

# MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI

## TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON MODEL

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

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

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

## NRTL MODEL

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

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

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

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

### Oznake

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

### Podoznake

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

## UNIQUAC MODEL

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

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

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

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

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

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

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

### Oznake

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

### Podoznake

$i, j, k$ , oznaka komponente

### Nadoznake

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

## UNIFAC MODEL

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

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

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

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

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

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

### Oznake

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

### Podoznake

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

### Nadoznake

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

## ASOG MODEL

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Oznake

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

### Podoznake

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

### Nadoznake

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