with Supercritical Gases*, Verlag Chemie, 1980.
51. M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray Jr. și P. Davidson, *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science, 1983.
52. Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, II 2a, 1960; IV 4b, 1972 și IV, vol. 3, 1975, Springer Verlag.
53. V. B. Kogan, V. M. Fridman și V. V. Kafarov, *Equilibrium between Liquid and Vapor*, Zvols. Izdatelsvo. Nauka, Moskow, 1966.
54. A. Maczynski (editor), *Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data for Technology*, PWN-Polish Scientific Publishers, 1976.
55. J. Gmehling și V. Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series vol. I, DECHEMA, 1977.
56. D. Kirschbaum, *Destillier und Rektifiziertchnik*, Verlag Chemie, 1969.
57. S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, 1985.
58. C.H.P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, 1983.
59. W. J. Lyman, W. F. Reehl și D. H. Resenblatt, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compound*, McGraw-Hill, 1982.
60. A. Fredenslund, J. Gmehling și P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, 1977.

61. T. Magnussen, P. Rasmussen și A. Fredenslund, *Ind Eng Chem Process Des. Dev.* 20, 331-339 (1981) și *Fluid Phase Equilibria* 4, 151-163 (1980).
62. K. Tochigi, M. Hiraya și K. Kojima, *J. Chem. Eng. Japan*, 13, 159-162 (1980).
63. D. K. Wyatt și L. T. Grady, *Physical Methods of Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Ed. B. W. Rossiter și R. C. Baetzold, vol. VI, *Determination of Thermodynamic Properties*, Chapter 4, p.283, 1992.
64. W. J. Mader și T. Grady, *Determination of Solubility* în A. Weissberger și B. W. Rossiter Ed., *Physical Methods of Chemistry*, vol. 1, part V, Wiley, New York, 1971.
65. J. Gmehling și V. Onken, *Int. Chem. Eng.* 19, 566-570 (1979).
66. H. Masuoka, R. Tawarayoshi și S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan* 12, 257-262 (1979).
67. J. Morimi și K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 1, 153-160 (1977).
68. G. S. Soave, *J. Chem. E. Symposium Series*, No.56, 1.1/1 - 1.2/16 (1979).
69. Y. Unno, D. Hoshino, K. Nagahama și M. Hirata, *J. Chem. Eng. Japan* 12, 81-85 (1979).
70. Y. Tsekanskaya, *Zh. Fiz. Khim.* 38, 2166 (1964).
71. R. T. Kurnik, S. J. Holla și R. C. Reid, *J. Chem. Eng. Data* 26, 47-51 (1981).
72. T. P. Zhuse, *Petroleum*, 298-300 (August 1960).
73. Y. Nyvlt, *Solid-Liquid Phase Equilibria*, Elsevier, 1977.
74. S. Ohe, *Computer-Aided Data Book of Vapour Pressure*, Data Publishing Company, Tokyo, 1976.
75. M. Parlaud, *Bull. Soc. Chem. France* (5), 17, 1239 (1950).
76. J. H. Hildebrand și R. L. Scott, *The Solubility of Non-Electrolytes*, Dover, 1964.
77. P. S. Rudman în H. Herman (editor) *Advances in Materials Research* 4, 147-197, Interscience, 1970.
78. C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, 1983.

## APENDIX A

În inecuația [1.40], dacă derivatele de ordinul II nu sunt nule, atunci condiția  $A_R < 0$  obligă ca suma celor trei termeni să fie negativă, indiferent de valorile lui  $dV^\beta$  și  $dU^\beta$ . În ecuația [1.40], în care notăm  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = A$ ,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = B \text{ și } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = C, \quad dV^\beta = x \text{ și } dU^\beta = y, \text{ devine:}$$

$$A_R = (Ax^2 + 2Bxy + Cy^2) < 0$$

Se dă factor comun forțat  $Ay^2$  și se obține:

$$A_R = Ay^2 \left( \left(\frac{x}{y}\right)^2 + 2\frac{B}{A}\frac{x}{y} + \frac{C}{A} \right) < 0$$

Pentru ca  $A_R$  să fie negativă, trebuie ca  $Ay^2 < 0$  și

$$\left[ \left(\frac{x}{y}\right)^2 + 2\frac{B}{A}\frac{x}{y} + \frac{C}{A} \right] > 0, \text{ de unde } \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V < 0.$$

Pentru ca paranteza să fie pozitivă se prelucrează relația în continuare notându-se  $\frac{x}{y} = t$ , și relația se scrie

$$t^2 + 2\frac{B}{A}t + \frac{C}{A} = \left(t + \frac{B}{A}\right)^2 - \frac{B^2}{A^2} + \frac{C}{A} = \left(t + \frac{B}{A}\right)^2 + \frac{CA - B^2}{A^2} > 0 \text{ de unde}$$

$CA - B^2 > 0$  adică:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U > \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}\right)^2$$

## APENDIX B. Parametri UNIFAQ

Grup principal	Subgrup	Nr.	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	Exemplu de atribuire de grup	
1 "CH <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub>	1	0,9011	0,848	Hexan	2 CH <sub>3</sub> , 4 CH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub>	2	0,6744	0,540		
	CH	3	0,4469	0,228	2-Metilpropan	3 CH <sub>3</sub> , 1 CH
	C	4	0,2195	0,000	Neopentan	4 CH <sub>3</sub> , 1 C
2 "C=C"	CH <sub>2</sub> =CH	5	1,3454	1,176	1-Hexenă	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =CH
	CH=CH	6	1,1167	0,867	2-Hexenă	2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH=CH
	CH <sub>2</sub> =C	7	1,1173	0,988	2-Metil-1-butenă	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =C
	CH=C	8	0,8886	0,676	2,3-Dimetilbutenă	3 CH <sub>3</sub> , 1 CH=C
	C=C	9	0,6605	0,485		4 CH <sub>3</sub> , 1 C=C
3 "ACH"	ACH	10	0,5313	0,400	Benzen	6 ACH
	AC	11	0,3652	0,120	Naftalenă	8 ACH, 2 AC
4 "ACCH <sub>2</sub> "	ACCH <sub>3</sub>	12	1,2663	0,968	Toluen	5 ACH, 1 ACCH <sub>3</sub>
	ACCH <sub>2</sub>	13	1,0396	0,660	Etilbenzen	1 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH <sub>2</sub>
	ACCH	14	0,8121	0,348	Cumen	2 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH
5 "OH"	OH	15	1,0000	1,200	2-Propanol	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 OH
6 "CH <sub>3</sub> OH"	CH <sub>3</sub> OH	16	1,4311	1,432	Metanol	1 CH <sub>3</sub> OH
7 "H <sub>2</sub> O"	H <sub>2</sub> O	17	0,9200	1,400	Apă	1 H <sub>2</sub> O
8 "ACOH"	ACOH	18	0,8952	0,680	Fenol	5 ACH, 1 ACOH
9 "CH <sub>2</sub> CO"	AH <sub>3</sub> CO	19	1,6724	1,488	Butanonă	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> CO
	CH <sub>2</sub> CO	20	1,4457	1,180	3-Pentanonă	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CO
10 "CHO"	CHO	21	0,9980	0,948	Aldehidă propionică	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CHO
11 "CCOO"	CH <sub>3</sub> COO	22	1,9031	1,728	Acetat de butil	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> COO
	CH <sub>2</sub> COO	23	1,6764	1,420	Propionat de metil	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> COO
12 "HCOO"	HCOO	24	1,2420	1,188	Format de etil	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 HCOO

Grup principal	Subgrup	Nr.	R <sub>c</sub>	Q <sub>c</sub>	Exemplu de atribuire de grup	
13 "CH <sub>2</sub> O"	CH <sub>3</sub> O	25	1,1450	1,088	Dimetil eter	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> O
	CH <sub>2</sub> O	26	0,9183	0,780	Dietil eter	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> O
	CH-O	27	0,6908	0,468	Diisopropil eter	4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CH-O
	FCH <sub>2</sub> O	28	0,9183	1,100	Tetrahidrofuran	3 CH <sub>2</sub> , 1 FCH <sub>2</sub> O
14 "CNH <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	29	1,5959	1,544	Metilamină	1 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	30	1,3692	1,236	Etilamină	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	CHNH <sub>2</sub>	31	1,1417	0,924	Isopropilamină	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNH <sub>2</sub>
15 "CNH"	CH <sub>3</sub> NH	32	1,4337	1,244	Dimetilamină	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> NH
	CH <sub>2</sub> NH	33	1,2070	0,936	Dietilamină	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH
	CHNH	34	0,9795	0,624	Diisopropilamină	4 CH <sub>2</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CHNH
16 "(C) <sub>3</sub> N"	CH <sub>3</sub> N	35	1,1865	0,940	Trimetilamină	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> N
	CH <sub>2</sub> N	36	0,9597	0,632	Trietilamină	3 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> N
17 "ACNH <sub>2</sub> "	ACNH <sub>2</sub>	37	1,0600	0,816	Anilină	5 ACH, 1 ACNH <sub>2</sub>
18 "Piridină"	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	38	2,9993	2,113	Piridină	1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	39	2,8332	1,833	2-Metilpiridină	1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	40	2,6670	1,553	2,3-Dimetilpiridină	2 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
19 "CCN"	CH <sub>3</sub> CN	41	1,8701	1,724	Acetonitril	1 CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>2</sub> CN	42	1,6434	1,416	Propionitril	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CN
20 "COOH"	COOH	43	1,3013	1,224	Acid acetic	1 CH <sub>3</sub> , 1 COOH
	HCOOH	44	1,5280	1,532	Acid formic	1 HCOOH
21 "CCI"	CH <sub>2</sub> Cl	45	1,4654	1,264	1-Clorbutan	1 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> Cl
	CHCl	46	1,2380	0,952	2-Clorpropan	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl
	CCl	47	1,0060	0,724	2-Clor-2-metilpropan	3 CH <sub>3</sub> , 1 CCl
22 "CCl <sub>2</sub> "	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48	2,2564	1,988	Diclorometan	1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	CHCl <sub>2</sub>	49	2,0607	1,684	1,1-Diclorometan	1 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl <sub>2</sub>
	CCl <sub>2</sub>	50	1,8016	1,448	2,2-Dicloropropan	3 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>2</sub>

Grup principal	Subgrup	Nr.	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	Exemplu de atribuire de grup	
23 "CCl <sub>3</sub> "	CHCl <sub>3</sub>	51	2,8700	2,410	Cloroform	1 CHCl <sub>3</sub>
	CCl <sub>3</sub>	52	2,6401	2,184	1,1,1-Triclorețan	1 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>3</sub>
24 "CCl <sub>4</sub> "	CCl <sub>4</sub>	53	3,3900	2,910	Tetraclorometan	1 CCl <sub>4</sub>
25 "ACCl"	ACCl	54	1,1562	0,844	Clorbenzen	5 ACH, 1 ACCl
26 "CNO <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	55	2,0086	1,868	Nitrometan	1 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	56	1,7818	1,560	1-Nitropropan	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	57	1,5544	1,248	2-Nitropropan	2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNO <sub>2</sub>
27 "ACNO <sub>2</sub> "	ACNO <sub>2</sub>	58	1,4199	1,104	Nitrobenzen	5 ACH, 1 ACNO <sub>2</sub>
28 "CS <sub>2</sub> "	CS <sub>2</sub>	59	2,0570	1,650	Disulfidă de carbon	1 CS <sub>2</sub>
29 "CH <sub>3</sub> SH"	CH <sub>3</sub> SH	60	1,8770	1,676	Metanetioli	1 CH <sub>3</sub> SH
	CH <sub>2</sub> SH	61	1,6510	1,368	Etanetioli	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> SH
30 "Furfural"	Furfural	62	3,1680	2,481	Furfural	1 Furfural
31 "DOH"	DOH	63	2,4088	2,248	1,2-Etandiol	1 DOH
32 "I"	I	64	1,2640	0,0992	Iodetan	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 I
33 "Br"	Br	65	0,9492	0,832	Brommetan	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 Br
34 "C≡C"	CH≡C	66	1,2920	1,088	1-Hexină	1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH≡C
	C≡C	67	1,0613	0,784	2-Hexină	2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 C≡C
35 "DMSO"	DMSO	68	2,8266	2,472	Dimetilsulfoxid	1 DMSO
36 "ACRY"	ACRY	69	2,3144	2,052	Acrilonitril	1 ACRY
37 "CICC"	Cl-(C=C)	70	0,7910	0,724	Triclorețenă	1 CH=C, 3 Cl-(C=C)
38 "ACF"	ACF	71	0,6948	0,524	Hexafluorbenzen	6 ACF
39 "DMF"	DMF	72	3,0856	2,736	N,N-Dimetilformamidă	1 DMF
	HCON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	73	2,6322	2,120	N,N-Dietilformamidă	2 CH <sub>3</sub> , 1 HCON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
40 "CF <sub>2</sub> "	CF <sub>3</sub>	74	1,4060	1,380	Perfluorhexan	2 CF <sub>3</sub> , 4 CF <sub>2</sub>
	CF <sub>2</sub>	75	1,0105	0,920		
	CF	76	0,6150	0,460	Perfluormetilciclohexan	1 CF <sub>3</sub> , 5 CF <sub>2</sub> , 1 CF
41 "COO"	COO	77	1,3800	1,200	Acrilat de metil	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =CH, 1 COO



Grup principal	Subgrup	Nr.	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	Exemplu de atribuire de grup	
42 "SiH <sub>2</sub> "	SiH <sub>3</sub>	78	1,6035	1,263	Metilsilen	1 CH <sub>3</sub> , 1 SiH <sub>3</sub>
	SiH <sub>2</sub>	79	1,4443	1,006	Dietilsilen	2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 SiH <sub>2</sub>
	SiH	80	1,2853	0,749	Heptametiltrisiloxan	7 CH <sub>3</sub> , 2 SiO, 1 SiH
	Si	81	1,0470	0,410	Hexametildisiloxan	6 CH <sub>3</sub> , 1 SiO, 1 Si
43 "SiO"	SiH <sub>2</sub> O	82	1,4838	1,062	1,3-Dimetildisiloxan	2 CH <sub>3</sub> , 1 SiH <sub>2</sub> O, 1 SiH <sub>2</sub>
	SiHO	83	1,3030	0,764	1,1,3,3-Tetrametildisiloxan	4 CH <sub>3</sub> , 1 SiHO, 1 SiH
	SiO	84	1,1044	0,466	Octametilciclotetrasiloxan	8 CH <sub>3</sub> , 4 SiO
44 "NMP"	NMP	85	3,9810	3,200	N-Metilpirolidon	1 NMP
45 "CClF"	CCl <sub>3</sub> F	86	3,0356	2,644	Triclorfluormetan	1 CCl <sub>3</sub> F
	CCl <sub>2</sub> F	87	2,2287	1,916	Tetraclor-1,2-difluoretan	2 CCl <sub>2</sub> F
	HCCl <sub>2</sub> F	88	2,4060	2,116	Diclorfluormetan	1 HCCl <sub>2</sub> F
	HCClF	89	1,6493	1,416	1-Clor-1,2,2,2-tetrafluoretan	1 CF <sub>3</sub> , 1 CHClF
	CClF <sub>2</sub>	90	1,8174	1,648	1,2-Diclortetrafluoretan	2 CClF <sub>2</sub>
	HCClF <sub>2</sub>	91	1,9670	1,828	Clordifluormetan	1 HCClF <sub>2</sub>
	CClF <sub>3</sub>	92	2,1721	2,100	Clortrifluormetan	1 CClF <sub>3</sub>
46 "CON"	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	93	2,6243	2,376	Diclordifluormetan	1 CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	CONH <sub>2</sub>	94	1,4515	1,248	Acetamidă	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONH <sub>2</sub>
	CONHCH <sub>3</sub>	95	2,1905	1,796	N-Metilacetamidă	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>3</sub>
	CONHCH <sub>2</sub>	96	1,9637	1,488	N-Etilacetamidă	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>2</sub>
	CONH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	97	2,8589	2,428	N,N-Dimetilacetamidă	1 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	CONCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	98	2,6322	2,120	N,N-Metiletilacetamidă	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
	CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	99	2,4054	1,812	N,N-Dietilacetamidă	3 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
47 "OCCOH"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	100	2,1226	1,904	2-Etoxiolanol	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	101	1,8952	1,592	2-Etoxi-1-propanol	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
48 "CH <sub>2</sub> S"	CH <sub>3</sub> S	102	1,6130	1,368	Dimetilsulfidă	1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> S
	CH <sub>2</sub> S	103	1,3863	1,060	Dietilsulfidă	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> S
	CHS	104	1,1589	0,748	Diisopropilsulfidă	4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CHS
49 "Morfolină"	MORPH	105	3,4740	2,796	Morfolină	1 MORPH
50 "Tiofen"	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	106	2,8569	2,140	Tiofen	1 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	107	2,6908	1,860	2-Metiltiofen	1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S
	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	108	2,5247	1,580	2,3-Dimetiltiofen	2 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S

# **APENDIX C**

Valoarea constantelor în ecuația Prausnitz:  $\ln f_i^L = C_1 + C_2/T + C_3/T + C_4 \ln T$  (atm)

Substanța	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$\cdot K \cdot$
Azot	44.2059460	-1058.6545	0.041087754	-7.75000	63-112
CO	50.0429239	-1201.1052	0.041779950	-8.80000	68-119
Argon	41.8128066	-1170.9000	0.032032609	-6.98000	84-135
Oxigen	41.8709559	-1224.0202	0.030413136	-6.89500	54-135
Metan	38.3741899	-1419.2160	0.021939158	-5.96200	90-170
Kripton	45.0344191	-1634.8780	0.023946285	-7.15693	116-209
CF <sub>4</sub>	53.7102928	-2284.3398	0.018916287	-8.18081	128-189
Etilenă	65.8629494	-2783.5525	0.023359992	-10.40200	100-250
CO <sub>2</sub>	111.8988495	-4341.5281	0.034886196	-18.18100	217-274
Propan	69.7179871	-3854.5842	0.017343953	-10.48090	160-331
<i>n</i> -butan	45.1842532	-3778.4598	0.008560725	-6.00000	292-425
Eter etilic	61.6057205	-5260.1890	0.006170407	-8.10000	227-353
2-metil-C <sub>5</sub>	95.3448400	-6435.9872	0.015864708	-14.00000	277-357
Me-acetat	87.2105808	-6477.0645	0.013061397	-12.40000	253-493
<i>n</i> -hexan	113.2828617	-7151.4899	0.019950338	-17.00000	259-365
Acetonă	3.2157274	-3969.2218	-0.008368738	2.00000	273-366
Metanol	49.9513216	-5970.8229	0.004249923	-5.79200	263-493
Etanol	123.9120350	-8754.0896	0.020198435	-18.10000	280-370
Cloroform	129.7987595	-7443.2153	0.026041523	-20.00000	273-373
<i>n</i> -propanol	-193.4523201	-471.2726	-0.065109104	37.00000	293-393
<i>n</i> -heptan	122.7654028	-8141.3862	0.019576170	-18.27200	290-397
Izooctan	105.5668631	-7434.5352	-0.016244866	-15.48190	280-398
Acetonitril	-27.3364758	-3168.5819	-0.013622597	7.00000	293-377
Ciclohexan	98.5855598	-6943.3635	0.015212700	-14.37200	280-378
CCl <sub>4</sub>	43.7312222	-5270.9369	0.001759723	-5.00000	273-393
<i>n</i> -butanol	86.9184361	-9933.2975	-0.004680619	-10.00000	295-413
Benzen	133.3127518	-8026.2913	0.023929663	-20.29000	280-377
<i>n</i> -octan	33.9437938	-6144.6379	-0.003676422	-2.85000	293-433
Me-Ciclo-C <sub>6</sub>	114.3106956	-7694.6047	0.018644080	-17.00000	270-400
Me- <i>i</i> -butilcetonă	162.0804634	-10040.5873	0.025114447	-24.49000	286-415
Nitrometan	98.6363039	-7559.9156	0.014741749	-14.17000	294-383
2-nitropropan	116.6243849	-8457.0896	0.017309569	-17.06100	298-403
Toluen	115.9658813	-8111.7556	0.017867804	-17.09000	279-409
Nitroctan	133.7920704	-8921.0548	0.021761172	-20.00000	298-397
1-nitropropan	123.4715815	-8970.7290	0.018043444	-18.09000	298-415
Apă	70.4346943	-7362.6981	0.006952085	-9.00000	273-398
Furfurol	-213.5877819	2887.9618	-0.040982038	37.00000	317-443

VERIFICAT  
2007



VERIFICAT  
2017

---

---

**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 396/1998,  
la Tipografia Editurii Universității din București**

---

---





**ISBN 973-575-284-0**

**Lei 32500**