

POROVNANIE ROVNÍC PRE VYJADRENIE FÁZOVÝCH ROVNOVÁH

J. DYKYJ, P. KLÚČOVSKÝ

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Úvod

Hoci pre analytické vyjadrenie fázových rovnováh, najmä rovnováh kvapalina—para navrhli rozliční autori veľmi mnoho rovníc, je možné prakticky všetky rovnice rozdeliť do dvoch veľkých skupín [5]. Prvú skupinu tvoria rovnice, ktoré sa dajú odvodiť z Wohlovho rozvoja pre dodatkovú zmiešavaciu voľnú entalpiu [1]. Do druhej skupiny môžeme zaradiť rovnice, ktoré sú osobitným prípadom Hálvho rozvoja [7]. Závislosť relatívnej prechavosti binárnych systémov od zloženia možno vyjadriť dvojakým spôsobom: buď rovnicou odvodenou z Wohlovho rozvoja [5], alebo Hálvovým rozvojom. Pri praktickej aplikácii oboch rovníc možno voľiť ľubovoľný počet empirických konštánt podľa toho, ako presne chceme vyjadriť experimentálne výsledky. Pri rovnakom počte empirických konštánt závisí presnosť reprodukcie pokusných údajov od tvaru funkcie. Z praktického hľadiska je preto veľmi zaujímavé, ktorá z uvedených rovníc opisuje experimentálne údaje presnejšie.

Voľba rovníc a výber experimentálnych údajov

Pre porovnávacie pokusy sme volili tri rovnice, vyplývajúce z Wohlovho rozvoja, a dve rovnice, vyplývajúce z Hálvho rozvoja. Z Wohlových rovníc sme volili jednak rovnicu pre relatívnu prechavosť [5]:

$$\log \alpha = \frac{1 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + \dots + a_n x_1^n}{b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_1^2 + \dots + b_m x_1^m} \quad (1)$$

jednak rovnicu, ktorá sa získa delením čitateľa rovnice (1) menovateľom [Dodgeovu [3] rovnicu]:

$$\log \alpha = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 + \dots \quad (2)$$

Tieto rovnice sme porovnávali s Hálvovým rozvojom jednak v nezmenenej forme:

$$\alpha = \frac{1 + a'_1 x_1 + a'_2 x_1^2 + \dots + a'_n x_1^n}{b'_0 + b'_1 x_1 + b'_2 x_1^2 + \dots + b'_m x_1^m} \quad (3)$$

jednak s rovnicou analogickou rovnici (2):

$$\alpha = A'_0 + A'_1 x_1 + A'_2 x_1^2 + \dots \quad (4)$$

Vo všetkých prípadoch sme sa obmedzili na tri konštanty. Preto sme navzájom porovnávali tieto rovnice:

$$\log \alpha = \frac{1 + a_1 x_1}{b_0 + b_1 x_1} \quad (5)$$

$$\log \alpha = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{1 + a'_1 x_1}{b'_0 + b'_1 x_1} \quad (I)$$

$$\alpha = A'_1 + A'_1 x_1 + A'_2 x_1^2 \quad (II)$$

V rovniciach (I) a (II) závisle premennou je relatívna prchavosť α , kým v rovniciach, odvodených z Wohlovho rozvoja, logaritmus relatívnej prchavosti. Aby bolo možné porovnať obidva typy rovníc, bolo potrebné previesť rovnice (5) a (6) na tvar

$$\alpha = (\exp_{10}) \frac{1 + a_1 x_1^*}{b_0 + b_1 x_1} \quad (III)$$

$$\alpha = (\exp_{10}) (A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2) \quad (IV)$$

Nakoniec sa pri niekoľkých príkladoch vypočítali konštanty vhodne upravenej van Laarovej rovnice. Ako je známe, van Laarovu rovnicu [13] možno z Wohlovho rozvoja [17] odvodiť zavedením určitých zjednodušujúcich predpokladov. Van Laar zanedbáva vo všeobecnom Wohlovom rozvoji všetky členy, ktoré vyjadrujú medzi-molekulovú interakciu v skupinách s väčším počtom molekúl než tri. Wohlov rozvoj sa tým zjednoduší na tvar

$$\frac{\Delta G^E}{2,303 RT(q_1 x_1 + q_2 x_2)} = 2a_{12} z_1 z_2 + 3a_{112} z_1^2 z_2 + 3a_{122} z_1 z_2^2$$

Ďalej predpokladá, že koeficienty a_{112} a a_{122} sú rovnaké. Za týchto predpokladov možno logaritmy aktivitačných koeficientov zložiek binárneho roztoku vyjadriť rovnicami:

$$\log \gamma_1 = A z_2^2 = \frac{A x_2^2}{(x_1 A/B + x_2)^2} \quad (7)$$

$$\log \gamma_2 = B z_1^2 = \frac{B x_1^2}{(x_2 B/A + x_1)^2}, \quad (7a)$$

kde $A = q_1(2a_{12} + 3a_{122})$, $B = q_2(2a_{12} + 3a_{112})$.

Za predpokladu, že plynná fáza je ideálna, z definície relatívnej prchavosti a z Raoultovho zákona vyplýva:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{x_2}{x_1} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

Preto

$$\log \alpha = \log \frac{P_1^0}{P_2^0} + \log \gamma_1 - \log \gamma_2 \quad (8)$$

*Na rozdiel od bežne používaného symbolu „exp“, ktorý označuje exponent základu prirodzených logaritmov, označujeme symbolom (\exp_{10}) exponent čísla 10:
(\exp_{10}) $n = 10^n$

Dosadením rovníc (7) a (7a) do rovnice (8) dostaneme po úprave:

$$\log \alpha = \log \frac{P_1^0}{P_2^0} + \frac{AB^2x_2^2 - A^2Bx_1^2}{(Ax_1 + Bx_2)^2} \quad (9)$$

Pretože v prípade izotermických rovnováh je veličina P_1^0/P_2^0 konštantná, môžeme dať van Laarovej rovnici konečný tvar:

$$\alpha = (\exp_{10}) \left[K + \frac{AB^2x_2^2 - A^2Bx_1^2}{(Ax_1 + Bx_2)^2} \right], \quad (V)$$

kde $K = \log(P_1^0/P_2^0)$.

Wohlov a Hálov rozvoj platí prísne len pre izotermické rovnováhy. Pre vyjadrenie izobarických rovnováh sa používajú tie isté rovnice. Preto pri porovnávaní jednotlivých rovníc sme použili príklady izotermických, ako aj izobarických rovnováh. Pri izobarických rovnováhach konštanta K v rovnici (V) stráca svoj pôvodný zmysel a stáva sa empirickou konštantou, ktorú je potrebné počítat podobne ako konštanty A a B . V rovnici (V) sú preto tri empirické konštanty podobne ako v ostatných porovnávaných rovniciach. Aby bolo možné porovnávať všetky rovnice pomocou všetkých príkladov, počítala sa konštanta K aj pri izobarických rovnováhach tak, ako by to bola empirická konštanta.

Rovnice (I) a (II), ako aj rovnice (5) a (6) sú rovnicami druhého stupňa, ak uvažujeme ako závisle premennú $\log \alpha$. Z mnohých publikovaných rovnováh kvapalina—para sme vybrali len tie údaje, kde krivka $\alpha = f(x_1)$, resp. $\log \alpha = F(x_1)$ nemala inflexné body. Nebrali sme preto do úvahy bináry, ako je napríklad voda—acetonitril, etanol—izooktán a pod. Ďalej sme nespracovávali rovnováhy, o ktorých sa dalo predpokladať, že sa budú len málo líšiť od ideálnych systémov. Napokon sme vynesli údaje, kde jednotlivé body netvorili pri grafickom znázornení dost hladkú krivku. Okrem týchto obmedzení bol výber experimentálnych údajov čiste náhodný.

Metodika a výsledky výpočtov

Konštanty uvažovaných rovníc (I, II, III, IV, V) sa dajú počítat rozličným spôsobom. Aby bolo možné navzájom porovnať jednotlivé rovnice, bolo potrebné voliť takú metódu výpočtu, ktorá dáva uspokojivé výsledky a pritom sa dá použiť pri všetkých rovniciach. Preto pre numerický výpočet konštant všetkých rovníc sa zvolila metóda najmenších štvorcov.

Touto metódou možno počítat priamo konštanty rovnice (II). Ostatné rovnice sú z hľadiska konštant ako premenných nelineárne, preto konštanty bolo potrebné počítat postupnou aproximáciou vypočítaných opráv [12]. Konštanty sa počítali s takou presnosťou, aby hodnota relatívnej prechavosti bola vyjadrená s presnosťou $\pm 0,001$, výnimocne $\pm 0,002$. Počet aproximácií potrebný na výpočet konštant bol rozličný a pohyboval sa od 3 do 10. Pre výpočty podobného druhu sa dnes používajú elektrónkové počítačacie stroje s vhodnými programami. Žiaľ, v čase, keď sa príklady počítali, nebol v ČSSR k dispozícii taký stroj. Pre výpočet konštant volených príkladov bolo potrebné urobiť na elektrickej kalkulačke niekoľko desiatok tisíc početových úkonov.

Aby hodnoty $\log \alpha$ neboli záporné (pre $\alpha < 1$), v niektorých prípadoch sme konštanty rovníc (III) a (IV) počítali tak, aby vypočítaná hodnota funkcie bola desatnásobkom relatívnej prechavosti α . V tab. 2 sú takto vypočítané konštanty označené hviezdíčkou.

Ako kritérium presnosti, s ktorou daná rovnica opisuje experimentálne údaje, zvolila sa veličina

Tabuľka 1
Hodnoty veličiny Δ

Por. číslo	Opis sústavy	Počet meraní n	Hodnoty veličiny Δ , vypočítané z rovnice					Literatúra
			<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
Izotermické rovnováhy								
1	etanol(1)—voda(2), 60, 65 °C	11	0,069	0,427	0,059	0,119	0,062	[9]
2	CCl ₄ (1)—etanol(2), 45 °C	13	0,055	0,077	0,045	0,059	—	[1]
3	dusík(1)—kyslík(2), 153 °C	10	0,007	0,007	0,007	0,007	—	[4]
4	kyselina octová(1)—etylbenzén(2), 60 °C	10	0,051	0,111	0,039	0,039	0,039	[16]
5	benzén(1)—cyklohexán(2), 39, 99 °C	7	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	[14]
Izobarické rovnováhy								
6	acetón(1)—metanol(2), 752 mm Hg	13	0,070	0,070	0,068	0,061	0,068	[8]
7	acetón(1)—CCl ₄ (2), 760 mm Hg	14	0,024	0,067	0,020	0,034	—	[2]
8	acetón(1)—chloroform(2), 760 mm Hg	9	0,027	0,024	0,024	0,023	—	[10]
9	toluén(1)—izobutanol(2), 760 mm Hg	18	0,049	0,045	0,044	0,040	—	[11]
10	benzén(1)—cyklohexán(2), 760 mm Hg	9	0,019	0,025	0,019	0,021	0,020	[15]
11	metanol(1)—dichlóretán(2), 760 mm Hg	9	0,219	1,670	0,182	0,325	—	[6]

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i^2} \quad (10)$$

kde n je počet meraní a δ rozdiel medzi experimentálnou hodnotou relatívnej prchavosti α_{exp} a hodnotou vypočítanou z rovnice α_{exp} ($\delta = \alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{vyp}}$). Čím menšia je číselná hodnota veličiny Δ , tým s väčšou presnosťou daná rovnica opisuje pokusné údaje.

Výsledky výpočtov sú uvedené v tab. 1 a 2. V tab. 1 sú hodnoty Δ pre rozličné rovnice, v tab. 2 číselné hodnoty konštánt. Pre úsporu miesta nie sú uvedené jednotlivé hodnoty x_1 a im prislúchajúce hodnoty vypočítanej a nameranej relatívnej prchavosti.

Tabuľka 2

a) Hodnoty konštánt rovnic vyplývajúcich z Hállovho rozvoja

Por. číslo sústavy	Konštanty rovnice (I)			Konštanty rovnice (II)		
	a_1	b'_0	b'_1	A'_0	A'_1	A'_2
Izotermické rovnováhy						
1	−0,286 12	0,076 59	0,747 15	8,821 81	−21,175 74	13,998 15
2	−1,005 70	0,146 41	0,237 13	6,585 56	−12,733 65	6,421 77
3	−0,339 95	0,471 48	−0,016 07	2,122 07	−0,655 19	−0,016 273
4	−0,654 92	0,154 22	0,419 94	5,898	−11,697	6,905 8
5	−0,453 35	0,670 86	0,211 61	1,484 7	−1,093 3	0,231 41
Izobarické rovnováhy						
6	−0,687 08	0,424 81	0,011 90	3,358 8	−1,715 08	0,078 49
7	−0,365 35	0,209 28	0,492 48	4,401 9	−7,163 1	3,824 3
8	1,741 31	1,775 93	−0,529 77	0,581 1	0,990 8	0,624 7
9	−0,867 83	0,398 11	0,259 10	2,484 9	−3,433 6	1,188 7
10	0,055 96	0,592 46	0,851 11	1,616 7	−1,567 6	0,707 4
11	−0,878 46	0,043 11	0,494 87	16,835 7	−48,637 2	34,106 3

Diskusia o numerických výsledkoch

Pre porovnanie jednotlivých rovnic sú rozhodujúce výsledky, uvedené v tab. 1. Tieto výsledky treba však posudzovať veľmi kriticky.

Keby sme mali k dispozícii absolútne presné rovnovážne údaje, stačilo by porovnať uvažované rovnice na jednom reprezentatívnom príklade. Najlepšia rovnica by bola tá, ktorá by dávala najmenšie odchýlky od ideálnych údajov. Žiaľ, všetky experimentálne výsledky, ktoré máme, sú zatažené rôzne veľkými kladnými alebo zápornými náhodilými chybami. Ak vypočítame konštanty určitej interpolačnej rovnice, dostaneme nakoniec rovnicu krivky, ktorá sa neblíži ideálne správnym hodnotám, ale experimentálnym hodnotám

Tabuľka 2

b) Hodnoty konštánt rovníc vyplývajúcich z Wohlovho rozvoja

Por. číslo sústavy	Konštanty rovnice (III)			Konštanty rovnice (IV)			Konštanty rovnice (V)		
	a_1	b_0	b_1	A_0	A_1	A_2	K	A	B
Izotermické rovnováhy									
1	-1,070 39	0,932 99	1,624 91	1,030 34	-2,162 03	1,172 46	0,343 44	0,722 53	0,363 81
2	-0,895 11*	0,548 08*	-0,216 15*	0,823 12	-0,868 40	-0,555 29	—	—	—
3	-0,604 60*	3,063 08*	-0,612 63*	0,326 20	-0,128 53	-0,035 57	—	—	—
4	-0,404 41*	0,555 28*	0,157 71*	1,799 49*	-1,214 47*	0,259 20*	0,278 07	0,522 68	0,441 80
5	-0,420 20*	0,670 86*	0,211 61*	1,171 90*	-0,319 68*	-0,056 49*	-0,006 83	0,178 94	0,198 52
Izobarické rovnováhy									
6	-1,219 16	2,693 83	-1,101 28	0,360 26	-0,196 72	-0,305 98	0,160 90	0,209 53	0,298 88
7	-0,146 39*	0,598 16*	0,285 38*	1,667 70*	-0,978 70*	0,284 58	—	—	—
8	1,420 54*	1,320 62*	0,489 21*	0,246 65	0,773 23	-0,201 05	—	—	—
9	-0,842 27	0,718 59	-0,311 35	0,380 41	-0,448 92	-0,517 63	—	—	—
10	0,131 87*	0,815 95*	0,491 50*	1,215 19*	-0,489 14*	-0,138 87*	0,017 404	0,206 17	0,152 16
11	-1,422 34	0,746 26	1,066 84	1,324 89	-3,204 17	1,737 27	—	—	—

Poznámka: Hodnoty, ktoré vypočítame pomocou konštánt označených hviezdíčkou*, sú desaťnásobkom relatívnej prchavosti.

s chybami. Súčet štvorcov odchýlok, teda veličina, ktorou meriame presnosť rovnice, je preto náhodná a závisí na veľkosti a rozložení chýb pozdĺž krivky. Keby sme opakovali meranie jednej a tej istej rovnováhy, dostali by sme každý raz iné výsledky a numerická hodnota veličiny Δ by bola takisto každý raz iná. Keby sme pritom počítali hodnotu veličiny Δ pre niekoľko rovníc, mohlo by sa stať, že súčet štvorcov odchýlok by bol najmenší každý raz pre inú rovnicu.

Ale keď spracujeme väčšie množstvo experimentálneho materiálu, môže sa stať, že určitá rovnica bude najlepšia častejšie než iná. Ak počet spracovaných výsledkov bude dostatočne veľký, možno s dostatočne veľkou pravdepodobnosťou očakávať, že tá istá rovnica dá najlepšie výsledky i pri pokusoch, ktoré neboli spracované ako príklady. Takej rovnici možno potom dať prednosť pred ostatnými a odporúčať ju.

Ako vidieť z tab. 1, spracovali sme len 11 príkladov. Hoci je to pomerne malý počet, niektoré výsledky sú také jednoznačné, že môžeme s pomerne veľkou pravdepodobnosťou urobiť všeobecnejšie závery.

Porovnajme najprv hodnoty Δ , vypočítané z rovnice (I) a (III), t. j. z Hálovej rovnice s tromi konštantami a z analogickej rovnice odvodenej z Wohlova rozvoja. V deviatich prípadoch z jedenástich dáva rovnica (III) lepšie výsledky než Hálova rovnica. V ostávajúcich dvoch prípadoch hodnota Δ je rovnaká. Rovnaký výsledok dostaneme, ak porovnáme rovnicu (II) s rovnicou (III). I v tomto prípade dáva rovnica (III) v deviatich prípadoch menšie odchýlky než rovnica (II). Dodgeova rovnica (IV) dáva menej jednoznačné výsledky. Je zrejme lepšia než rovnica (II), ale v porovnaní s Hálovou rovnicou dáva:

- 4 \times lepší výsledok (binár 4, 6, 8 a 9),
- 2 \times rovnaký výsledok (binár 3 a 5),
- 5 \times horší výsledok (binár 1, 2, 7, 10 a 11).

Predbežne je teda asi rovnocenná s rovnicou (I). Konečne van Laarova rovnica (V) dáva asi rovnaké výsledky ako rovnica (III).

Rozdiel medzi jednotlivými rovnicami ešte lepšie vynikne v tab. 3. Čísla uvedené v tab. 3 udávajú, o koľko percent je veličina Δ väčšia v porovnaní s najmenšou hodnotou Δ v každom riadku. Rovnica, ktorá opisuje experimentálne hodnoty daného bináru najlepšie, má v tab. 3 nulu. Ak v prvom riadku tabuľky je pre rovnicu (I) číslo 13, značí to, že hodnota Δ z rovnice (I) je o 13 % väčšia než prislúchajúca hodnota Δ z rovnice (III).

Tab. 3 dovoľuje porovnať všetky rovnice navzájom. Vidíme, že nula sa naozaj najčastejšie vyskytuje pri rovnici (III) (8 \times z jedenástich). Tam, kde rovnica (III) dáva horší výsledok než akákoľvek iná rovnica, sú rozdiely medzi rovnicou (III) a najlepšou rovnicou malé.

Tabuľka 3

Por. číslo sústavy	Rovnice				
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>
<i>1</i>	13 %	624 %	0 %	102 %	5 %
<i>2</i>	22	71	0	31	—
<i>3</i>	0	0	0	0	—
<i>4</i>	31	185	0	0	0
<i>5</i>	0	0	0	20	0
<i>6</i>	15	15	11	0	11
<i>7</i>	20	235	0	70	—
<i>8</i>	17	4	4	0	—
<i>9</i>	22	13	10	0	—
<i>10</i>	0	32	0	11	5
<i>11</i>	20	818	0	78	—
Priemer	14,5 %	181,5 %	2,3 %	28,4 %	4,1 %

Naproti tomu rovnica (*II*) nie je ani v jednom prípade sama osebe najlepšia. Pri bináre 3 a 5 dáva síce najlepší výsledok, ale ten istý výsledok dávajú aj iné rovnice. Na druhej strane rovnica (*II*) dáva v deviatich prípadoch najhoršie výsledky. V štyroch prípadoch sú odchýlky viacej než o 100 % väčšie než pri najlepšej rovnici.

Rovnica (*I*) nie je ani v jednom prípade sama osebe najlepšia. Odchýlky od najlepšej hodnoty sú však relatívne malé. Je teda „ovolačo horšia než rovnica (*III*), ale obrazne povedané, je „spoľahlivá“ a „udržiava dobrý priemer“. Rovnica (*IV*) je v troch prípadoch oniečo lepšia než rovnica (*III*), je však „nespoľahlivá“. Ako vidíme z tab. 3, môže v ojedinelých prípadoch dávať značne väčšie odchýlky než rovnica (*III*) (binár 1, 7, 11).

Z doterajších výsledkov vyplýva, že najlepšou rovnicou pre interpoláciu fázových rovnováh je rovnica (*III*), potom nasleduje rovnica (*I*). Najhoršie výsledky dáva rovnica (*II*). To isté poradie dostaneme, keď z hodnôt uvedených v tab. 3 vypočítame aritmetický priemer (posledný riadok tabuľky)

Symbody

$a, b, a', b', A, A', B, B'$ (s indexmi a bez indexov) — empirické konštanty

ΔG^E — dodatková mólová zmiešavacia voľná entalpia

n_1, n_2 — počet mólov zložky 1, 2

P_1, P_2 — parciálny tlak zložiek nad roztokom

P_1^0, P_2^0 — tlak pár čistých zložiek

q_1, q_2 — efektívne mólové objemy

R — plynová konštanta

T — absolútna teplota

x_1, x_2 — mólové zlomky

z_1, z_2 — efektívne objemové zlomky, $z_i = x_i q_i / (x_1 q_1 + x_2 q_2) = n_i q_i / (n_1 q_1 + n_2 q_2)$

α — relatívna prchavosť

γ_1, γ_2 — aktivné koeficienty

Súhrn

Pretože presnosť, s akou určitá rovnica opisuje experimentálne výsledky, závisí od tvaru funkcie, porovnali sa dva typy rovníc na vyjadrenie závislosti relatívnej prchavosti od zloženia binárneho roztoku. Porovnávali sa dve rovnice, vyplývajúce z Hálého rozvoja pre relatívnu prchavosť (rovnice *I* a *II*), s tromi rovnicami, ktoré sa dajú odvodiť z Wohlova rozvoja pre mólovú dodatkovú voľnú zmiešavaciu entalpiu (rovnice *III*, *IV* a *V*). Všetky rovnice mali tri empirické konštanty, ktoré sa vypočítali metódou najmenších

štvorcov. Ako kritérium presnosti sa zvolila veličina $\Delta = \sqrt{1/n \left(\sum_{i=1}^n \delta_i^2 \right)}$, kde

n je počet meraní, δ je rozdiel medzi experimentálnou a nameranou relatívnou prchavosťou.

Na jedenástich príkladoch rovnováh kvapalina—para (z toho päť izotermických a šesť izobarických) sa ukázalo, že experimentálne údaje najlepšie reprodukuje rovnica (*III*), odvodená z Wohlova rozvoja. Najmenej presná je rovnica (*II*). Rovnica (*I*) (Hálova rovnica s tromi konštantami) je síce v porovnaní s rovnicou (*III*) menej presná, avšak rozdiel je malý.

СРАВНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Я. ДИКИЙ, П. КЛЮЧОВСКИЙ

Исследовательский институт для петрохимии в Новых

Насколько точность, с какой описывает определенное уравнение экспериментальные результаты, зависит от формы функции, были сравнены два типа уравнений для выражения зависимости относительной летучести от состава бинарного раствора. Были сравнены две уравнения, вытекающие из развития Галя для относительной летучести (уравнения *I* и *II*) с тремя уравнениями, которые можно вывести из развития Воля для молярной дополнительной свободной энтальпии смешения (уравнения *III*, *IV* и *V*). Все уравнения имели три эмпирические константы, которые вычислились методом минимальных квадратов. В качестве критерия точности была избрана величина

$$\Delta = \sqrt{1/n \left(\sum_{i=1}^n \delta_i^2 \right)}$$

где n обозначает число измерений, δ — разница между

экспериментальной и измеренной относительной летучестью.

На 11 примерах равновесий жидкость—пар (из этого 5 изотермических и 6 изобарических) было показано, что экспериментальные данные лучше всего воспроизводит уравнение (*III*), выведенное из развития Воля. Самая низкая точность у уравнения (*II*). Уравнение (*I*) (уравнение Галя с тремя константами) в сравнении с уравнением (*III*) точнее, но разница малая.

Поступило в редакцию 2. 11. 1960 г.

GEGENÜBERSTELLUNG DER GLEICHUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER PHASENGLEICHGEWICHTE

J. DYKYJ, P. KLÚČOVSKÝ

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Nachdem die Genauigkeit, mit welcher eine bestimmte Gleichung die experimentellen Ergebnisse beschreibt, von der Form der Funktion abhängig ist, wurden zwei Typen von Gleichungen für die Darstellung der Abhängigkeit der relativen Flüchtigkeit von der Zusammensetzung der binären Lösung gegenübergestellt. Es wurden zwei Gleichungen, die aus der Hálšchen Entwicklung für die relative Flüchtigkeit hervorgehen (die Gleichungen *I* und *II*) mit drei Gleichungen verglichen, welche sich aus der Wohlschen Entwicklung für die molare zusätzliche freie Mischungsenthalpie ableiten lassen (die Gleichungen *III*, *IV* und *V*). Alle Gleichungen hatten drei empirische Konstanten, welche mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Als Kriterium der Genauigkeit wurde die Grösse $\Delta = \sqrt{1/n \left(\sum_{i=1}^n \delta_i^2 \right)}$ gewählt, worin n = die Anzahl der

Messungen, δ = der Unterschied zwischen der experimentellen und der gemessenen relativen Flüchtigkeit.

An 11 Beispielen von Gleichgewichten Flüssigkeit—Dampf (darunter 5 isotherme und 6 isobare) wurde gezeigt, dass die von der Wohlschen Entwicklung abgeleitete Gleichung (*III*) die experimentellen Angaben am besten reproduziert. Am wenigsten genau ist die Gleichung (*II*). Die Gleichung (*I*) (Hálšche Gleichung mit drei Konstanten) ist zwar im Vergleich mit der Gleichung (*III*) weniger genau, der Unterschied ist jedoch nur klein.

In die Redaktion eingelangt den 2. 11. 1960

LITERATÚRA

1. Backer J. A., Brown I., Smith F., Discussions Faraday Soc., No. 15, 142 (1953). — 2. Bachman K. C., Simons E. L., Ind. Eng. Chem. *44*, 202 (1952). — 3. Dodge B. F., *Chemical Engineering Thermodynamics*, 1944, 554. — 4. Dodge B. F., Chem. Met. Eng. *35*, 624 (1928). — 5. Dykyj J., Chem. zvesti *16*, 1 (1962). — 6. Fordyce C. R., Simonson D. R., Ind. Eng. Chem. *41*, 1, 104 (1949). — 7. Hála E., Chem. listy *51*, 406 (1957). — 8. Harper B. G., Moore J. C., Ind. Eng. Chem. *49*, 411, 2000 (1957). — 9. Jones C. A., Schoenber E. M., Colburn A. P., Ind. Eng. Chem. *35*, 6, 666 (1943). — 10. Karr A. E., Scheibel E. G., Bowes W. M., Othmer D. F., Ind. Eng. Chem. *43*, 4, 961 (1951).
11. Kirejev V. A., Šejnker Ju. N., Peresleni E. M., Ž. fiz. chim. *26*, 3, 352 (1952). — 12. Krylov A. N., *Lekcii o približenných vychislenijach*, Moskva 1950, 379. — 13. Van Laar J. J., Z. physik. Chem. *185*, 35 (1929). — 14. Scatchard G., Wood S. E., Mochel J. M., J. Phys. Chem. *43*, 119 (1939). — 15. Thornton J. D., Garner F. H., J. Appl. Chem. *1*, 561 (1951). — 16. Vilím O., Hála E., Pick J., Fried V., Chem. listy *48*, 989 (1954). — 17. Wohl K., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. *42*, 215 (1946).

Do redakcie došlo 2. 11. 1960

Adresa autorov:

Dr. inž. Jaroslav Dykyj, inž. Pavol Klúčovský, C. Sc., Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.