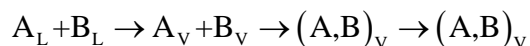


J. M. Sørensen, W. Arlt, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, Vol. V, Dechema, D. Behrens, R. Eckermann, eds.

MODELI ZA PROCJENU KOEFICIJENATA AKTIVNOSTI U KAPLJEVITOJ FAZI:

Van Laar

Van Laarov model koeficijenata aktivnosti razrađen je od 1910 do 1913. Miješanje dvaju kapljevin promatra se u okviru ovog modela kao višestupanjski proces prema shemi:



Pretpostavke modela su nulte vrijednosti eksczesnoga volumena i eksczesne entropije miješanja:

$$v^{\text{ex}} = 0$$

$$s^{\text{ex}} = 0$$

Kao fizička slika modela postavlja se van der Waalsova jednadžba stanja.

Konačni izraz za koeficijent aktivnosti u dvokomponentnome sustavu glasi:

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

A i B su parametri modela koji se određuju na temelju rezultata mjerenja. Koeficijent aktivnosti se i danas može izračunavati prema ovom modelu, uz uvjet da komponente sustava koji se istražuje nemaju presloženu strukturu, jer su tada odstupanja od modela znatna.

Margules

Margulesov model koeficijenta aktivnosti razrađen je 1895. Model nema fizičke slike.

Margules prikazuje eksczesni kemijski potencijal kao red potencija od sastava otopine, tj. molarnoga udjela druge komponente:

$$\mu_1^{\text{Ex}} = RT \ln \gamma_i = A_1 x_2 + B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + \dots$$

uz primjenu Gibbs-Duhemove jednadžbe:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0$$

i bilance tvari:

$$\sum_i x_i = 0$$

gubi se linearni član reda potencija i dobivaju se izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnome sustavu:

$$RT \ln \gamma_1 = B_1 x_2^2 + C_1 x_2^3 + \dots$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(B_1 + \frac{3}{2} C_1 \right) x_1^2 - C_1 x_1^3 + \dots$$

Margulesov se model danas primjenjuje jedino u modificiranomu obliku, poput Redlich-Kisterova izraza. Jednadžba se postavlja u dvo- ili troparametarskomu obliku.

Wohl

Wohlov model kao mjeru sastava otopine rabi volumne udjele.

U okviru modela razmatraju se binarna i ternarna (eventualno i multilateralna) međudjelovanja molekula u sustavu/otopini.

Iz općega Wohlova modela mogu se kao posebni slučajevi izvesti van Laarov, Margulesov i model regularnih otopina.

Wilson

Wilsonov model razmatra dvije vrste stanica u dvokomponentnom sustavu, stanice s molekulama 1, i stanice s molekulama 2 u središtu.

Prema Wilsonovu modelu neidealno ponašanje otopina pripisuje se međumolekulskim silama koje određuju, lokalno gledajući, neslučajan raspored molekula u otopini. Uzme li se kao središnja čestica promatranja molekula komponente 1, tada će omjer vjerojatnosti nalaženja molekula 2 i 1 oko središnje čestice, p_{21} , odnosno p_{11} biti razmjerni energijskoj razlici dvaju međudjelovanja:

$$\frac{p_{21}}{p_{11}} = \frac{x_2 \exp(\lambda_{21}/RT)}{x_1 \exp(\lambda_{11}/RT)}$$

Vjerojatnost da su molekule j okružene molekulama i , p_{ji} razmjerna je tzv. lokalnoj koncentraciji, x_{ij} , (koja odražava određen stupanj neslučajnosti miješanja, jer je općenito različita od ukupne koncentracije, x_i) pa vrijedi:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(\lambda_{21}/RT)}{x_1 \exp(\lambda_{11}/RT)}$$

s kojom se povezuje i tzv. lokalni molarni volumen komponente, ξ_i :

$$\xi_i = \frac{v_i x_{ii}}{v_i x_{ii} + v_j x_{ji}}$$

Prema bilanci tvari postavljaju se odnosi između lokalne i ukupne koncentracije otopine, te lokalnoga i ukupnoga molarnog volumena. Uvrštavanjem u Flory-Hugginsov izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju dolazi se do jednadžbe:

$$g^{\text{ex}} = RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \right)$$

Uvrštavanjem izraza za lokalni molarni volumen dobije se:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)$$

Λ_{ij} je parametar Wilsonova modela koji se prikazuje jednadžbom:

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

Daljnijim izvodom dobiju se izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnomu sustavu:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + Lx_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2) - Lx_1$$

L je pomoćna varijabla modela i glasi:

$$L = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2}$$

Za višekomponentne sustave opći oblik Wilsonovih izraza za ekscesu Gibbsovu energiju i koeficijent aktivnosti glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -\sum_i x_i \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$$

odnosno:

$$\ln \gamma_k = -\ln \sum_j x_j \Lambda_{kj} + 1 - \sum_i \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}}$$

Wilsonov model nema dva lokalna minimuma za ekscesu Gibbsovu energiju, odnosno za kemijski potencijal u ovisnosti o sastavu. Stoga model nije primjenjiv za proračun fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine. Na proračun te fazne ravnoteže primjenjuju se samo modificirani oblici Wilsonova modela.

Tsuboka-Katayama-Wilson

Izrazi za ekscesu Gibbsovu energiju i koeficijent aktivnosti kod Tsuboka-Katayamine modifikacije Wilsonova modela glase:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \frac{x_1 + V_{12}x_2}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + x_2 \ln \frac{V_{21}x_1 + x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}$$

odnosno:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{x_i + V_{ij}x_j}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} + (\beta - \beta_v)x_2$$

β i β_v su pomoćne varijable sustava i glase:

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2}$$

$$\beta_v = \frac{V_{12}}{x_1 + V_{12}x_2} - \frac{V_{21}}{x_1V_{21} + x_2}$$

Tsuboka i Katayama u Wilsonov model uvode treću konstantu V_{12} (V_{21} nije nezavisna veličina, već je relacijom povezana s V_{12}). Uvođenje treće konstante omogućuje pojavljivanje dva lokalna minimuma funkcije, pa model postaje prikladan za opis fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine.

Hiranuma-Wilson

Izraz za koeficijent aktivnosti i -te komponente otopine prema Hiranuminoj modifikaciji Wilsonova modela glasi:

$$\ln \gamma_i = -c_i \ln(x_i + \Lambda_{ij}x_j) + c_i x_i + c_j x_j - \frac{c_i x_i}{x_i + \Lambda_{ij}x_j} - \frac{c_j \Lambda_{ji}x_j}{\Lambda_{ji}x_i + x_j}$$

c_i je pomoćna varijabla modela koja se izračunava prema:

$$c_i = \left(\frac{v_i}{v_i^\circ} \right)^{\frac{1}{m}}$$

v_i je molarni volumen i -te komponente.

v_i° je molarni volumen osnovne komponente (najmanje molekule u sustavu).

m je empirijska konstanta. Što je veća međusobna topljivost komponenata, to je veći m .

Za višekomponentne sustave Hiranumina modifikacija Wilsonovog modela može dati jednadžbu s tri lokalna minimuma:

$$\ln \gamma_k = -c_k \ln \left(\sum_i x_i \Lambda_{ki} \right) + \sum_i c_i x_i - \sum_i \frac{c_i x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}}$$

NRTL (non-random-two-liquid)

NRTL model postavili su Renon i Prausnitz.

Fizička slika modela jednaka je onoj Wilsonova modela, ali se umjesto međumolekulskih sila, λ , razmatraju Gibbsove energije, g .

U dvokomponentnom se sustavu s obzirom na središnju molekulu razlikuju dva osnovna tipa stanica, stanice s molekulom 1 i stanice s molekulom 2 u središtu. Ukupna slobodna entalpija tih stanica izražava se jednadžbama:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}$$

$g^{(1)}$ i $g^{(2)}$ odnose se na stanice s molekulom 1, odnosno 2 u središtu.

Vrijedi jednakost:

$$g_{12} = g_{21}$$

Ekscesna Gibbsova energija miješanja predstavlja odstupanje Gibbsove energije od očekivane Gibbsove energije miješanja (prema pravilima slučajnog miješanja) i iznosi:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22})$$

Lokalne koncentracije otopine (lokalni molarni udjeli) izračunavaju se prema izrazima:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-\alpha_{21}g_{21}/RT)}{\exp(-\alpha_{11}g_{11}/RT)}$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{\exp(-\alpha_{22}g_{22}/RT)}$$

sličnim onima kod Wilsonova modela.

α_{12} je konstanta karakteristične neslučajne raspodjele molekula u sustavu, tj. mjera neslučajnosti. α_{12} ima fizički smisao tek za pozitivne vrijednosti.

Izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju miješanja za dvokomponentne sustave kod Renonova modela dobije se kombiniranjem prethodna tri izraza:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right]$$

Dalje slijedi opći izraz za koeficijent aktivnosti (dvokomponentni sustavi):

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right) \right]$$

odnosno razvijeni izrazi, također za dvokomponentne sustave:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right]$$

τ_{12} i τ_{21} su parametri modela:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

G_{ij} su pomoćne varijable modela, definirane izrazima:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$$

α_{12} je, kako je već rečeno, parametar neslučajnosti za koji Renon predlaže vrijednosti $\alpha_{12}=0,2$ kod sustava sa slabom međutopljivosti, $\alpha_{12}=0,3$ kod sustava s malim odstupanjem od idealnoga ponašanja, $\alpha_{12}=0,4$ za smjese zasićenih ugljikovodika i freona, te $\alpha_{12}=0,47$ za polarne, asocirane komponente.

Marina i Tassios predlažu vrijednost $\alpha_{12}=-1$, bez fizičkoga smisla, ali koja daje dobra predviđanja ponašanja realnih sustava i praktički ne ovisi o tipu sustava.

DECHEMA, europska zbirka termodinamičkih podataka publicira vrijednosti α_{12} u području od 0,1 do 100 i više. Negativne vrijednosti su odbačene. U Decheminim zbirkama kao tabelirani parametri pojavljuju se vrijednosti A_{ij} :

$$A_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{R}$$

$$A_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{R}$$

g_{ij} su interakcijske energije komponenata i i j ; $g_{ij} = g_{ji}$; α_{ij} je parametar neslučajnosti; R je opća plinska konstanta.

Izvorni parametri modela NRTL često se daju i u obliku temperaturnih ovisnosti, oblika:

$$\alpha_{12} = \alpha_{12}^{(0)} + \alpha_{12}^{(1)}(T - 273,15)$$

$$g_{12} = g_{12}^{(0)} + g_{12}^{(1)}(T - 273,15)$$

$$\tau_{12} = \tau_{12}^{(0)} + \tau_{12}^{(1)}(T - 273,15)$$

Dechemini podaci za model NRTL u najvećem se broju određuju iz eksperimentalnih podataka za beskonačno razrijeđene otopine. Na temelju podataka za cijelo područje načelno je moguće odrediti parametre modela, ali se pojavljuju mnogostruka rješenja, koja nije lako razlučiti i identificirati pravo, najbolje rješenje.

UNIQUAC (Universal Quasi Chemical Equation)

Model UNIQUAC za izračunavanje koeficijenta aktivnosti kapljevine razvili su Abrams i Prausnitz, na temelju Guggenheimove kvazikemijske teorije otopina.

Polazi se od pretpostavke da velik dio ekscesne Gibbsove energije miješanja potječe od razlika u veličini (volumenu i površini) molekula koje tvore sustav.

Ekscesna Gibbsova energija dijeli se na dva doprinosa, konfiguracijski (kombinatorni, entropijski) i rezidualni (zaostali, entalpijski):

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{ex,C}} + g^{\text{ex,R}}$$

Izraz za kombinatorni doprinos Gibbsovoj energiji za dvokomponentni sustav glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} \right)$$

a za rezidualni doprinos:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -q_{12} x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_{21} x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

Odgovarajući izrazi za koeficijente aktivnosti glase:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^{\text{C}} + \ln \gamma_1^{\text{R}}$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^{\text{C}} + \ln \gamma_2^{\text{R}}$$

$$\ln \gamma_1^{\text{C}} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right)$$

$$\ln \gamma_1^{\text{R}} = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2^{\text{C}} = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right)$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right)$$

z je koordinacijski broj rešetke i obično se smatra da iznosi 10.

l_i je pomoćna varijabla sustava koja se izračunava prema:

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

r_i i q_i su volumni, odnosno površinski parametri pojedinih komponenata u sustavu. Kao i kod modela UNIFAC, parametri čistih tvari mogu se izračunati na temelju tabeliranih vrijednosti strukturno-grupnih doprinosa po Bondiju:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

R_k i Q_k su tabelirani volumni, odnosno površinski parametri pojedinih strukturnih grupa.

φ_i i θ_i su volumni, odnosno molarni udio pojedine komponente u sustavu, odnosno pojedinoj fazi sustava, ako se radi o višefaznom sustavu. Izračunavaju se izrazima:

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

τ_{ij} su energijski parametri međudjelovanja pojedinih molekularnih vrsta u sustavu.

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right)$$

Upravo su u_{ij} veličine razmjerne energiji međudjelovanja pojedinih molekula u sustavu, $u_{ij} = u_{ji}$

U europskoj zbirici termodinamičkih podataka DECHEMA nalaze se tabelirane vrijednosti A_{ij} za velik broj dvokomponentnih sustava.

$$A_{12} = \frac{u_{12} - u_{22}}{R}$$

$$A_{21} = \frac{u_{21} - u_{11}}{R}$$

u_{ij} su interakcijske energije komponenata i i j ; $u_{ij} = u_{ji}$; R je opća plinska konstanta.

Opći izrazi za koeficijent aktivnosti u višekomponentnim sustavima prema modelu UNIQUAC su:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_i \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$

ASOG

ASOG su razvili Wilson, Deal, Derr i Tochigi

ASOG je strukturno-grupni model za procjenu koeficijena aktivnosti kapljevine,

Jedna od osnovnih postavki modela ASOG je rastavljanje ekscesnoga kemijskoga potencijala, te koeficijenta aktivnosti na doprinos veličine strukturnih grupa i doprinos međudjelovanja strukturnih grupa.

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

Smatra se da je koeficijent aktivnosti posljedica međudjelovanja strukturnih grupa nazočnih u sustavu.

Doprinos veličine strukturnih grupa određuje se jednadžbom po Flory-Hugginsu:

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

r_i je veličina koja se povezuje s ukupnim brojem atoma u molekuli, v_i , (ne računajući vodikove atome) i izračunava se prema:

$$r_i = \frac{v_i}{\sum_j x_j v_j}$$

Doprinos zbog međudjelovanja grupa izračunava se tako da se sastava otopine izrazi udjelima pojedinih strukturnih grupa, a ne molarnim udjelima pojedinih komponenti u sustavu (ili pojedinoj fazi višefaznog sustava)

X je brojčani udio pojedine strukturne grupe i računa se prema izrazu:

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_{lj}}{\sum_j \left(x_j \sum_k v_{kj} \right)}$$

za cijeli sustav, a izrazom:

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{lj}}{\sum_k v_{kj}}$$

za čistu komponentu.

Tada se doprinos međudjelovanja grupa izračunava prema izrazu:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$

Γ_k je veličina sa značenjem koeficijenta aktivnosti grupe k u smjesi (izračunava se s X -vrijednostima za cijeli sustav.

$\Gamma_k^{(i)}$ je veličina sa značenjem koeficijenta aktivnosti grupe k u čistoj komponenti (izračunava se s X -vrijednostima za čistu komponentu).

Γ_k , odnosno $\Gamma_k^{(i)}$ izračunavaju se izrazom:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l X_l a_{lk} \right) - \sum_l \frac{X_l a_{kl}}{\sum_m X_m a_{km}}$$

a_{kl} su parametri modela koji karakteriziraju međudjelovanja pojedinih strukturnih grupa. Tabelirani su kao funkcija temperature:

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

Vrijednosti m_{kl} i n_{kl} nalaze se u bazi podataka modela ASOG, koja je razvijena u Japanu. Vrijedi nejednakost:

$$a_{kl} \neq a_{lk}.$$

Homogeni parametri a_{kk} iznose 1.

UNIFAC

UNIFAC su razvili Fredenslund, Jones i Prausnitz.

UNIFAC je strukturno-grupni model za procjenu koeficijenta aktivnosti u kapljevitom stanju pri procjeni ravnoteže kapljevina-para i kapljevina-kapljevina. UNIFAC objedinjuje:

- strukturno-grupni pristup prema Wilsonu i Dealu (izračunavanje svojstava čistih tvari na temelju svojstava strukturnih grupa koje čine čistu tvar)
- kvazikemijsku teoriju prema Guggenheimu (određeni stupanj neslučajnosti miješanja posljedica je međudjelovanja komponenata otopine)
- teoriju atermalnih otopina prema Floryju i Hugginsu (prema ovoj teoriji izračunava se kombinatorna entropija miješanja)

Koeficijent aktivnosti pojedine komponente u sustavu (ili u pojedinoj fazi sustava) izračunava se kao produkt kombinatornoga i rezidualnoga doprinosa.

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

Kombinatorni doprinos izvodi se iz Flory-Hugginsove teorije atermalnih otopina i izračunava se kao i kod modela UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

z je koordinacijski broj rešetke i obično iznosi 10.

l_i je pomoćna varijabla sustava koja se izračunava prema:

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

r_i i q_i su volumni, odnosno površinski parametri pojedinih komponenata u sustavu. Za razliku od modela UNIQUAC, ovdje to nisu parametri čistih tvari, već se izračunavaju na temelju tabeliranih vrijednosti strukturno-grupnih doprinosa:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

R_k i Q_k su tabelirani volumni, odnosno površinski parametri pojedinih strukturnih grupa.

φ_i i θ_i su volumni, odnosno molarni udio pojedine komponente u sustavu, odnosno pojedinoj fazi sustava, ako se radi o višefaznom sustavu. Izračunavaju se izrazima:

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

Rezidualni doprinos najčešće se smatra entalpijskim doprinosom. Sustav se tretira kao otopina strukturnih grupa, a ne otopina komponentata, prema idejama Wilsona i Deala. Izraz za rezidualni doprinos glasi:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_s v_s^{(i)} (\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^{(i)})$$

Γ_s je koeficijent aktivnosti pojedine strukturne grupe (s) u otopini ili pojedinoj fazi sustava.

$\Gamma_s^{(i)}$ je koeficijent aktivnosti strukturne grupe u čistoj tvari, dakle u standardnom stanju.

$v_s^{(i)}$ je brojnost grupe s u molekuli komponente i .

Koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa funkcija su koncentracije grupa u otopini i temperature sustava, prema izrazu:

$$\ln \Gamma^R = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_i \Theta_i \Psi_{im}} \right]$$

Mjera koncentracije pojedinih strukturnih grupa kod rezidualnog doprinosa modela UNIFAC je površinski udio grupa, Θ_i , koji se računa izrazom:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_l Q_l X_l}$$

Naravno, površinski udio može se odnositi na cijelu otopinu (odnosno pojedinu fazu sustava) ili na čistu tvar, ovisno računa li se Γ_s ili $\Gamma_s^{(i)}$.

X je brojčani udio pojedine strukturne grupe i računa se prema izrazu:

$$X_l = \frac{\sum_j x_j v_{lj}}{\sum_j \left(x_j \sum_k v_{kj} \right)}$$

za cijeli sustav, a izrazom:

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{lj}}{\sum_k v_{kj}}$$

za čistu komponentu.

Mjera temperature ovisnosti koeficijenta aktivnosti je veličina Ψ_{km} :

$$\Psi_{km} = \exp\left(-\frac{a_{km}}{T}\right)$$

a_{km} su tabelirane vrijednosti parametara međudjelovanja pojedinih strukturnih grupa u otopini. Pritom međudjelovanja nisu simetrična, tj. $a_{km} \neq a_{mk}$. Osim toga, tabelirane vrijednosti a_{km} nisu konstante već su same po sebi funkcija temperature, o čemu treba voditi računa pri odabiru pravih vrijednosti iz tablica.