

UDK 536.7:512.2

Uporabnost Antoinove enačbe

MIRAN OPREŠNIK

Prikazana je primerjava z različnimi enačbami izračunanih vrednosti temperaturne odvisnosti tlakov nasičenosti za različne snovi s posebej poudarjeno uporabnostjo Antoinove enačbe. Ob primerni izbiri temperaturnega področja in pravilni izbiri vrednosti za določitev konstant je razmeroma preprosta Antoineva enačba za praktično uporabo zelo primerna.

Krivulja napetosti daje pomembne podatke o obnašanju realnih snovi. Podaja vrednost tlaka nasičenosti v odvisnosti od temperature, opisuje torej ravnotežje dvofaznega enokomponentnega sistema. Zato je razumljivo, da je bila predlagana cela vrsta enačb, ki naj bi ponazorile potek teh vrednosti. Najbolj preprost primer je enačba

$$\ln p_1 = A + B/T \quad (1)$$

ki jo včasih imenujemo tudi Clapeyronova enačba in ki je omejena na majhno temperaturno območje, saj ne upošteva spremenljivosti toplot agregatnih preobrazb. V širšem temperaturnem področju daje boljše rezultate Antoineva enačba

$$\ln p_A = A + B/(C + T) \quad (2)$$

Za primerjavo je bila uporabljena še enačba s štirimi konstantami

$$\ln p_P = A + B/T + DT + F \ln T \quad (3)$$

Po teh enačbah izračunane vrednosti primerjamo z vrednostmi, ki so za vodo dobljene z enačbo iz sistema "The 1967 IFC Formulation for Industrial Use" [1], za druge snovi pa z Wagnerjevo enačbo

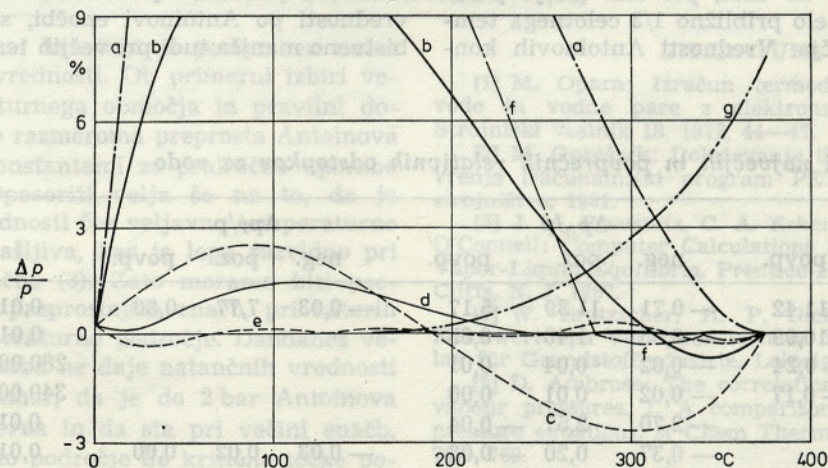
$$\ln p = \ln p_{kr} + (T_{kr}/T) (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6) \quad (4)$$

v kateri so z indeksom $_{kr}$ označene kritične veličine, τ pa je $\tau = 1 - T/T_{kr}$. Vrednosti so bile izračunane z računalniškim programom PETEN [2], ki omogoča izračun poteka krivulj napetosti za 80 snovi, in sicer za 38 snovi po enačbi (3), v kateri so bile vrednosti konstant povzete v delu [3], za vodo po prej omenjeni enačbi, za druge snovi pa po enačbi (2) s konstantami iz dela [4]. Za Wagnerjevo enačbo so konstante povzete po delu [5].

Za vodo so bile izračunane vrednosti konstant v enačbi (1) najprej za vse področje od trojne do kritične točke, potem pa določeno relativno odstopanje od vrednosti, ki jih daje primerjalna enačba

$$\frac{\Delta p_1}{p} = \frac{p - p_1}{p} \quad (5)$$

Vrednost odstopka se giblje v mejah od $-0,03\%$ do $21,66\%$, povprečna vrednost odstopka je $11,42\%$. Potek je prikazan s krivuljo a) v diagramu na sl. 1. Podobno so bile določene tudi vrednosti konstant v Antoinovi enačbi za celotno področje uparjanja. Pri tem sta bili za tretjo vrednost vzeti približno polovična vrednost celotne tlačne razlike in tej vrednosti tlaka ustreza temperatura nasičenja. Relativno odstopanje



Sl. 1. Relativni odstopki za vodo

$$\frac{\Delta p_A}{p} = \frac{p - p_A}{p} \quad (6)$$

je v tem primeru med $-0,71\%$ in $11,39\%$, srednja vrednost je $5,17\%$. Potek je prikazan s krivuljo b) na sl. 1. Pomembno boljši rezultat je dal izračun po Antoinovi enačbi, če smo za tretjo vrednost vzeli polovično vrednost celotne temperaturne razlike in tej vrednosti ustrezen tlak nasičenja. V tem primeru je vrednost odstopanja po enačbi (6) med $-2,70\%$ in $2,57\%$, povprečna vrednost pa je $-0,04\%$. Rezultat je na sl. 1 prikazan s krivuljo c).

V nadaljevanju smo celotno področje najprej razdelili na tri dele, in sicer tako, da je vsak del obsegal približno $1/3$ celotne tlačne razlike. Konstante v enačbi (1) so bile določene s temi mejnimi vrednostmi in enako v enačbi (2).

Prvo področje zajema temperature od $0,01$ do $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, odstopanja po enačbi (5) pa so v tem področju od $-0,17\%$ do $18,75\%$, povprečna vrednost je $10,99\%$. Drugo področje zajema temperature od 280 do $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, odstopanja po enačbi (5) pa so od $-0,08\%$ do $-0,32\%$ s povprečjem $-0,24\%$. Tretje področje obsega temperature od $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ do kritične točke, odstopanja po enačbi (5) so od $-0,29\%$ do $0,05\%$, povprečna vrednost pa je $-0,17\%$. Potek je na sl. 1 prikazan s krivuljama f).

Pri enaki delitvi celotnega področja smo za tretjo vrednost pri izračunu konstant v enačbi (2) vzeli približno polovični tlak določenega področja in temu tlaku ustrezno vrednost temperature. Relativno odstopanje po enačbi (6) je v prvem področju od $-0,06\%$ do $1,48\%$ s povprečjem $0,65\%$, v drugem področju od $-0,02\%$ do $0,04\%$ s povprečjem $0,01\%$, v tretjem pa od $-0,02\%$ do $0,01\%$ pri povprečni vrednosti 0% . Potek je na sl. 1 prikazan s krivuljo d).

Celotno temperaturno področje smo potem ponovno razdelili na tri dele, pri tem pa je posamezno področje zajelo približno $1/3$ celotnega temperaturnega področja. Vrednosti Antoinovih kon-

stant so bile določene iz mejnih vrednosti področja in iz vrednosti, ki ustrezajo približno polovični vrednosti temperature danega področja. Prvo področje zajema tako temperaturno območje od $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, relativni odstopki po enačbi (6) so v mejah od $-0,37\%$ do $0,20\%$ s povprečjem $-0,03\%$, drugo področje je med $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, relativni odstopki so med $-0,07\%$ in $0,14\%$ s povprečjem $0,03\%$, tretje področje pa je med $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ in kritično temperaturo z relativnimi odstopki med $-0,28\%$ in $0,31\%$ pri povprečni vrednosti $0,08\%$. Potek je na sl. 1 prikazan s krivuljami e).

Izračunane so bile še vrednosti po enačbi (3), katere veljavnost je z izračunanimi konstantami omejena do $125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Relativno odstopanje

$$\frac{\Delta p_P}{p} = \frac{p - p_P}{p} \quad (7)$$

je v področju veljavnosti med $-0,03\%$ in $0,02\%$ s povprečjem 0% , zunaj tega področja pa močno narašča in je v kritični točki $7,77\%$. Potek je na sl. 1 prikazan s krivuljo g). Vrednosti največjih negativnih in pozitivnih relativnih odstopkov so za vodo zbrane v tabeli 1.

Na enak način so bile po enačbah 1, 2 in 3 izračunane vrednosti tlakov in po enačbah 5, 6 in 7 vrednosti relativnih odstopkov za aceton, benzen, dietileter, etanol, metanol in toluen. Rezultati so zbrani v tabeli 2, za benzen, metanol in toluen so vrednosti narisane v diagramu na sl. 2, za benzen pa so vrednosti prikazane tudi v tabeli 3. Pri tem velja opozoriti, da je največji odstopok v Antoinovi enačbi za metanol iz tabele 2 ($2,84\%$) razlika $0,59\text{ mbar}$ pri tlaku $20,94\text{ mbar}$, da pa je tudi sicer pri metanolu odstopanje veliko.

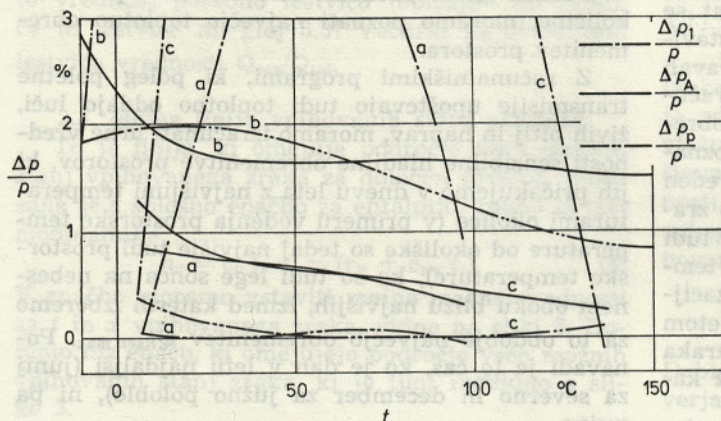
Iz navedenih rezultatov lahko sklepamo, da je odstopanje pri preprosti Clapeyronovi enačbi v splošnem preveliko, da pa lahko pri dovolj majhnem temperaturnem območju tudi ta preprosta enačba daje zadovoljive rezultate. Dosti boljše so vrednosti po Antoinovi enačbi, saj so odstopanja bistveno manjša tudi pri večjih temperaturnih pod-

Tabela 1: Vrednosti največjih in povprečnih relativnih odstopkov za vodo

$\Delta p_1/p$			$\Delta p_A/p$			$\Delta p_P/p$			t $^{\circ}\text{C}$	tip
neg.	poz.	povp.	neg.	poz.	povp.	neg.	poz.	povp.		
$-0,03$	21,66	11,42	$-0,71$	11,39	5,17	$-0,03$	7,77	0,80	0,01 ... 374,15	(p/2)
$-0,17$	18,75	10,99	$-0,06$	1,48	0,65				0,01 ... 280,00	(p/2)
$-0,08$	($-0,32$)	$-0,24$	$-0,02$	0,04	0,01				280,00 ... 340,00	(p/2)
$-0,29$	0,05	$-0,17$	$-0,02$	0,01	0,00				340,00 ... 374,15	(p/2)
			$-2,70$	2,57	$-0,04$				0,01 ... 374,15	(t/2)
			$-0,37$	0,20	$-0,03$	$-0,03$	0,02	0,00	0,01 ... 130,00	(t/2)
			$-0,07$	0,14	0,03				130,00 ... 260,00	(t/2)
			$-0,28$	0,31	0,08				260,00 ... 374,15	(t/2)

Tabela 2: Največji in povprečni relativni odstopki nekaterih snovi

Snov	$\Delta p_1/p$			$\Delta p_A/p$			$\Delta p_P/p$			t °C
	neg.	poz.	povp.	neg.	poz.	povp.	neg.	poz.	povp.	
acetone	— 0,09	3,96	2,41	1,01	0,82		— 0,09	0,62	0,26	0 ... 90
benzen		5,11	3,24	0,85	0,63		— 0,04	0,07	0,03	7 ... 97
dietileter	— 0,61	10,67	6,89	1,25	0,66		— 0,64	0,72	0,11	— 46 ... 74
etanol	— 0,02	4,70	3,06	2,52	0,95		— 0,16	1,53	0,23	7 ... 97
metanol		13,81	9,15	2,84	1,80			2,28	1,47	— 10 ... 220
toluen	— 0,11	8,73	5,35	1,28	0,52		— 0,11	0,37	0,01	6 ... 136



Sl. 2. Relativni odstopki za benzen, metanol in toluen

a — benzen
b — metanol
c — toluen

Tabela 3. Vrednosti tlakov in odstopkov za benzen

t °C	p mbar	p ₁ mbar	$\Delta p_1/p$ %	p _A mbar	$\Delta p_A/p$ %	p _P mbar	$\Delta p_P/p$ %
7	51,79	51,77	0,04	51,35	0,85	51,77	0,04
17	86,64	84,51	2,46	85,95	0,79	86,65	— 0,00
27	139,09	133,52	3,99	138,03	0,76	139,11	— 0,01
37	215,25	204,84	4,83	213,68	0,73	215,26	— 0,00
47	322,43	305,95	5,11	320,19	0,69	322,33	0,03
57	469,09	446,00	4,92	466,08	0,64	468,80	0,06
67	664,84	635,91	4,35	661,01	0,57	664,31	0,07
77	920,38	888,49	3,46	915,78	0,49	919,69	0,07
87	1247,40	1218,55	2,31	1242,21	0,41	1246,96	0,03
97	1658,55	1642,93	0,94	1653,06	0,33	1659,29	— 0,04

ročjih. Pri določitvi konstant je pomemben način izbora ustreznih vrednosti. Ob primerni izbiri veljavnega temperaturnega območja in pravilni določitvi konstant je razmeroma preprosta Antoineva enačba s tremi konstantami za praktično uporabo zelo primerna. Opozoriti velja še na to, da je ekstrapolacija vrednosti čez veljavno temperaturno področje zelo vprašljiva, kar je lepo razvidno pri ekstrapolaciji enačbe (3). Zato moramo biti previdni pri uporabi preprostejših enačb, pri katerih ni navedeno temperaturno področje. Dandanes velja, da nobena enačba ne daje natančnih vrednosti pri tlakih do 15 mbar, da je do 2 bar Antoineva enačba zelo primerna in da sta pri večini enačb, ki zajemajo celotno področje do kritične točke poleg ustreznih konstant navzoča še kritični tlak in/ali kritična temperatura.

LITERATURA

- [1] M. Opara: Izračun termodinamičnih lastnosti vode in vodne pare z elektronskim računalnikom. Strojniški vestnik 18, 1972, 44—47.
- [2] M. Oprešnik: Določevanje tlaka in temperature vrenja (računalniški program PETEN). Fakulteta za strojništvo, 1981.
- [3] J. M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, J. P. O'Connell: Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. 1967.
- [4] W. Fratzscher, H. P. Picht: Stoffdaten und Kennwerte der Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [5] D. Ambrose: The correlation and estimation of vapour pressures. I. A comparison on three vapour-pressure equations. J. Chem Thermodynamics 1978, 10, 765—769.

Avtorjev naslov: prof. dr. Miran Oprešnik,
Fakulteta za strojništvo
Ljubljana