

Radni materijal

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za fizikalnu kemiju**

Ivica Štern, Marko Rogošić, Ivica Gusić i Božena Pintarić

**TERMODINAMIKA REALNIH SUSTAVA
vježbe**

Urednik: Ivica Štern

Zagreb, studenoga 2005.

Opće upute za siguran rad u laboratoriju

- obavezno je nošenje zaštitne odjeće (kuta, odgovarajuća obuća), dugu kosu treba vezati da ne smeta pri radu
- posjete nisu dopuštene
- pušenje u laboratoriju strogo je zabranjeno
- konzumiranje hrane i pića za vrijeme rada u laboratoriju nije dozvoljeno, pogotovo ne iz laboratorijskog suđa
- sve kemikalije moraju biti označene; prije uporabe obavezno provjeriti oznaku na boci
- kemikalije nakon uporabe/pretakanja treba vratiti na njihovo mjesto, a ne držati na radnoj površini
- pri razrjeđivanju koncentriranih kiselina treba **uvijek** dodavati kiselinu u vodu, uz miješanje
- posebice pažljivo treba raditi s izrazito nagrizaćim kiselinama: koncentriranom sumpornom kiselinom i kromsumpornom kiselinom
- koncentrirane kemikalije i organska otapala pipetiraju se propipetom, **nikako** ne ustima
- uzorci se ne smiju ispitivati okusom, treba biti pažljiv pri ispitivanju uzoraka mirisom
- otpadna organska otapala **zabranjeno je** izljevati u slivnik, tomu su namijenjene posebne boce
- svakoj ozljedi treba obavijestiti voditelja vježbi i tražiti prvu pomoć
- voditelja treba obavijestiti o svim kvarovima na instrumentima, pucanju gumenih cijevi za plamenike itd.
- aparature se u struju smiju uključiti tek nakon što ih pregleda voditelj ili demonstrator
- razbijeno staklo treba odmah ukloniti

PREDGOVOR

Cilj, koji je postavljen kod pisanja ovog teksta, bio je da se, uz nužna teorijska objašnjenja, na izabranim primjerima opišu eksperimentalne i metode obrade eksperimentalnih rezultata kako bi se došlo do podataka neophodnih pri projektiranju i vođenju kemijskotehnoloških procesa. Napisan je u skladu s nastavnim programom predmeta Termodinamika realnih sustava koji se pre-daje na Ke-mijskoinženjerskom studiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu.

U uvodnom dijelu izložene su samo osnovne postavke neophodne za razumijevanje ciljeva pojedine vježbe. Potpuna teorijska obrazloženja nalaze se u odgovarajućim knjigama i izvornim radovima navedenim na kraju svakog poglavlja. Predmet Termodinamika realnih sustava predaje se u V. semestru pa se može pretpostaviti da su studenti potrebna predznanja i laboratorijsko iskustvo stekli na predmetima Opća kemija, Fizikalna kemija, Matematika i Programiranje računala.

Vježbe u laboratoriju organizirane su tako da se student upozna s osnovnim postupcima pripreme uzorka, mjerenjem te obradom i obrazloženjem dobivenih rezultata

Znanja koja će studenti steći radom u laboratoriju, obradom rezultata mjerenja te studijskim pristupom, pisanjem izvješća i pripremanjem ispita u stalnoj suradnji s nastavnicima, dat će im do-bru osnovu za njihov daljnji rad.

Zahvaljujemo studentima koji su kroz kolokvije, izvješća i ispite stalno ukazivali na pitanja koja treba objašnjavati i time bitno doprinijeli obliku i sadržaju ovog teksta.

I. Štern

Zagreb, studenoga 2005.

SADRŽAJ

1. TEORIJSKE OSNOVE (I. ŠTERN)	1
1.1. OSNOVNI POJMOVI	1
1.2. SLOŽENI SUSTAVI	3
1.3. ZAKONI TERMODINAMIKE	4
1.4. KRITERIJI RAVNOTEŽE	6
1.5. PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE	6
1.6. FUGACITIVNOST I AKTIVNOST	8
1.7. STANDARDNA STANJA	9
1.8. JEDNADŽBE STANJA PLINOVA	10
1.9. OTOPINE	12
1.10. MODELI ZAVISNOSTI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI OD KONCENTRACIJE	13
<i>Van Laarov model</i>	14
<i>Wilsonov model</i>	14
<i>NRTL – Renon-Prausnitzov model</i>	15
<i>UNIQUAC model</i>	15
1.11. MODELI DOPRINOSA GRUPA	16
<i>ASOG model</i>	17
<i>UNIFAC model</i>	18
1.12. FAZNA RAVNOTEŽA	19
<i>Ravnoteža para – kapljevina</i>	19
<i>Ravnoteža kapljevina – kapljevina</i>	21
1.13. LITERATURA	23
2. PARCIJALNI MOLARNI VOLUMENI (I. ŠTERN, M. ROGOŠIĆ, B. PINTARIĆ)	25
2.1. OSNOVNI ODNOSI	25
2.2. REDLICH-KISTEROV MODEL	26
2.3. METODA ODSJEČKA	27
2.4. NUMERIČKA METODA ODREĐIVANJA PARCIJALNIH MOLARNIH VOLUMENA	28
2.5. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE PARCIJALNIH MOLARNIH VOLUMENA	29
<i>Zadatak</i>	29
<i>Eksperimentalni dio</i>	30
<i>Piknometrijsko određivanje gustoće</i>	30
<i>Izračunavanje molarnih i eksces volumena</i>	30
<i>Određivanje parametara Redlich-Kisterovog modela</i>	30
<i>Grafički prikaz rezultata</i>	31
<i>Rasprava i zaključci</i>	31
2.6. LITERATURA	31
3. RAVNOTEŽA PARA – KAPLJEVINA (M. ROGOŠIĆ, B. PINTARIĆ)	33
3.1. UVOD	33
3.2. FAZNI DIJAGRAMI	33
3.3. TERMODINAMIČKE OSNOVE	36
3.4. OMJER RASPODJELE	37
3.5. KOEFICIJENTI AKTIVNOSTI	39
3.6. PROCJENA PARAMETARA MODELA	40
3.7. TEST KONZISTENTNOSTI	42
<i>Heringtonov postupak</i>	43
<i>Van Nessonov postupak</i>	44
3.8. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNIH SASTAVA I OBRADA REZULTATA	45
<i>Zadatak</i>	45
<i>Eksperimentalni dio</i>	46
<i>Izračunavanje koeficijenta aktivnosti</i>	47

<i>Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti</i>	48
<i>Test konzistentnosti</i>	48
<i>Grafički prikazi</i>	48
<i>Rasprava i zaključci</i>	48
3.9. LITERATURA	48
4. RAVNOTEŽA KAPLJEVINA – KAPLJEVINA (M. ROGOŠIĆ)	51
4.1. FIZIKALNOKEMIJSKE OSNOVE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA – KAPLJEVINA	51
<i>Dvokomponentni sustavi</i>	51
<i>Trokomponentni sustavi</i>	54
<i>Matematički opis fazne ravnoteže kapljevina – kapljevina</i>	54
4.2. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI MODELA NA TEMELJU EKSPERIMENTALNIH PODATAKA	56
<i>Osnovni postupak</i>	57
<i>Postupak prema Sorensenu i Arltu</i>	58
4.3. PREDVIĐANJE RAVNOTEŽNIH SASTAVA KAPLJEVITIH FAZA	59
4.4. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNIH SASTAVA I PARAMETARA MODELA	62
<i>Zadatak</i>	62
<i>Eksperimentalni dio</i>	63
<i>Određivanje binodalne krivulje</i>	63
<i>Određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija</i>	64
<i>Određivanje koeficijenta modela</i>	65
<i>Izračunavanje ravnotežnih sastava i udjela faza</i>	65
<i>Grafički prikazi</i>	65
<i>Rasprava i zaključci</i>	65
4.5. LITERATURA	65
5. OBRADA REZULTATA MJERENJA (I. GUSIĆ)	67
5.1 UVOD	67
<i>Metoda najmanjih kvadrata</i>	67
5.2 PRIBLIŽNO RJEŠAVANJE NELINEARNIH JEDNADŽBI	68
<i>Jednadžbe s jednom nepoznanicom</i>	69
<i>Sustav nelinearnih jednadžbi</i>	70
5.3. KUBNI SPLAJN	73
5.4. POGREŠKE PRI RAČUNANJU	75
<i>Apsolutna, relativna i granična pogreška</i>	75
<i>Pogreška funkcije jedne varijable</i>	76
<i>Pogreška funkcije više varijabla</i>	76
5.5. POGREŠKE PRI MJERENJU	77
<i>Sistematske i slučajne pogreške</i>	78
<i>Razdioba slučajnih pogrešaka</i>	78
<i>Iskazivanje rezultata mjerenja</i>	81
5.6. LITERATURA	81
6. PROGRAMI ZA RAČUNALO	83
6.1. UVOD	83
6.2. PROGRAMI	83
<i>PMV 1_num-graf (I. Štern)</i>	83
<i>PMV 2_Redlich-Kister (I. Štern)</i>	83
<i>VLE 1_Van Laar_Wilson (I. Štern)</i>	83
<i>VLE 2_testkonz_Van Laar_Wilson_NRTL (I. Štern)</i>	83
<i>LLE 1_vezlin_NRTL (M. Rogošić)</i>	83
<i>LLE 2_NRTL_Nelder-Mead (I. Štern)</i>	84
<i>LLE 3_NRTL_Nelder-Mead_Levenberg-Marquardt (M. Rogošić)</i>	84

1. TEORIJSKE OSNOVE

1.1. Osnovni pojmovi

Sustav je skup prirodnih ili umjetnih tvorevina, što čine cjelinu, sjedinjenih međudjelovanjem i/ili međuzavisnošću. To je ograničen dio prostora na koji se mogu primijeniti odgovarajuće znanstvene metode istraživanja. Ostali dio prostora jest *okoliš*. Sustav od okoliša razdvaja stvarna ili zamišljena *granična površina*. Stvarne granične površine, prema svojim svojstvima, dijele se na *adijabatne* i *dijatermne*. Ako je granična površina adijabatna, sustav je *izoliran*, iz sustava u okoliš ili u suprotnom smjeru ne mogu prelaziti niti tvar niti energija. Kad je granična površina dijatermna, sustav je *zatvoren*, kroz graničnu površinu moguć je jedino prijenos energije. Sustav koji s okolišem može izmjenjivati tvar i/ili energiju je *otvoren*.

Sustav se od sustava razlikuje prema obilježjima. *Obilježje* jest svako svojstvo koje se može pridružiti promatranom sustavu. Količinski iskazano obilježje jest *veličina*.

Stanje sustava određuje sveukupnost svih obilježja. Utvrđivanje stanja sustava moguće je ako su poznate *veličine stanja*. To su veličine što se odnose na sustav u *određenom stanju*. Ako veličine stanja nisu poznate, stanje sustava je *neodređeno*.

Veličine neophodne za utvrđivanje stanja su *parametri*, a njihova je količina *brojnost parametara*. Veličine što zavise od količine tvari sustava, npr. volumen, entalpija, su *ekstenzivne* veličine. Ekstenzivne veličine kojima se iskazuje količina (količina tvari, masa, volumen, površina) su *kapacitivne*. Ekstenzivne veličine su aditivne, mogu se zbrajati. Veličine što ne zavise od količine tvari, npr. tlak, gustoća, molarni ili specifični toplinski kapacitet, su *intenzivne* veličine.

Intenzivne, ekstenzivne i kapacitivne veličine povezuje jednačica

$$y = \frac{Y}{K} \quad (1.1)$$

gdje su y intenzivna, Y ekstenzivna i K kapacitivna veličina. Npr. $h = H/n$, h je molarna entalpija, $[h] = \text{J/mol}$; H entalpija, $[H] = \text{džul}$; n količina tvari, $[n] = \text{mol}$.

Intenzivne veličine što se odnose na jediničnu masu, jediničnu površinu ili jedinični volumen, su *specifične veličine*, a one što se odnose na jediničnu količinu tvari su *molarne veličine*. Intenzivne veličine označavaju se malim slovima (iznimke su T za termodinamičku temperaturu, M za molarnu masu), a ekstenzivne velikim slovima (iznimke su m za masu i n za količinu tvari).

Veličine kojih promjena zavisi jedino od početnog i konačnog stanja, ali ne i od načina (puta) promjene, imaju svojstva totalnih diferencijala. Od puta promjene zavise npr. toplina i radnja.

Sustav se može sastojati od jedne ili više faza. *Faza* jest sveukupnost homogenih dijelova sustava. *Homogeni* su oni dijelovi za koje su sva intenzivna obilježja (svojstva nezavisna od količine) u svim dijelovima faze jednaka. Faza može, ali ne mora, kontinuirano popunjavati prostor sustava. Fazu ili njene dijelove od ostalog sustava razdvaja *granična površina faze*. Svojstva

granične površine razlikuju se od svojstava unutrašnjosti same faze. Sustavi koji se sastoje od više različitih faza su *heterogeni*.

Tvar koja se može izdvojiti iz sustava i samostalno postojati jest *sastavni dio sustava*. *Komponente* ili *nezavisni sastavni dijelovi* su tvari kojih koncentracija određuje sastav faza promatranog sustava u stanju ravnoteže. *Brojnost stupnjeva slobode (nezavisnih obilježja, varijantnosti)* jednaka je brojnosti intenzivnih parametara što se mogu mijenjati, nezavisno jedan od drugog, uz uvjet da u sustavu ostaju iste faze i iste komponente te da sustav ostaje u stanju ravnoteže. Za poznavanje sastava višefaznog sustava potrebno je poznavati sastave sviju faza. Kad u sustavu dolazi do kemijskih promjena, tada koncentracija pojedinog sastavnog dijela zavisi od koncentracija ostalih.

Razlikuju se *kondenzirane* (krutina i kapljevina) i *nekondenzirane* (plin i para) faze, odnosno tvari. *Tekućine* su ili *kapljevine* ili *plinovi (pare)*, one teku i za njih vrijede fizički zakoni koji se odnose na tečenje. *Para* jest plin koji se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže s kapljevnom.

Sustav u stanju ravnoteže mora ispunjavati *Gibbsov zakon faza*

$$nSs = nKo - nFa + 2 \quad (1.2)$$

gdje su nSs , nKo i nFa brojnosti stupnjeva slobode, komponenti i faza. Brojnost komponenti, nKo , koju je potrebno poznavati da se utvrdi sastav faze jednak je razlici brojnosti sastavnih dijelova, nSd , i brojnosti jednažbi, nJe , što određuju omjere njihovih koncentracija, $nKo = nSd - nJe$. Brojka "2" odnosi se najčešće na tlak i temperaturu. To su vanjske varijable od kojih zavisi stanje sustava.

Stanje sustava, određeno odnosom sustava, granične površine i okoliša, može biti *ravnotežno, stacionarno ili neodređeno*.

Ravnotežno je ono *stanje* pri kojem pojedina obilježja promatranog sustava ostaju nepromijenjena sve dok je i stanje okoliša nepromijenjeno.

Ravnotežno stanje može biti stabilno, metastabilno, nestabilno ili neutralno.

Obilježja *stabilne i metastabilne* ravnoteže su mogućnost osciliranja oko ravnotežnog stanja te spontanost povratka u stanje ravnoteže nakon prestanka djelovanja koje je dovelo do pomaka iz stanja ravnoteže. Ukoliko neki sustav može ravnotežno stanje uspostavljati na više načina, tada je ono stanje oko kojeg je mogućnost osciliranja manja *stanje metastabilne ravnoteže*. Ako se sustav, nakon prestanka djelovanja sile što ga je pomaknula iz polaznog stanja, spontano nastavi udaljavati od tog stanja, tada je polazno stanje *stanje nestabilne ravnoteže*. Kad je sustav u *stanju neutralne ravnoteže*, tada, nakon prestanka djelovanja sile koja je sustav dovela u novo stanje, u tom stanju i ostaje.

Stacionarno stanje je ono koje ostaje nepromijenjeno zbog toga što sustav s okolišem izmjenjuje tvar i/ili energiju.

Prema parametrima što ih određuju postoje npr. stanja mehaničke, termičke, kemijske, termodinamičke ravnoteže.

Mehanička je ravnoteža ostvarena kad su mehaničke sile u sustavu međusobno u ravnoteži.

Termička je ravnoteža ostvarena kad temperatura ima isti iznos u svim dijelovima sustava. Održavanje termičke ravnoteže nije uvjetovano i mehaničkom ravnotežom.

Kemijska je ravnoteža ostvarena kad se sastav sustava tijekom vremena ne mijenja. Stanje kemijske ravnoteže uvjetovano je održavanjem mehaničke i termičke ravnoteže.

Stanje *termodinamičke ravnoteže* je ono pri kojem su istovremeno ostvareni svi oblici ravnoteže: mehanička, termička, kemijska i ostale.

Proces je put, odnosno način, prijelaza sustava iz jednog u drugo stanje. Odgovara nizu međustanja što slijede jedno za drugim. Tijekom procesa mijenjaju se veličine stanja. Veličine radnja W i toplina Q kojima promjena, osim od početnog i konačnog stanja, ovisi i o načinu (putu) promjene nisu funkcije stanja.

Neka je početna vrijednost neke veličine stanja $Y^{(1)}$ a konačna $Y^{(2)}$. Proces tijekom kojeg se stanje mijenja iz početnog u konačno opisuje se izrazom

$$\Delta_{12}Y = Y^{(2)} - Y^{(1)}, \quad (1.3)$$

Δ je operator izračunavanja razlike veličina konačnog i početnog stanja, indeksi uz operator $_{1,2}$ označavaju put (način) promjene.

Procesi, prema uvjetima pri kojima se provode mogu biti npr. *adijabatni* ($\Delta_{12}Q = 0$), *izotermni* ($T = \text{konst}$), *izobarni* ($p = \text{konst}$), *izohorni* ($v = \text{konst}$), *izobarno-izotermni* ($p = \text{konst}$ i $T = \text{konst}$).

Procesi što se odvijaju u nekom sustavu (ili su posljedica međudjelovanja sustava i okoliša) mogu biti *povrativi* (*reverzibilni*) ili *nepovrativi* (*ireverzibilni*). Povrativi su oni koji, nakon povratka sustava u početno stanje, nisu prouzročili promjenu stanja ni sustava ni okoliša. Pri povrativim procesima sustav prolazi kroz niz ravnotežnih međustanja i to tako da je u svakom trenutku moguć povratak istim putem na prethodno prijedena međustanja. Prolaz kroz ravnotežna stanja je nužan, ali nije i dovoljan uvjet povrativosti nekog procesa.

Kvazistatički su procesi pri kojima sustav prolazi kroz niz stanja beskonačno bliskih ravnotežnim. To su beskonačno spori procesi.

1.2. Složeni sustavi

Složeni se sustavi sastoje od više komponenti i/ili se nalaze u uvjetima, po stanju i sastavu, pri kojima se njihovo vladanje ne može opisati zakonima za idealne sustave.

Sustavi se prema svojim svojstvima dijele na idealne i realne.

Idealan sustav jest zamišljen fizički model za koji se pretpostavlja da se vlada prema određenim fizičkim zakonima.

Realan je svaki prirodan *sustav*. Prema svojim svojstvima realni se sustavi više ili manje razlikuju od idealnih.

Fizički model jest stvarni, prirodni ili izgrađen, sustav izmjerljivih svojstava.

Matematički model jest matematički opis fizičkog modela. Za matematički model vrijede ograničenja koja su postavljena pri izgradnji fizičkog modela, bilo da je stvaran ili zamišljen.

Da se pojednostavi i olakša proučavanje realnih sustava, u termodinamici su definirane veličine kao: fugacitivnost, aktivnost, koeficijent fugacitivnosti, koeficijent aktivnosti i druge. Te veličine omogućavaju uspoređivanje stanja realnih sustava sa stanjem sustava u *standardnom*, dogovorno i svrsishodno utvrđenom, *stanju*.

Odnos među parametrima što određuju stanje nekog sustava iskazuje se *jednadžbama stanja*. Kod složenih sustava važnih u kemijskom inženjerstvu kao parametri najčešće se susreću sastav (najčešće iskazan u molarnim udjelima), tlak, termodinamička temperatura, fugacitivnost (ili koeficijent fugacitivnosti) i aktivnost (ili koeficijent aktivnosti).

1.3. Zakoni termodinamike

Termodinamičkim zakonima opisano je vladanje prirodnih ili izgrađenih sustava. To su zakoni o vladanju sustava kao cjeline i tvorevina što čine sustav. Iskazuju se riječima ili matematičkim izrazima.

Najvažnije odnose među veličinama u zavisnosti od pojedinih parametara opisuju jednačbe što se izvode na osnovi zakona termodinamike.

Nulti zakon termodinamike iskazuje se na sljedeći način: dva sustava što su u termičkoj ravnoteži s trećim sustavom i međusobno su u termičkoj ravnoteži.

Prvi se zakon termodinamike, uz pretpostavku da su u sustavu konstantne količine tvari, a energija se dovodi ili odvodi jedino kao volumni rad i toplina, može iskazati sljedećim jednačbama:

$$dU = \delta Q - pdV, \quad (1.4)$$

$$dH = \delta Q + Vdp. \quad (1.5)$$

gdje su H i U entalpija i unutarnja energija; veličine su stanja, njihova promjena ne zavisi od puta (načina) promjene stanja i imaju svojstva totalnih diferencijala.

Toplina, Q , ni mehanička radnja, $\delta A = -pdV$, nisu svojstva sustava. Njihova promjena zavisi od puta (načina) provedbe procesa, što je i označeno operatorom δ .

Unutarnja energija i entalpija su funkcije stanja, imaju svojstva totalnih diferencijala, pa vrijedi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.6)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.7)$$

Parcijalne derivacije unutarnje energije i entalpije po temperaturi pri konstantnom volumenu, odnosno tlaku, prema definiciji su *toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu* C_V , odnosno *toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku* C_p ,

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8)$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.9)$$

Odgovarajući molarni toplinski kapaciteti dobivaju se nakon dijeljenja s količinom tvari, $c_p = C_p/n$, odnosno $c_v = C_V/n$, a specifični nakon dijeljenja s masom, $c_p = C_p/m$, odnosno $c_v = C_V/m$. Molarni i specifični toplinski kapaciteti intenzivne su veličine.

Zavisnost toplinskog kapaciteta od temperature iskazuje se empirijskim funkcijama polinomnog tipa, kao što su npr.:

$$c_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3, \quad (1.10)$$

$$c_p = a_0 + a_1T + a_{-2}T^{-2}. \quad (1.11)$$

Drugi zakon termodinamike omogućava određivanje mogućeg smjera spontanog procesa i omjera količina tvari u stanju ravnoteže. Izračunavanja se osnivaju na termodinamičkim funkcijama kao što su npr. entropija i slobodna entalpija.

Entropija jest termodinamička funkcija stanja kojoj se za izoliran sustav tijekom nepovrativog procesa povećava vrijednost, kako bi u stanju ravnoteže postigla maksimalni iznos.

Promjena entropije definirana je jednadžbom:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (1.12)$$

Q_{rev} je povrativo dovedena ili odvedena toplina.

Entropija je mjerilo uredenosti sustava. Prema *Boltzmannu*, promjena entropije može se definirati na sljedeći način:

$$ds = k d \ln W, \quad (1.13)$$

gdje su k Boltzmannova konstanta, W termodinamička vjerojatnost – vjerojatnost uspostavljanja najvjerojatnijeg stanja sustava.

Sljedeće jednadžbe, koje objedinjuju I. i II. zakon termodinamike, omogućavaju da se odredi zavisnost promjene entropije od osnovnih parametara, p , T i V :

$$dU = TdS - pdV, \quad (1.14)$$

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.15)$$

Slobodna entalpija (Gibbsova energija) G i *slobodna unutarnja energija (Helmholtzova energija) F* definirane su jednadžbama

$$G = H - TS, \quad (1.16)$$

$$F = U - TS. \quad (1.17)$$

Nakon diferenciranja, uzevši u obzir jednadžbe (1.4), (1.5) i (1.12) dobiva se:

$$dG = Vdp - SdT, \quad (1.18)$$

$$dF = -pdV - SdT. \quad (1.19)$$

Izvedenim jednadžbama opisuje se zavisnost slobodne entalpije i slobodne unutarnje energije od tlaka, odnosno volumena, i temperature. Slobodna entalpija i slobodna unutarnja energija su funkcije stanja, pa se odnosi mogu iskazati totalnim diferencijalima:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp, \quad (1.20)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.21)$$

Treći zakon termodinamike omogućava izračunavanje apsolutnog iznosa entropije i konstante ravnoteže, bez eksperimentalnog utvrđivanja same ravnoteže. Iskazuje se jednadžbom

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_{\text{id.kr.}} \rightarrow 0 \text{ J/K}, \quad (1.22)$$

odnosno riječima: kad termodinamička temperatura teži prema 0 K tada i iznos entropije idealnog kristala teži prema nuli.

1.4. Kriteriji ravnoteže

Prema II. zakonu termodinamike sustav teži da prijeđe u najvjerojatnije stanje. Svaki spontan proces dovodi sustav u stanje koje je ostvarivo na više načina od prethodnog. To je proces koji vodi prema ravnoteži. Kad pri danim uvjetima ne postoji niti jedno stanje koje bi se moglo ostvariti na više načina od onog koje je ostvareno, sustav je u najvjerojatnijem stanju – stanju termodinamičke ravnoteže.

Entropiju sustava i termodinamičku vjerojatnost W , brojnost mikrostanja kojima se može ostvariti određeno makrostanje sustava, povezuje jednadžba (1.13).

Na osnovi svojstava termodinamičkih funkcija U , H , S , G i F mogu se izvesti kriteriji za utvrđivanje stabilne ravnoteže i izraziti jednim od sljedećih parova jednadžbi:

$$(\partial U)_{V,S} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 U)_{V,S} > 0, \quad (1.23)$$

$$(\partial H)_{p,S} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 H)_{p,S} > 0, \quad (1.24)$$

$$(\partial F)_{V,T} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 F)_{V,T} > 0, \quad (1.25)$$

$$(\partial G)_{p,T} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 G)_{p,T} > 0, \quad (1.26)$$

$$(\partial S)_{U,V} = 0 \quad \wedge \quad (\partial^2 S)_{U,V} < 0. \quad (1.27)$$

Svih je pet parova jednadžbi međusobno ekvivalentno, čim je ispunjen jedan uvjet moraju biti ispunjeni i ostali.

1.5. Parcijalne molarne veličine

Tijekom procesa – fizičkih ili kemijskih – u višekomponentnom sustavu najčešće dolazi i do promjena količina, odnosno koncentracija, pojedinih tvari. Gradijent promjene pojedine termodinamičke veličine, do koje dolazi zbog te promjene, pri konstantnim tlaku, temperaturi i količinama ostalih tvari, jest parcijalna molarna veličina. To su npr. parcijalni molarni volumen, odnosno parcijalna molarna slobodna entalpija i -te komponente:

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}, \quad (1.28)$$

$$\bar{g}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}, \quad (1.29)$$

gdje indeks j označava sve komponente osim i -te. Parcijalna molarna slobodna entalpija i -te komponente naziva se kemijski potencijal i označava s μ_i :

$$\mu_i = \bar{g}_i. \quad (1.30)$$

Općenito se za neku termodinamičku veličinu Z , koja je funkcija stanja i ima svojstva totalnog diferencijala, može se za višekomponentni sustav od n_{Ko} napisati:

$$Z = Z(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (1.31)$$

i dalje

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \sum_{i=1}^{n_{\text{Ko}}} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (1.32)$$

U indeksu su označene veličine koje se ne mijenjaju; n u indeksu označava da se sastav sustava ne mijenja, odnosi se na sve komponente, n_j označava količine svih tvari osim i -te.

Promjena slobodne entalpije prema tome jest:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \sum_{i=1}^{n_{\text{Ko}}} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i, \quad (1.33)$$

odnosno, uzevši u obzir odnose iz (1.18) i (1.20) te (1.29) i (1.30),

$$dG = V_{T, n} dp - S_{p, n} dT + \sum_{i=1}^{n_{\text{Ko}}} \mu_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (1.34)$$

Pri konstantnim tlaku i temperaturi jednadžba (1.32), nakon dijeljenja s $n = \sum n_i$, prelazi u

$$dz_{p, T} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Ko}}} \bar{z}_i dx_i, \quad (1.35)$$

gdje je x_i molarni udio i -te komponente.

Za dvokomponentni sustav:

$$z_{p, T} = x_1 \bar{z}_1 + x_2 \bar{z}_2. \quad (1.36)$$

Nakon diferenciranja posljednje jednadžbe dobiva se:

$$dz_{p, T} = x_1 d\bar{z}_1 + \bar{z}_1 dx_1 + x_2 d\bar{z}_2 + \bar{z}_2 dx_2. \quad (1.37)$$

Oduzimanjem jednadžbe (1.35), od jednadžbe (1.37) dolazi se do Gibbs-Duhemove jednadžbe:

$$x_1 d\bar{z}_1 + x_2 d\bar{z}_2 = 0. \quad (1.38)$$

Npr., među koncentracijama i kemijskim potencijalima odnos je sljedeći:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (1.39)$$

Za sustav u stanju ravnoteže, $dG = 0$, odnosi između parcijalnih molarnih veličina, tlaka, temperature i koncentracije, dobivaju se na osnovi jednadžbe (1.34), uzevši obzir jednadžbe (1.36) i (1.39):

$$\left(\sum_{i=1}^{nKo} x_i \bar{v}_i \right)_{T,x} dp - \left(\sum_{i=1}^{nKo} x_i \bar{s}_i \right)_{p,x} dT - \left(\sum_{i=1}^{nKo} x_i d\mu_i \right)_{p,T} = 0, \quad (1.40)$$

Odnos molarnih udjela i količine tvari pojedine komponente za dvokomponentni sustav je sljedeći:

$$\left(\frac{dx_1}{dn_1} \right)_{n_2} = \left\{ \frac{\partial [n_1 / (n_1 + n_2)]}{\partial n_1} \right\}_{n_1} = \frac{n - n_1}{n^2} = \frac{1 - x_1}{n}, \quad (1.41)$$

gdje je $n = n_1 + n_2$. Dalje slijedi:

$$dx_1 = \frac{1 - x_1}{n} dn_1. \quad (1.42)$$

Do odnosa među ekstenzivnim i parcijalnim molarnim veličinama dolazi se iz osnovne definicijske jednadžbe. Za binarni se sustav, nakon deriviranja, dobiva:

$$\bar{z}_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left[\frac{\partial (nz)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = z + n \left(\frac{\partial z}{\partial n_1} \right)_{n_2}, \quad (1.43)$$

i dalje, uzevši u obzir (1.42),

$$\bar{z}_1 = z + (1 - x_1) \frac{\partial z}{\partial x_1}. \quad (1.44)$$

Analognim se postupkom može i druga parcijalna molarna veličina povezati s odgovarajućom intenzivnom veličinom:

$$\bar{z}_2 = z - x_1 \frac{dz}{dx_1}. \quad (1.45)$$

1.6. Fugacitivnost i aktivnost

Fugacitivnost i aktivnost su termodinamičke veličine koje omogućavaju da se za realne sustave izračunaju iznosi termodinamičkih funkcija (kao što su npr. entropija, slobodna entalpija) i provede kompletan termodinamički proračun, te odredi npr. sastav sustava u stanju ravnoteže.

Fugacitivnost se definira na osnovi jednadžbe (1.18). Pri konstantnim temperaturi i sastavu dobiva se, nakon dijeljenja s n , za idealni plin

$$dg_{T,n} = v dp = RT d \ln p. \quad (1.46)$$

Fugacitivnost f jest tlak koji bi imao realni plin kad bi se vladao kao idealan:

$$dg_{T,n} = v dp = RT d \ln f. \quad (1.47)$$

Nakon integriranja od stanja 1 do stanja 2 dobiva se:

$$\ln \frac{f^{(2)}}{f^{(1)}} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (1.48)$$

Fugacitivnost i -te komponente višekomponentnog sustava, parcijalna fugacitivnost, definira se analogno definiranju fugacitivnosti čiste tvari. U skladu s jednačbom (1.47), uzevši u obzir (1.30)

$$d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i, \quad (1.49)$$

gdje je \hat{f}_i fugacitivnost i -te komponente u realnoj otopini.

Fugacitivnost, koeficijent fugacitivnosti, $\hat{\phi}_i$, i tlak pojedine komponente povezani su jednačbom

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i p_i. \quad (1.50)$$

Integriranjem jednačbe (1.49) od standardnog do promatranog stanja dobiva se

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\ominus} = RT \ln a_i, \quad (1.51)$$

a_i je aktivnost i -te komponente, indeksom \ominus označeno je standardno stanje.

Aktivnost jest omjer fugacitivnosti i i fugacitivnosti u standardnom stanju,

$$a \equiv \frac{f}{f^\ominus}, \quad (1.52)$$

odnosno za i -tu komponentu,

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\ominus}. \quad (1.53)$$

1.7. Standardna stanja

Standardno stanje je stanje sustava pri svrsishodno utvrđenim uvjetima – tlaku, temperaturi i sastavu.

Aktivnost i koncentraciju povezuje koeficijent aktivnosti:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^\ominus x_i}. \quad (1.54)$$

Kao standardni sastav sustava najčešće se odabire jedan od sljedećih:

- čista tvar, $x_i = 1$;
- beskonačno razrijeđena otopina, $x_i \rightarrow 0$;
- jednomolalna otopina, $c_{m,i} = 1 \text{ mol/kg}$;
- zasićena otopina, $x_i = x_{i,zas}$.

Prema jednačbi (1.54)

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (1.55)$$

Ovdje je γ_i racionalni koeficijent aktivnosti i -te komponente. Racionalnim se koeficijent naziva kad je koncentracija iskazana kao molarni udio x_i .

Zavisno od načina iskazivanja koncentracije, kao molarna odnosno molalna, jednadžba (1.55) ima oblik:

$$a_i = \gamma_{c,i} c_i, \quad (1.56)$$

$[\gamma_c] = \text{L/mol}$, odnosno

$$a_i = \gamma_{m,i} c_{m,i}, \quad (1.57)$$

$[\gamma_m] = \text{kg/mol}$, jer je $[a_i] = 1$.

Aktivnosti i koeficijenti aktivnosti pojedinih komponenti u otopinama određuju se pokusom ili izračunavaju na osnovi odgovarajućih modela. Podaci, potrebni pri obradi rezultata pokusa ili pri izračunavanju nalaze se u tablicama, grafičkim prikazima, priručnicima ili bazama podataka; danas su najčešće zapisani na magnetskim ili optičkim medijima.

Prije korištenja pojedinih podataka potrebno je:

- utvrditi jesu li, s obzirom na područje temperature, tlaka i koncentracije primjenjivi u razmatranom slučaju;
- provjeriti je li testirana, i kojom metodom, njihova konzistentnost;
- utvrditi da li eksperimentalna metoda korištena pri određivanju omogućava primjenu podataka u razmatranom primjeru.

Npr. podaci dobiveni istraživanjem ravnoteže kapljevine – para ne mogu se uvijek primijeniti i kod proračuna ravnoteže kapljevine – kapljevine.

Iz Gibbs-Duhemove (1.39) i jednadžbe (1.51) dobivaju se odnosi među aktivnostima pojedinih komponenti

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0. \quad (1.58)$$

Aktivnost, koeficijent aktivnosti i molarna koncentracija povezani su jednadžbom (1.55), pa slijedi

$$x_1 d \ln (x_1 \gamma_1) + x_2 d \ln (x_2 \gamma_2) = 0, \quad (1.59)$$

te dalje nakon logaritmiranja, deriviranja i sređivanja, uzevši u obzir da je $x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = dx_1 + dx_2 = 0$, jer je $x_1 + x_2 = 1$,

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (1.60)$$

Gibbs-Duhemova jednadžba na taj način povezuje koeficijente aktivnosti pojedinih komponenti. Praktički se koristi pri testiranju konzistentnosti rezultata mjerenja.

1.8. Jednadžbe stanja plinova

Jednadžba stanja idealnog plina je matematički model zamišljenog fizičkog sustava. Izvedena je na osnovi pretpostavki da je volumen čestica plina zanemariv u odnosu na volumen

prostora u kojem se nalaze te da su međusobni srazovi čestica te čestica i stjenki posude elastični. Jednadžba ima oblik

$$pv_{id} = RT, \quad (1.61)$$

gdje je $v_{id} = V_{id}/n$ molarni volumen idealnog plina.

Reducirani parametri tlak, temperatura i volumen definirani su sa:

$$p_r = \frac{p}{p_k}, \quad T_r = \frac{T}{T_k}, \quad v_r = \frac{v}{v_k}. \quad (1.62)$$

gdje su p_k , T_k i v_k kritični tlak, temperatura i volumen.

Vladanje realnih plinova ne odgovara pretpostavkama na osnovi kojih je izgrađena jednadžba stanja idealnog plina. Moguće ga je opisati uvođenjem dopunskih parametara, kao što su koeficijent kompresibilnosti i Pitzerov koeficijent acentričnosti, ili jednadžbama, kao što su npr. Soave-Redlich-Kwongova ili virijalna.

Koeficijent kompresibilnosti z jest omjer volumena realnog i idealnog plina:

$$z = \frac{v}{v_{id}}. \quad (1.63)$$

Nakon eliminiranja v_{id} iz jednadžbi (1.61) i (1.63) dobiva se *korigirana opća plinska jednadžba*:

$$pv = zRT. \quad (1.64)$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je reduciranih tlaka i temperature te Pitzerovog koeficijenta acentričnosti ω , izračunava se na osnovi podataka iz tablica.

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r). \quad (1.65)$$

Prvi član (indeks ⁽⁰⁾) opisuje vladanje sustava izgrađenog od sfernih molekula, a drugi (indeks ⁽¹⁾) odstupanje od takvog vladanja.

Primjer jednadžbe stanja jest *Soave-Redlich-Kwongova jednadžba* (1972); jedna je od najčešće primjenjivanih jednadžbi stanja

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}, \quad (1.66)$$

a i b su konstante zavisne od vrste tvari, α je parametar zavisan i od temperature.

$$a = 0,42748R^2T_k^2/p_k, \quad (1.67)$$

$$b = 0,08664RT_k/p_k, \quad (1.68)$$

$$\alpha = \left[1 + (0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (1.69)$$

Posebno je za vodik:

$$\alpha = 1,202 \exp(-0,30288T_r). \quad (1.70)$$

Soave-Redlich-Kwongova jednadžba može se povezati i s korigiranom općom plinskom jednadžbom (1.64); tada ima oblik:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0, \quad (1.71)$$

gdje je

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{0,42747\alpha p_r}{T_r^2}, \quad (1.72)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{0,08664 p_r}{T_r}. \quad (1.73)$$

Konstante A i B zavisne su od tlaka i temperature.

Kod proračuna parametara stanja višekomponentnih plinskih smjesa pretpostavlja se da se plin vlada kao pseudoplin kojem je stanje opisano odgovarajućom jednadžbom stanja u kojoj konstante modela zamjenjuju tzv. pseudokonstante, koje se npr. za Soave-Redlich-Kwongov model izračunavaju prema jednadžbama:

$$a\alpha = \sum_{i=1}^{nKo} \sum_{j=1}^{nKo} y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad (1.74)$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}. \quad (1.75)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nKo} y_i b_i, \quad (1.76)$$

$$A = \sum_{i=1}^{nKo} \sum_{j=1}^{nKo} y_i y_j A_{ij}, \quad (1.77)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}, \quad (1.78)$$

$$B = \sum_{i=1}^{nKo} y_i B_i, \quad (1.79)$$

gdje su k_{ij} binarni parametar međudjelovanja, y_i sastav plinske smjese iskazan u molarnim udjelima.

1.9. Otopine

Otopine su homogeni kondenzirani sustavi. Mogu biti idealne ili realne.

Pri miješanju komponenti idealnih otopina nema entalpijskih promjena. Entalpija idealne otopine prema tome iznosi

$$h_{id} = \sum_{i=1}^{nKo} x_i h_i^*, \quad (1.80)$$

gdje su h_{id} i h_i^* molarne entalpije idealne otopine i pojedine komponente.

Entropija idealne otopine iznosi:

$$s_{id} = -R \sum_{i=1}^{nKo} x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{nKo} x_i s_i^{\circ} . \quad (1.81)$$

Prema jednadžbi (1.51) kemijski potencijal i -te komponente u realnoj otopini iznosi:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i , \quad (1.82)$$

a u idealnoj, kad je $\gamma_i = 1$,

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i . \quad (1.83)$$

Razlika u iznosu neke termodinamičke veličine stanja, kojom se opisuje neko svojstvo realnog sustava, npr. Z , od iznosa koji bi imala ta veličina kad bi se sustav vladao kao idealan, ${}^{id}Z$, definira se kao eksces-veličina, ${}^{ex}Z$:

$${}^{ex}Z = Z - {}^{id}Z . \quad (1.84)$$

Veza između parcijalne molarne eksces Gibbsove energije, kemijskog potencijala i koeficijenta aktivnosti i -te komponente određena je jednadžbom:

$$\left(\frac{\partial {}^{ex}G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = {}^{ex}\bar{g}_i = {}^{ex}\mu_i = RT \ln \gamma_i . \quad (1.85)$$

Regularne i atermalne otopine

U skladu s jednadžbom (1.16), promjena eksces slobodne entalpije pri nastajanju otopine iz čistih komponenti iznosi:

$$\Delta {}^{ex}g = \Delta {}^{ex}h - T\Delta {}^{ex}s . \quad (1.86)$$

Na osnovi iznosa doprinosa entalpijskog i entropijskog člana razlikuju se dvije granične skupine otopina: regularne i atermalne.

Za regularne otopine:

$$\left| \Delta {}^{ex}h \right| \gg \left| T\Delta {}^{ex}s \right| \Rightarrow \Delta {}^{ex}g \approx \Delta {}^{ex}h . \quad (1.87)$$

Za atermalne otopine:

$$\left| \Delta {}^{ex}h \right| \ll \left| T\Delta {}^{ex}s \right| \Rightarrow \Delta {}^{ex}g \approx -T\Delta {}^{ex}s . \quad (1.88)$$

1.10. Modeli zavisnosti koeficijenta aktivnosti od koncentracije

Matematički model sustava izvodi se na osnovi pretpostavljene fizičke slike ili formalne pretpostavke o njegovu vladanju. Na ovom mjestu prikazat će se jedino osnovne postavke i konačni rezultati za modele koji se danas najčešće koriste u inženjerskoj praksi.

Van Laarov model

Prema Van Laaru, na osnovi zamišljenog procesa, u koji su ugrađene postavke da se otopina vlada kao regularna, a para prema Van der Waalsovoj jednadžbi, dobiva se za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnom sustavu:

$$\ln \gamma_1 = \frac{Ax_2^2}{\left[(A/B)x_1 + x_2\right]^2}, \quad (1.89)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{Bx_1^2}{\left[x_1 + (B/A)x_2\right]^2}, \quad (1.90)$$

gdje su A i B van Laarove konstante; funkcije su, prema modelu, van der Waalsovih konstanti a i b .

Danas se konstante A i B određuju na osnovi eksperimentalnih podataka o ravnotežnim sastavima kapljevine i pare. Izračunavanje na osnovi van der Waalsovih konstanti dovodi do lošijeg rezultata. Model danas ima povijesno značenje.

Wilsonov model

Autor pretpostavlja da se oko središnje čestice (molekule, iona) jedne vrste zbog međudjelovanja okupljaju čestice iste i drugih vrsta. Lokalne koncentracije čestica, oko centralne, zavise o ukupnom sastavu i energijama međudjelovanja pojedinih čestica.

Koeficijenti aktivnosti za višekomponentne sustave procjenjuju se prema jednadžbama:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nKo} x_j A_{ij} - \sum_k \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^{nKo} x_j A_{kj}}, \quad (1.91)$$

$$A_{ij} \equiv \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right). \quad (1.92)$$

gdje su A_{ij} i A_{ii} , parametri Wilsonovog modela; ovisi o temperaturi, energiji međudjelovanja raznovrsnih odnosno istovrsnih čestica, λ_{ij} i λ_{ii} , i molarnim volumenima komponenti, v_i .

Za binarne sustave:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right), \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_1 A_{21} + x_2) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right). \end{aligned} \quad (1.93)$$

Vrijedi da je $A_{ii} = A_{ij} = 1$, za sve i, j , te $A_{ij} \neq A_{ji}$ za $i \neq j$.

Na osnovi Wilsonovog modela moguće je izračunavanje koeficijenta aktivnosti za široki spektar dvo- i višekomponentnih polarnih i nepolarnih otopina, s većom točnošću nego na osnovi ranijih modela. Kod izračunavanja koeficijenta aktivnosti višekomponentnih sustava potrebno je poznavati Wilsonove konstante za parove prisutnih komponenti. Na osnovi Wilsonovih jednadžbi

moguće je odrediti sastave u stanju ravnoteže kapljevine – para, ali ne i ravnoteže kapljevine – kapljevine.

Uvođenje trećeg parametra u Wilsonovu jednadžbu omogućilo je izračunavanje koeficijenta aktivnosti i za sustave što sadrže nemješljive kondenzirane komponente. To su npr. modeli *Hiranume* (1974) te *Tsuboke* i *Katayame* (1975).

NRTL – Renon-Prausnitzov model

Renon (1968) je razvio model koji se od Wilsonova razlikuje po tome što se međudjelovanje čestica iskazuje kao slobodna entalpija, a ne kao energija međudjelovanja. Na stanje u sustavu utječe i način raspodjele čestica. Pri proračunu uzima se u obzir i odstupanje od statističke raspodjele. Rezultat Renon-Prausnitzovih razmatranja jest NRTL (*Non Random Two Liquid*) jednadžba, koja ima tri konstante i može se primijeniti i kod proračuna koeficijenata aktivnosti za sustave što sadrže djelomično ili potpuno mješljive komponente.

Na osnovi NRTL modela koeficijenti aktivnosti za m-komponentni sustav iznose:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nKo} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nKo} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nKo} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nKo} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nKo} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nKo} x_l G_{lj}} \right), \quad (1.94)$$

a za binarni:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right) \right], \quad (1.95)$$

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

$$\tau_{ij} \equiv (g_{ij} - g_{ji}) / RT, \quad (1.96)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad (1.97)$$

gdje su g_{ij} , τ_{ij} , G_{ij} i α_{ij} konstante modela. g_{ij} odgovara slobodnoj entalpiji međudjelovanja čestica. $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ mjerilo je odstupanja od statističke raspodjele. Za statističku, potpuno slučajnu, raspodjelu $\alpha_{ij} = 0$. Ispitivanja Renona i Prausnitza pokazala su da zavisno od svojstava binarnih sustava α_{ij} iznosi od 0,20 do 0,47; prosječno 0,3.

Pri procjeni koeficijenta aktivnosti u višekomponentnom sustavu potrebno je raspolagati s podacima za sve parove komponenti od kojih je izgrađen sustav.

UNIQUAC model

Na osnovi Guggenheimove kvazikemijske teorije otopina što sadrže molekule različitih veličina *Abrams* i *Prausnitz* (1975) razvijaju UNIQUAC (*UNIversal QUAsiChemical*) model za izračunavanje koeficijenta aktivnosti.

Osnovna postavka na kojoj je izgrađen model jest da iznosu eksces slobodne entalpije doprinose njen kombinatorni i rezidualni dio. Kombinatorni je entropijski doprinos, koji zavisi od sastava otopine te veličine i oblika čestica. Rezidualni doprinos zavisi od međumolekulnih sila, odgovara promjeni entalpije pri miješanju.

Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se na osnovi jednadžbe:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (1.98)$$

gdje su indeksima ^C i ^R označeni kombinatorni odnosno rezidualni doprinos.

Jednadžbe za izračunavanje koeficijenta aktivnosti su

$$\ln \gamma_i^C = x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nKo} x_j l_j, \quad (1.99)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{nKo} \theta_m \tau_{mk} - \frac{\sum_{l=1}^{nKo} \theta_l \tau_{kl}}{\sum_{m=1}^{nKo} \theta_m \tau_{ml}} \right), \quad (1.100)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (1.101)$$

gdje su r_i i q_i volumni i površinski parametri čistih komponenti; zavise od veličine, volumena odnosno površine molekula. Kod proračuna se kao prosječna vrijednost koordinacijskog broja koristi $z = 10$.

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nKo} x_j r_j}, \quad (1.102)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nKo} x_j q_j}, \quad (1.103)$$

$$\tau_{kj} \equiv \exp\left(-\frac{u_{kj} - u_{jj}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{kj}}{T}\right). \quad (1.104)$$

u_{kj} je srednja energija međudjelovanja i-te i k-te čestice. τ_{kj} je parametar međudjelovanja, određuje se eksperimentalno; u tablicama se nalazi kao a_{kj} .

1.11. Modeli doprinosa grupa

Pojedine se molekule mogu promatrati kao tvorevine sastavljene od grupa atoma – strukturnih grupa. Takve su grupe npr. CH₃, CH₂, CH, CO, COOH, NH. Brojnost grupa, realno mogućih i ostvarljivih kombinacija atoma, je ograničena i bitno manja od brojnosti različitih molekula. Osnovni ciljevi uvođenja metoda doprinosa grupa, pri izračunavanju termodinamičkih svojstva, bili su da se proračun provede na osnovi manje podataka, za pohranjivanje kojih je potrebno manje prostora, te da se omogući procjenu pojedinih svojstava za sustave poznatog

sastava i grupne strukture molekula. Prema tome, za predviđanje termodinamičkih svojstava sustava nije potrebno neposredno ispitivanje samog sustava; dovoljni su podaci o njegovu sastavu i o njegovoj grupnoj strukturi.

Za izračunavanje koeficijenta aktivnosti danas su opću primjenu našli modeli ASOG i UNIFAC.

ASOG model

ASOG (*Analytical Solution of Groups*) je relativno jednostavna metoda za izračunavanje koeficijenta aktivnosti. Detaljno je opisana u monografiji *Kojime i Tochigija* (1979).

Prema modelu ASOG koeficijenti aktivnosti komponenti otopine zavise od veličina molekula i međudjelovanja strukturnih grupa što čine promatranu molekulu:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G. \quad (1.105)$$

gdje su γ_i^S i γ_i^G doprinosi i-te komponente koeficijentu aktivnosti zbog veličine molekula odnosno međudjelovanja grupa.

Doprinos veličine molekula izračunava se prema Flory-Hugginsovoj jednadžbi (1941, 1942), iz teorije atermalnih otopina za molekule različitih duljina:

$$\ln \gamma_i^S = 1 + \ln r_i - r_i, \quad (1.106)$$

gdje je

$$r_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{nKo} x_j V_j}, \quad (1.107)$$

v_i i v_j su brojnosti (količine) atoma u promatranj molekuli, ne uračunavajući H-atome, x_j je molarni udio j-te komponente u otopini. Zbraja se po svim komponentama otopine.

Pri određivanju doprinosa međudjelovanja grupa sastav sustava iskazuje se zavisno od udjela prisutnih grupa. Molarni udio l-te grupe u otopini izračunava se prema jednadžbi

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^{nKo} x_i V_{li}}{\sum_{i=1}^{nKo} \left(x_i \sum_{l=1}^{nGr} V_{li} \right)}, \quad (1.108)$$

gdje su v_{li} brojnost atoma l-te grupe i-te molekule, x_i molarni udio i-te komponente, $l = 1..nGr$. nGr je brojnost grupa u promatranj komponenti, $i = 1..nKo$, nKo je brojnost komponenti u otopini.

Kod određivanja doprinosa koeficijentu aktivnosti na osnovi međudjelovanja, za grupe H_2O , CH i C iznosi v se korrigiraju, i iznose $v_{H_2O} = 1,6$; $v_{CH} = 0,8$ odnosno $v_C = 0,5$.

Udio l-te grupe u i-toj molekuli, $x_i = 1$, izračunava se prema:

$$X_l^{(i)} = \frac{V_{li}}{\sum_{i=1}^{nKo} V_{li}}. \quad (1.109)$$

Doprinos međudjelovanja grupa koeficijentu aktivnosti pojedine komponente izračunava se prema:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{l=1}^{nGr} \nu_{li} \left(\ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^\ominus \right), \quad (1.110)$$

gdje su Γ_l i Γ_l^\ominus koeficijenti aktivnosti l-te grupe u razmatranoj odnosno u otopini standardnog stanja. Uobičajeno je da se za standardno stanje izabere stanje čiste tvari; tada je:

$$\Gamma_l^\ominus = \Gamma_l^{(i)}. \quad (1.111)$$

Koeficijent aktivnosti grupe u otopini izračunava se prema jednadžbi za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente u višekomponentnom sustavu. Formalno gledano, u jednadžbi su molarni udjeli komponenti zamijenjeni molarnim udjelima grupa, a parametri međumolekulnog djelovanja parametrima međudjelovanja grupa. Otopina se promatra kao “otopina grupa” a ne otopina tvari.

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{nGr} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{nGr} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{nGr} X_m A_{lm}}. \quad (1.112)$$

gdje su X_l molarni udjeli grupa, A_{kl} parametar međudjelovanja grupa u otopini.

$$A_{kl} = \exp \left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right), \quad (1.113)$$

$$A_{kl} \neq A_{lk} \quad \text{i} \quad A_{kk} = 1. \quad (1.114)$$

Parametri m_{kl} i n_{kl} , procjenjuju se na osnovi rezultata mjerenja. Podaci potrebni pri izračunavanju parametra A_{kl} za niz sustava nalaze se u tablicama.

UNIFAC model

Fredenslund, Jones i Prausnitz (1975) razvili su model UNIFAC (*UNiversal Functional Activity Coefficient*). Iznosu koeficijenta aktivnosti doprinose kombinatorni i rezidualni dio, jednadžba (1.98). Kombinatorni se doprinos izračunava kao i kod modela UNIQUAC, jednadžba (1.99), s time da se površinski i volumni parametri određuju prema jednadžbama:

$$r_i = \sum_{k=1}^{nGr} \nu_{ki} R_k, \quad q_i = \sum_{k=1}^{nGr} \nu_{ki} Q_k, \quad (1.115)$$

gdje su ν_{ki} brojnost k-te grupe u i-toj molekuli, R_k i Q_k su volumni i površinski parametri grupa.

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti izračunava se prema jednadžbi:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{nGr} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right), \quad (1.116)$$

gdje je Γ_k koeficijent aktivnosti k-te grupe. Indeks (i) označava da je u standardnom stanju k-ta komponenta čista tvar, $\Gamma_k^\ominus = \Gamma_k^{(i)}$.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{nGr} \theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{nGr} \frac{\theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{nGr} \theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (1.117)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{nKo} Q_l X_l}, \quad X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nKo} v_{mi} x_i}{\sum_{i=1}^{nKo} \sum_{j=1}^{nGr} v_{ji} x_i}, \quad (1.118)$$

gdje su θ_m površinski udio, a X_m koncentracija m-te grupe u otopini.

$$\psi_{mn} \equiv \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right), \quad (1.119)$$

ψ_{mn} je parametar međudjelovanja m-te i n-te grupe.

1.12. Fazna ravnoteža

Stanje ravnoteže, pri konstantnim tlaku i temperaturi, u sustavu što se sastoji od nKo komponenti ($i = 1, 2, \dots, nKo$) i nFa faza ($f = I, II, \dots, nFa$), uspostavljeno je kad su kemijski potencijali pojedinih komponenti jednaki u svim fazama:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{nFa} \quad \text{za } \forall i. \quad (1.120)$$

Zavisnost kemijskog potencijala od sastava dobiva se iz jednadžbi (1.51) i (1.55):

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(x_i \gamma_i). \quad (1.121)$$

Za dvofazni se sustav dobiva, nakon uvrštenja u (1.120):

$$\frac{x_i^I \gamma_i^I}{x_i^{II} \gamma_i^{II}} = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus, II} - \mu_i^{\ominus, I}}{RT}\right). \quad (1.122)$$

Ravnoteža para – kapljevina

Za dvofazni sustav para – kapljevina, nakon zamjene oznaka, $y_i = x_i^I$, $x_i = x_i^{II}$, indeksi ^L i ^V označavaju paru odnosno kapljevinu, dobiva se:

$$\frac{y_i \gamma_i^V}{x_i \gamma_i^L} = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus, V} - \mu_i^{\ominus, L}}{RT}\right), \quad (1.123)$$

gdje su x_i i y_i molarni udjeli i-te komponente u kapljevini, odnosno pari.

Budući da se pojedine tvari nalaze u dvjema fazama različitih fizičkih svojstava, potrebno je uzeti u obzir i promjenu standardnih kemijskih potencijala za prijelaz iz jedne u drugu fazu. Konačna jednadžba tada ima sljedeći oblik:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{\gamma_i^V p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp \right]. \quad (1.124)$$

Prvi eksponencijalni član, kojim se korigira promjena kemijskog potencijala zbog odstupanja tlaka kapljevine od ravnotežnog, je *Poyntingov faktor*, PF :

$$PF = \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (1.125)$$

Omjer molarnih udjela određene komponente u pari i kapljevine jest omjer raspodjele i označava se s K_i :

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}. \quad (1.126)$$

Za idealnu paru, kad je $\gamma_i^V = 1$ i $v_i^V = RT/p_i$, jednadžba (1.124) prelazi u:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \quad (1.127)$$

Jednadžba se može i dalje pojednostaviti, ako se pretpostavi da su razlike među ravnotežnim tlakovima pojedinih komponenti sustava i tlaka sustava malene, $p - p^\bullet \rightarrow 0$. Poyntingov faktor tada teži prema jedan, pa se dobiva:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p}, \quad (1.128)$$

odnosno

$$y_i p = x_i \gamma_i^L p_i^\bullet. \quad (1.129)$$

Ako je otopina idealna, $\gamma_i^L \rightarrow 1$, dolazi se do Raoultovog zakona:

$$p_i = x_i p_i^\bullet. \quad (1.130)$$

Jednadžba (1.124) može se prikazati i na drugačiji način. Drugi eksponencijalni član, kojim se iskazuje zavisnost tlaka od volumena plina zamjenjuje se, uzevši u obzir jednadžbu (1.48), istom zavisnošću iskazanom fugacitivnostima, odnosno koeficijentima fugacitivnosti; dobiva se:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^\bullet}{\gamma_i^V f_i^p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (1.131)$$

Jednadžba pri $v_i^L (p - p^\bullet) \ll RT$ i $\gamma_i^V = 1$ prelazi u:

$$y_i f_i^p = x_i \gamma_i^L f_i^\bullet. \quad (1.132)$$

Nakon zbrajanja po svim komponentama i sređivanja jednadžbe, $y_i = 1$, dobiva se za ukupni tlak:

$$p = \sum_{i=1}^{nKo} \frac{\gamma_i^L \varphi_i p_i^{\circ}}{\gamma_i^V \varphi_i^p} x_i \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\circ})}{RT} \right]. \quad (1.133)$$

Jednadžbe (1.124), (1.131) i one iz njih izvedene, osnova su za izračunavanje međusobnih odnosa parametara – veličina i konstanti modela – što određuju stanje fazne ravnoteže kapljevina – para.

Pri izračunavanju sastava za stanje ravnoteže, osim uvjeta ravnoteže (II. zakon termodinamike), treba biti ispunjen i uvjet očuvanja količine tvari i energije (I. zakon termodinamike). Taj se uvjet, kad je u pitanju bilanca tvari, može iskazati na različite načine, npr.:

$$\sum_{i=1}^{nKo} x_i = 1, \quad (1.134)$$

$$\sum_{i=1}^{nKo} y_i = 1, \quad (1.135)$$

$$\sum_{i=1}^{nKo} x_i - \sum_{i=1}^{nKo} y_i = 0. \quad (1.136)$$

Kad se razmatra sustav kao cjelina, najčešće u početku kao jednofazan, a kasnije razdvojen u više faza, u slučaju ravnoteže kapljevina – para jednadžba bilance tvari jest:

$$n^F = n^V + n^L, \quad (1.137)$$

gdje su n^F , n^V i n^L količine tvari cijelog sustava, kapljevine, odnosno pare.

Omjer količine pare i količine tvari u sustavu ψ iznosi:

$$\psi = \frac{n^V}{n^F}. \quad (1.138)$$

Bilanca tvari i -te komponente jest:

$$z_i n^F = y_i n^V + x_i n^L, \quad (1.139)$$

gdje su z_i , y_i i x_i molarni udjeli i -te komponente u promatranom sustavu, pari odnosno kapljevini. Nakon dijeljenja sa n^F , uzevši u obzir jednadžbe (1.128) i (1.138), dobiva se izraz koji povezuje bilancu tvari, udio parne faze i omjer raspodjele i -te komponente:

$$x_i = \frac{z_i}{\psi (K_i - 1) + 1}. \quad (1.140)$$

Ravnoteža kapljevina – kapljevina

Uvjet ravnoteže u sustavu koji se sastoji od nFa ($f = I, II, \dots, nFa$) istovrsnih faza, npr. kapljevinitih, i od nKo komponenti ($i = 1, \dots, nKo$), kad se za standardno stanje uzima stanje čiste tvari, $\mu_i^{\ominus, I} = \mu_i^{\ominus, II} = \dots = \mu_i^{\ominus, F}$, slijedi iz jednadžbe (1.122):

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II} = \dots = (x_i \gamma_i)^{nFa} \quad \text{za } \forall i, \quad (1.141)$$

pa se za dvokomponentni dvofazni sustav dobiva:

$$(x_1\gamma_1)^I = (x_1\gamma_1)^{II}, \quad (1.142)$$

$$(x_2\gamma_2)^I = (x_2\gamma_2)^{II}. \quad (1.143)$$

Dobiven je sustav nelinearnih jednadžbi kojeg složenost zavisi od modela što opisuju zavisnost koeficijenta aktivnosti od sastava. Najčešće su to Renonov NRTL ili Fredenslund-Prausnitzov UNIFAC model.

Za razliku od sustava para – kapljevine koji najčešće sadrže jednu kondenziranu fazu, kod sustava koji sadrže više kondenziranih faza pri proračunu treba obratiti pažnju na koeficijente aktivnosti pojedinih komponenti što zavise od sastava pojedinih faza, koji mogu biti različiti.

U dvofaznom trokomponentnom sustavu stanje ravnoteže određeno je jednadžbama:

$$(x_i\gamma_i)^I = (x_i\gamma_i)^{II} \quad \text{za } i=1, 2 \text{ i } 3 \quad (1.144)$$

$$\sum_{i=1}^{nK_0} x_i^I = 1, \quad (1.145)$$

$$\sum_{i=1}^{nK_0} x_i^{II} = 1, \quad (1.146)$$

$$n^F = n^I + n^{II}, \quad (1.147)$$

gdje su n^F , n^I i n^{II} količine tvari cijelog sustava, I. odnosno II. faze.

Omjer količine I. faze i količine tvari u sustavu ψ iznosi:

$$\psi = \frac{n^I}{n^F}, \quad (1.148)$$

a bilanca tvari i -te komponente jest:

$$z_i n^F = x_i^I n^I + x_i^{II} n^{II}, \quad (1.149)$$

gdje su z_i , x^I i x^{II} molarni udjeli i -te komponente u promatranom sustavu, I. odnosno II. kapljevitog fazi. Nakon dijeljenja sa n^F , uzevši u obzir jednadžbe (1.128) i (1.138) dobiva se:

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\psi(K_{\gamma,i} - 1) + 1}, \quad (1.150)$$

$K_{\gamma,i}$ je omjer koeficijenata aktivnosti i -te komponente. Definiira se na osnovi jednadžbe (1.144)

$$x_i^I = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} x_i^{II} = K_{\gamma,i} x_i^{II} \quad (1.151)$$

Omjer koeficijenata aktivnosti i -te komponente $K_{\gamma,i}$ funkcija je sastava, tlaka i temperature. Za određivanje njenog iznosa treba raspolagati odgovarajućim eksperimentalnim podacima ili potrebne podatke izračunati na osnovi izabranog modela. Za parnu fazu to su npr. Soave-Redlich-Kwongovov i Peng-Robinsonov, a kapljevitu npr. NRTL, ASOG, UNIFAC. Na njihovoj se osnovi izračunavaju koeficijenti fugalitvosti, odnosno koeficijenti aktivnosti.

U literaturi se nalaze i empirijski podaci o omjeru raspodjele K_i kao funkciji tlaka i temperature. Kod primjene tih jednadžbi treba znati u kojim se područjima tlaka i temperature te za koje sustave mogu primijeniti.

1.13. Literatura

Abrams, D. S., J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21** (1975) 116.

Daubert, T. E., R. P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation*, Hemisphere, New York, 1989.

Fredenslund, Aa., R. L. Jones, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21** (1975) 1086-1099.

Hiranuma, M. A., *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, **13** (1974) 219-222.

Huggins, M. L., *J. Phys. Chem.*, **9** (1941) 440; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **43** (1942) 1.

Kojima, K., K. Tochigi, *Prediction of Vapor Liquid Equilibria by the ASOG Method*, Elsevier, Amsterdam, 1979.

Poling, B. E., J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw Hill Inc., New York 2001.

Renon, H., J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, **14** (1968) 135-144.

Sandler, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd. ed., J. Wiley & Sons, New York, 1999.

Tochigi, K., B. C-Y. Lu, K. Ochi, K. Kojima, *AIChE*, **27** (1981) 1022-1024.

Tsuboka, T., T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan*, **8** (1975) 181-187.

Walas, S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 127.

2. PARCIJALNI MOLARNI VOLUMENI

Iznosi veličina kojima se iskazuju termodinamička svojstva višekomponentnih sustava, kao što su volumen, entalpija, slobodna energija, ovise osim o tlaku i temperaturi i o sastavu. Međudjelovanje tvari (molekula, iona) u realnim otopinama ima za posljedicu da se njihova termodinamička svojstva ne mijenjaju aditivno (linearno) s promjenom sastava. Njihova zavisnost od sastava iskazuje se *parcijalnim molarnim veličinama*. Parcijalne molarne veličine određuju se eksperimentalno. U ovom poglavlju opisan je postupak određivanja parcijalnih molarnih volumena na osnovi podataka dobivenih mjerenjem gustoće.

2.1. Osnovni odnosi

Volumen dvokomponentne otopine V jest ekstenzivna veličina stanja, prema jednadžbi (1.36) određen je s

$$V_{p,T} = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2, \quad (2.1)$$

gdje je n_i količina tvari, a \bar{v}_i parcijalni molarni volumen i -te komponente.

Za višekomponentni sustav parcijalni molarni volumen definiran je jednadžbom (1.28):

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}. \quad (2.2)$$

$j \neq i$ u indeksu označava da su količine svih tvari u sustavu osim i -te konstantne. Za pojedine komponente binarnog sustava prema tome jest:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} \quad \text{i} \quad \bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (2.3)$$

Nakon dijeljenja jednadžbe (2.1) s $n = n_1 + n_2$ dobiva se:

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2, \quad (2.4)$$

gdje je $x_i = n_i/n$ molarni udio komponente i . Oznake da su p i T konstantni bit će u daljnjem tekstu ispuštene.

Parcijalni molarni volumeni pojedinih komponenti i molarni volumen otopine povezani su prema jednadžbama (1.44) i (1.45):

$$\bar{v}_1 = v + (1 - x_1) \frac{dv}{dx_1}, \quad (2.5)$$

$$\bar{v}_2 = v - x_1 \frac{dv}{dx_1}. \quad (2.6)$$

Volumen idealne otopine iznosi:

$${}^{\text{id}}V = n_1 v_1^\bullet + n_2 v_2^\bullet. \quad (2.7)$$

Ispunjeni kružić u indeksu označava da se veličina odnosi na čistu tvar.

Razlika realnog volumena i volumena koji bi otopina imala kad bi se vladala kao idealna jest eksczes volumen, prema jednadžbi (1.84):

$${}^{\text{ex}}V = V - {}^{\text{id}}V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 - (n_1 v_1^\bullet + n_2 v_2^\bullet). \quad (2.8)$$

Dijeljenjem jednadžbe s $n = n_1 + n_2$ dobiva se

$${}^{\text{ex}}v = x_1 (\bar{v}_1 - v_1^\bullet) + x_2 (\bar{v}_2 - v_2^\bullet), \quad (2.9)$$

te nakon deriviranja po x_1 :

$$\frac{d {}^{\text{ex}}v}{dx_1} = \bar{v}_1 - v_1^\bullet + x_1 \frac{d\bar{v}_1}{dx_1} - (\bar{v}_2 - v_2^\bullet) + x_2 \frac{d\bar{v}_2}{dx_1}. \quad (2.10)$$

Na osnovi Gibbs-Duhemove jednadžbe (1.38) može se pokazati da je

$$x_1 \frac{d\bar{v}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\bar{v}_2}{dx_1} = 0 \quad (2.11)$$

pa se uvrštenjem u (2.10) dobiva:

$$\frac{d {}^{\text{ex}}v}{dx_1} = \bar{v}_1 - v_1^\bullet - (\bar{v}_2 - v_2^\bullet). \quad (2.12)$$

Nakon množenja jednadžbe s x_1 , odbijanja jednadžbe (2.9) te sređivanja dolazi se do odnosa eksczes molarnog volumena i parcijalnog molarnog volumena:

$$\bar{v}_2 = {}^{\text{ex}}v - x_1 \frac{d {}^{\text{ex}}v}{dx_1} + v_2^\bullet. \quad (2.13)$$

Na analogan se način dolazi i do izraza za prvu komponentu:

$$\bar{v}_1 = {}^{\text{ex}}v + x_2 \frac{d {}^{\text{ex}}v}{dx_1} + v_1^\bullet. \quad (2.14)$$

2.2. Redlich-Kisterov model

Zavisnost eksczes volumena od sastava za dvokomponentni sustav opisuje se Redlich-Kisterovom jednadžbom:

$${}^{\text{ex}}v = x_1 x_2 \sum_{j=0}^k a_j (x_1 - x_2)^j, \quad (2.15)$$

gdje su $(k + 1)$ brojnost članova u polinomu, a_j konstante. Brojnost članova polinoma određuje karakteristika zavisnosti (tip funkcije) i točnost što se želi postići. Konstante se određuju regresijskom analizom. Za $k = 0$ funkcija ima oblik:

$${}^{\text{ex}}v = a_0 x_1 x_2 = a_0 (1 - x_2) x_2. \quad (2.16)$$

Iz jednadžbe (2.8), nakon dijeljenja s n i sređivanja dobiva se:

$$v = {}^{\text{ex}}v + (1 - x_2) v_1^\bullet + x_2 v_2^\bullet, \quad (2.17)$$

i nadalje, nakon uvrštenja ${}^{\text{ex}}v$ iz jednadžbe (2.16):

$$\begin{aligned} v &= a_0 (1 - x_2) x_2 + (1 - x_2) v_1^\bullet + x_2 v_2^\bullet = \\ &= v_1^\bullet + (a_0 - v_1^\bullet + v_2^\bullet) x_2 - a_0 x_2^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Za određeni sustav, pri određenim uvjetima, molarni volumeni čistih tvari su konstante, pa se može napisati opći izraz za zavisnost volumena od sastava:

$$v = a + b x_2 + c x_2^2, \quad (2.19)$$

gdje je

$$a = v_1^\bullet, \quad b = a_0 - v_1^\bullet + v_2^\bullet \quad \text{i} \quad c = -a_0, \quad (2.20)$$

odnosno:

$$v_1^\bullet = a \quad \text{i} \quad v_2^\bullet = a + b + c. \quad (2.21)$$

Za $k = 1$ dobiva se iz jednadžbe (2.15):

$$\begin{aligned} {}^{\text{ex}}v &= a_0 (1 - x_2) x_2 + a_1 (1 - x_2) x_2 (1 - 2x_2) = \\ &= (a_0 + a_1) x_2 + (a_1 - a_0) x_2^2 - 2a_1 x_2^3, \end{aligned} \quad (2.22)$$

te dalje nakon uvrštenja u (2.17) i sređivanja

$$v = a + b x_2 + c x_2^2 + d x_2^3. \quad (2.23)$$

2.3. Metoda odsječka

Na osnovi jednadžbe (2.4), uzevši u obzir da je $x_1 + x_2 = 1$, dobiva se:

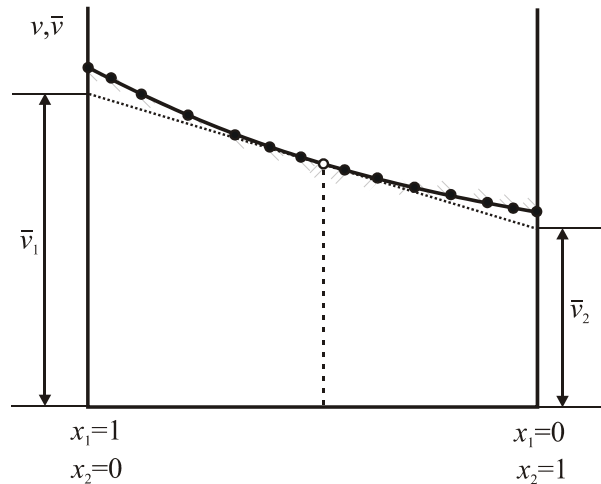
$$v = \bar{v}_1 + (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) x_2, \quad (2.24)$$

odnosno

$$v = \bar{v}_2 + (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) x_1. \quad (2.25)$$

Zavisnost molarnog volumena otopine od sastava, $v = f(x_2)$, prikazana je na slici 2.1. Iznos ordinate tangente za $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$) jednak je parcijalnom molarnom volumenu komponente 1. Analogni zaključak vrijedi i za grafički prikaz $v = f(x_1)$, kad je iznos ordinate tangente, pri $x_1 = 0$ jednak parcijalnom molarnom volumenu komponente 2. $(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$, odnosno $(\bar{v}_1 - \bar{v}_2)$, jest nagib tangente. Zbog odnosa molarnih udjela, $x_1 + x_2 = 1$, grafički je prikaz moguć na jednom dijagramu. Ovakav postupak određivanja parcijalnih molarnih volumena naziva se metoda odsječka ili metoda

intercepta. Podaci o molarnim volumenima dobivaju se na osnovi mjerenja gustoće otopina različitih koncentracija.



Slika 2.1. Zavisnost molarnog volumena otopine od sastava i određivanje parcijalnih molarnih volumena metodom odsječka.

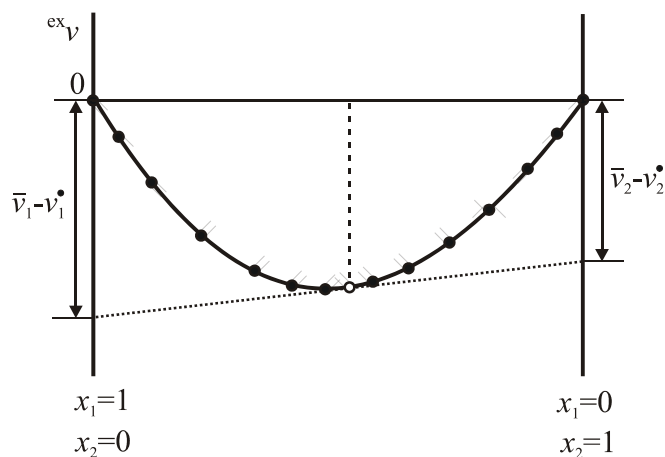
Metoda odsječka (intercepta) može se primijeniti i na dijagramu ovisnosti eksces volumena o sastavu, gdje se nagib tangente grafički znatno lakše određuje. Iz jednadžbe 2.9, uzevši ponovo u obzir da je $x_1 + x_2 = 1$, slijedi:

$${}^{\text{ex}}v = \bar{v}_1 - v_1^* + [(\bar{v}_2 - v_2^*) - (\bar{v}_1 - v_1^*)]x_2, \quad (2.26)$$

odnosno:

$${}^{\text{ex}}v = \bar{v}_2 - v_2^* + [(\bar{v}_1 - v_1^*) - (\bar{v}_2 - v_2^*)]x_1. \quad (2.27)$$

Grafički postupak određivanja iznosa $\bar{v}_1 - v_1^*$ i $\bar{v}_2 - v_2^*$ kao odsječaka na ordinatama $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$), odnosno $x_2 = 1$ prikazan je na slici 2.2. Parcijalni se molarni volumeni tada lako izračunavaju iz poznatih v_1^* , odnosno v_2^* .



Slika 2.2. Zavisnost eksces volumena otopine od sastava i određivanje parcijalnih molarnih volumena metodom odsječka.

2.4. Numerička metoda određivanja parcijalnih molarnih volumena

Zavisnost molarnog volumena od sastava opisana je jednačbom (2.19) odnosno (2.23).

U prvom slučaju, nakon deriviranja po x_2 dobiva se jednačba tangente:

$$\frac{dv}{dx_2} = b + 2cx_2. \quad (2.28)$$

Nakon uvrštavanja jednačbi (2.26) i (2.19) u (2.5) i sređivanja dobiva se:

$$\bar{v}_1 = a - cx_2^2. \quad (2.29)$$

Uvođenjem $1 - x_1$ u jednačbu (2.19) i deriviranjem po x_1 dobiva se:

$$\frac{dv}{dx_1} = -b - 2c + 2cx_1. \quad (2.30)$$

Uvrštavanjem jednačbi (2.30) i (2.19) u jednačbu (2.6), uz $x_1 = 1 - x_2$, nakon sređivanja dolazi se do:

$$\bar{v}_2 = a + b + 2cx_2 - 2cx_2^2. \quad (2.31)$$

Dobiveni izrazi (2.29) i (2.31) omogućavaju direktno izračunavanje parcijalnih molarnih volumena pojedinih komponenti na osnovi funkcije $v = f(x_2)$. Konstante funkcije određuju se regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata.

Molarni volumeni čistih tvari, v_i^\bullet , granični su iznosi parcijalnih molarnih volumena, \bar{v}_i , kad $x_i \rightarrow 1$.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \bar{v}_i \rightarrow v_i^\bullet. \quad (2.32)$$

2.5. Eksperimentalno određivanje parcijalnih molarnih volumena

Zadatak

Odrediti parcijalne molarne volumene u sustavu metanol(1)-voda(2) pri temperaturi od 20°C na temelju izmjerenih gustoća otopina.

Eksperimentalne podatke aproksimirati polinomnom funkcijom izvedenom iz Redlich-Kisterovog modela. Izračunati eksces volumene zadanih otopina i parcijalne molarne volumene obiju komponenta na temelju parametara polinomne jednačbe.

Grafički prikazati:

- eksperimentalno određene gustoće u ovisnosti o sastavu otopine, $\rho = f(x_2)$;
- eksperimentalno određene i na temelju modela izračunate molarne volumene u ovisnosti o sastavu otopine, $v = f(x_2)$;
- eksperimentalno određene i na temelju modela izračunate eksces volumene u ovisnosti o sastavu otopine, ${}^{\text{ex}}v = f(x_2)$;
- na temelju modela izračunate parcijalne molarne volumene obiju komponenta u ovisnosti o sastavu otopine, $v_1 = f(x_2)$ i $v_2 = f(x_2)$.

Ekperimentalni dio

Jedan od postupaka određivanja parcijalnih molarnih volumena sastoji se u utvrđivanju ovisnosti molarnih volumena otopina o sastavu na temelju mjerenja gustoća niza otopina različitih sastava. Gustoće se određuju piknometrijski, a kao usporedbena kapljevinna koristi se voda.

Piknometrijsko određivanje gustoće

Priprema se niz otopina različitog sastava. Otopine se pripremaju miješanjem određenih masa pojedinih komponenti. Prvo se važe manje hlapljiva komponenta.

Prethodno vagnuti prazni piknometar pažljivo se puni vodom preko lijevka za piknometar, pri čemu treba izbjegavati nastajanje mjehurića. Napunjeni piknometar termostatira se 15-20 minuta u termostatu. Nakon termostatiranja, neposredno prije vaganja podešava se razina kapljevine do oznake na grlu piknometra.

Na sličan se način provodi određivanje mase piknometra napunjenog prethodno pripremljenim otopinama različitog sastava. Sva se mjerenja provode pri istoj temperaturi.

Gustoća otopina izračunava se prema jednadžbi:

$$\rho_m = \frac{m_m - m_0}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_0} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.33)$$

gdje je ρ_m gustoća otopine, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ gustoća vode (podatak iz tablica, pri zadanoj temperaturi), m_m masa piknometra napunjenog otopinom, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ masa piknometra ispunjenog vodom, a m_0 masa praznog piknometra.

Izračunavanje molarnih i eksces volumena

Molarni se volumen izračunava prema jednadžbi:

$$v = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho}, \quad (2.34)$$

gdje x_i i M_i označavaju molarne udjele, odnosno molarne mase pojedine komponente.

Podaci o molarnim volumenima čistih komponenata, v_1° i v_2° , nalaze se u priručnicima, kao što je npr. Perry's Chemical Engineering Handbook.

Eksces volumeni izračunavaju se izrazom:

$${}^{\text{ex}}v = v - v_1^\circ x_1 - v_2^\circ x_2. \quad (2.35)$$

Rezultati se prikazuju u tablici, koja sadrži sastav otopine, masu piknometra ispunjenog otopinom, te eksperimentalne podatke o gustoći, molarnom i eksces volumenu otopine.

Određivanje parametara Redlich-Kisterovog modela

Parametri modela određuju se regresijskom analizom eksperimentalnih podataka, primjenom računalnog programa izrađenog u programskom sustavu *Mathematica* koji se nalazi u prilogu. Parametri modela definiraju funkcijsku ovisnost molarnog volumena, eksces volumena i parcijalnih molarnih volumena komponenata o sastavu otopine.

Grafički prikaz rezultata

Grafički se prikazi izrađuju u skladu s postavljenim zadatkom. Eksperimentalni podaci prikazuju se simbolima, a podaci dobiveni modelom krivuljama.

Rasprava i zaključci

Raspravlja se oblik dobivenih dijagrama. Utvrđuje se postoji li odstupanje istraživnog sustava od idealnosti, te mogući uzroci takvog odstupanja na molekularnoj razini.

Raspravlja se prikladnost primijenjenog modela na opis eksperimentalnih podataka. Utvrđuje se postoji li rasipanje eksperimentalnih podataka i mogući uzroci rasipanja.

Eksperimentalni se podaci uspoređuju s literaturnim za isti ili slične sustave.

2.6. Literatura

Karapetjanc, M. H., Hemičeskaja termodinamika, Himija, Moskva 1975.

Klotz, J. M., Chemical Thermodynamics, W. A. Benjamin Inc., New York 1964.

Loucks, L. F., J. Chem. Ed. 76 (1999) 425-427.

Perry, R. H. D. W. Green, Perry's Chemical Engineering Handbook, 7th ed., Mc Graw-Hill, New York, 1999.

Redlich, O., A. T. Kister, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 345-348.

Sandler, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd. ed., J. Wiley and Sons, New York 1989.

Štern, I., Fizikalna kemija, Primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga, Zagreb 1968.

Walas, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth, Boston 1985.

Wolfram, S., The Mathematica Book, 5th ed., Wolfram Media, 2003.

3. RAVNOTEŽA PARA – KAPLJEVINA

3.1. Uvod

Istovremena prisutnost parne i kapljevite faze susreće se u kemijskoinženjerskoj praksi pri nizu tehnološki važnih procesa, kao što su različiti tipovi destilacija (razdvajanja kapljeviti smjesa na čiste komponente ili smjese određenih sastava), uključujući destilacijsko razdvajanje azeotropnih smjesa, ekstrakcijsku destilaciju i dr., zatim vlaženje i sušenje, isparavanje i ukapljivanje, apsorpcija plinova, itd. Neposredni kontakt između parne i kapljevite faze uspostavlja se i pri provedbi mnogih kemijskih reakcija. Stoga su vrlo važna i brojna laboratorijska istraživanja pri kojima se određuju parametri ravnoteže para – kapljevina (temperatura, tlak i ravnotežni sastavi faza) te njihova međuzavisnost. Za inženjersku je praksu posebno važna, na osnovi eksperimentalnih podataka, i mogućnost procjene konstanti modela kojima se opisuju realni sustavi.

3.2. Fazni dijagrami

Različite načine vladanja pojedinih faza pregledno se može prikazati faznim dijagramima, grafičkim zapisima na kojima je prikazan utjecaj temperature, tlaka i sastava na vrste i brojnost faza u međusobnoj ravnoteži. Vrsta faza ovisi o fizikalnokemijskoj prirodi komponenata, a brojnost faza određena je Gibbsovim pravilom faza, jednadžba (1.2).

Najčešće se grafički prikazuju:

1. zavisnost sastava pare od sastava kapljevine pri izotermnim i izobarnim uvjetima, $y_i = f(x_i)_T$ i $y_i = f(x_i)_p$;

2. dijagrami vrenja kao:

a) zavisnost ravnotežnog tlaka od sastava pri izotermnim uvjetima, $p = f(y_i, x_i)_T$ i

b) zavisnost ravnotežne temperature od sastava pri izobarnim uvjetima, $T = f(x_i, y_i)_p$.

Zavisnost ravnotežne temperature, odnosno tlaka od sastava kapljevine (x_i) određuje u dijagramima vrenja tok krivulje vrelišta (krivulje isparavanja), a zavisnost ravnotežne temperature, odnosno tlaka, od sastava pare (y_i) određuje tok krivulje rosišta (krivulje ukapljivanja). Sustavi čiji se sastavi nalaze unutar tih dviju krivulja su nestabilni i razdvajaju se, zavisno od uvjeta, izotermno, odnosno izobarno, na stabilne faze (paru i kapljevinu) u ravnoteži. Svi sustavi čiji se sastavi nalaze izvan navedenog područja su stabilni (u stanju pare, odnosno kapljevine).

Različite tipove faznog ponašanja moguće je opisati uvođenjem pojma relativne hlapljivosti α , određene izrazom:

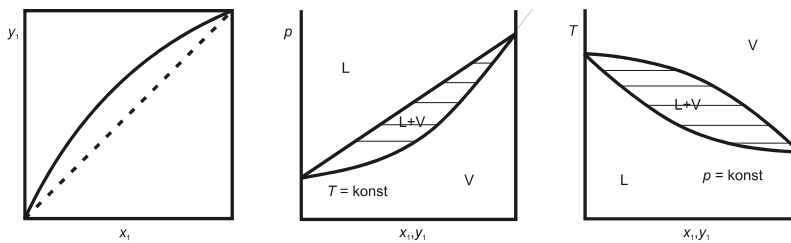
$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (3.1)$$

gdje se indeks 1, prema dogovoru, pridružuje hlapljivijoj komponenti. K_i jest omjer raspodjele, jednadžbe (1.126) do (1.128); to je omjer molarnih udjela pojedine komponente u pari, odnosno kapljevine, u ravnotežnom stanju:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (3.2)$$

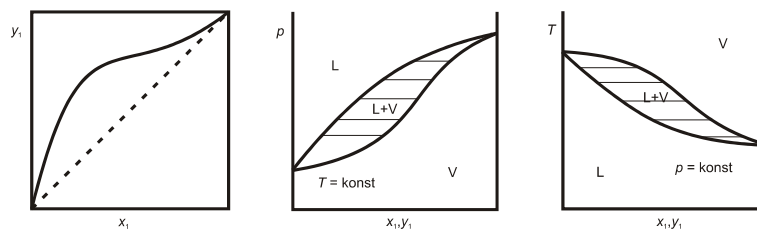
Tip faznog ponašanja dvokomponentnih smjesa u velikoj je mjeri određen načinom na koji se α mijenja sa sastavom.

U idealnim se otopinama (slika 3.1) α ne mijenja sa sastavom pri izotermnim uvjetima, a vrlo se malo mijenja pri izobarnim uvjetima. U grafičkom prikazu $y_1 = f(x_1)$ krivulja koja odgovara tim sustavima leži iznad dijagonale. Razdvajanje frakcijskom destilacijom na čiste komponente je moguće.



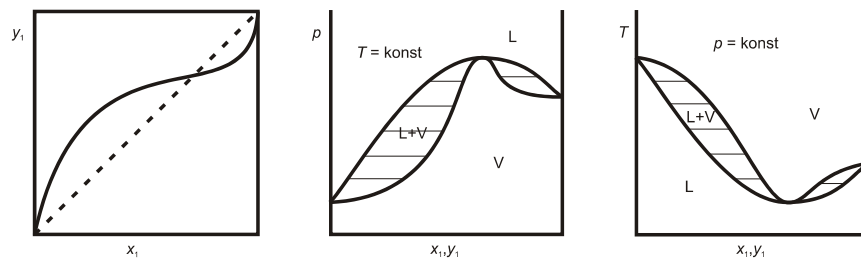
Slika 3.1. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevine idealnih sustava. L označava kapljevinu a V paru.

U realnim otopinama pravilnog ponašanja (slika 3.2) α se obično mijenja sa sastavom, stoga i krivulja $y_1 = f(x_1)$ pokazuje infleksiju, u pravilu u rubnom području sastava ($x_1 \rightarrow 1$). U tom je području razdvajanje destilacijom otežano, međutim krivulje vrelišta nemaju ni minimum ni maksimum.

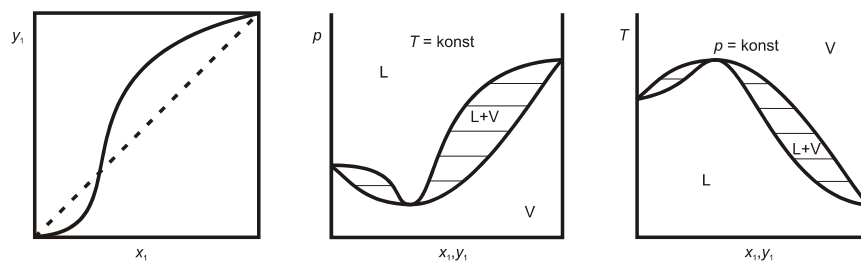


Slika 3.2. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevine u realnim sustavima pravilnog ponašanja

U realnim otopinama nepravilnog ponašanja (azeotropnim sustavima) α se znatno mijenja sa sastavom, $\alpha \cong 1$. Sastav otopine pri kojem je $\alpha = 1$ odgovara azeotropnoj točki, u kojoj su sastavi pare i kapljevine jednaki, $x_1 = y_1$. U toj točki krivulja $y_1 = f(x_1)$ ima infleksiju, a izobarne krivulje vrelišta imaju maksimum (slika 3.3) ili minimum (slika 3.4). Azeotropne se smjese razdvajaju složenijim postupcima nego što je frakcijska destilacija (promjenom tlaka, dodatkom treće komponente u smjesu, itd.).

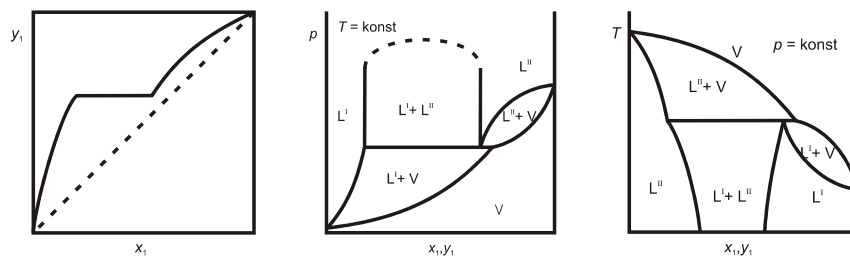


Slika 3.3. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevina u azeotropnim sustavima s minimumom vrelišta.

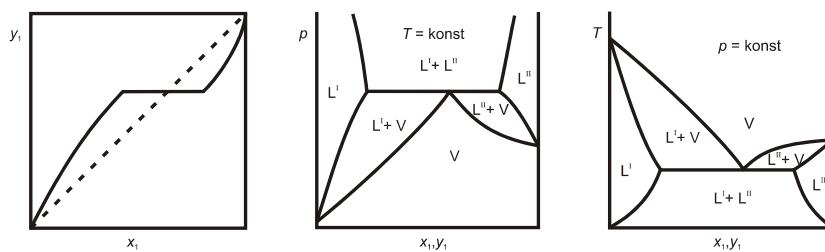


Slika 3.4. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevina u azeotropnim sustavima s maksimumom vrelišta.

Osim navedenih, susreću se i heterogeni sustavi bez azeotropa (slika 3.5) i heterogeni sustavi s azeotropom (slika 3.6). Značajka ovih sustava jest djelomična mješljivost komponenata u kapljevitij fazi, što zahtijeva poseban pristup razdvajanju takvih smjesa.



Slika 3.5. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevina u heterogenim sustavima bez azeotropa.



Slika 3.6. Fazni dijagrami za ravnotežu para – kapljevina u heterogenim sustavima s azeotropom.

3.3. Termodinamičke osnove

Stanje stabilne termodinamičke ravnoteže određeno je i može se utvrditi na temelju različitih veličina stanja: entropije, entalpije, unutarnje energije, slobodne unutarnje energije – Helmholtzove energije, jednadžbe (1.23) do (1.27). Za inženjersku praksu, gdje se najviše procesa odvija pri izobarnim uvjetima, kao najprikladniji pokazao se postupak što se temelji na određivanju uvjeta pri kojima je slobodna entalpija (Gibbsova energija) minimalna. Osnovni parametri, tlak i temperatura, direktno su mjerljivi, a to su i parametri koji su najčešće i ključni pri vođenju procesa.

Stanje stabilne termodinamičke ravnoteže u izoliranom sustavu određeno je, pri stalnom tlaku i temperaturi, minimumom Gibbsove energije sustava, jednadžba (1.26):

$$G_{p,T} = \min . \quad (3.3)$$

Promjena Gibbsove energije određena je jednadžbom (1.34):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nK_0} \mu_i dn_i = 0 , \quad (3.4)$$

gdje su V volumen, p tlak, S entropija, T termodinamička temperatura, μ_i kemijski potencijal i -te komponente te n_i količina i -te komponente u sustavu.

Pri konstantnim tlaku i temperaturi, u stanju ravnoteže

$$dG = \sum_{i=1}^{nK_0} \mu_i dn_i = 0 . \quad (3.5)$$

Kemijski potencijal, μ_i , jest parcijalna molarna Gibbsova energija pojedine komponente u sustavu; to je promjena Gibbsove energije sustava do koje dolazi promjenom beskonačno male količine i -te komponente pri stalnom tlaku, temperaturi i količini svih ostalih komponenata, jednadžbe (1.29) i (1.30).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} . \quad (3.6)$$

U realnom sustavu kemijski potencijal zavisi od aktivnosti, jednadžba (1.51):

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i . \quad (3.7)$$

koja je zavisna od koncentracije i koeficijenta aktivnosti, jednadžba (1.55).

$$a_i = x_i \gamma_i , \quad (3.8)$$

Nakon uvrštenja u jednadžbu (3.7) dobiva se:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln (x_i \gamma_i) , \quad (3.9)$$

γ_i , je koeficijent aktivnosti pojedine komponente, pokazatelj je odstupanja vladanja realnog sustava od idealnog.

Kemijski se potencijal pojedine komponente, μ_i , izračunava u odnosu na kemijski potencijal u standardnom stanju, μ_i^\ominus . Pri proračunima fазne ravnoteže u jednostavnim sustavima para – kapljevina (koji ne sadrže elektrolite ili polimere) standardno je stanje, u pravilu, stanje čiste tvari pri uvjetima promatranja sustava.

Za dvofazni sustav, kad je pri konstantnim p i T u stanju ravnoteže, iz jednadžbe (3.5) dobiva se:

$$\sum \mu_i^I dn_i^I + \sum \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0, \quad (3.10)$$

gdje su I i II oznake faza.

U dvofaznom izoliranom sustavu u kojem se ne odvijaju kemijske reakcije:

$$dn_i^I = -dn_i^{II}, \quad (3.11)$$

pa je uvjet ravnoteže iskazan sa:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \text{za } \forall i. \quad (3.12)$$

Prema tome, uvjet stanja stabilne termodinamičke ravnoteže za izolirane višefazne sustave, pri stalnim tlaku i temperaturi, jest jednakost kemijskih potencijala pojedinih komponenti u svim fazama.

3.4. Omjer raspodjele

Pri opisu ravnoteže para – kapljevina, naročito kod inženjerskih proračuna, npr. proračuna vrelišta, kapljišta ili ravnotežnog sastava faza, kao jedan od ključnih podataka pojavljuje se omjer raspodjele K_i , definiran s (3.2).

Zavisnost omjera raspodjele K_i , o drugim termodinamičkim veličinama slijedi iz uvjeta ravnoteže (3.12). Nakon uvrštenja jednadžbe (3.9) u jednadžbu (3.12) i sređivanja dobiva se:

$$\frac{x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I} = \exp \left[\frac{(\mu_i^\ominus)^I - (\mu_i^\ominus)^{II}}{RT} \right]. \quad (3.13)$$

Primijeni li se konvencija prema kojoj se kapljevita faza označava simbolom L (*liquid*), a parna faza simbolom V (*vapor*), sastav kapljevine simbolom x_i ($x_i \equiv x_i^I$), a sastav pare simbolom y_i ($y_i \equiv x_i^{II}$), tada se preuređenjem jednadžbe (3.13) dobiva:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \exp \left[\frac{\Delta \mu_i^\ominus}{RT} \right]. \quad (3.14)$$

Prema tome, za kvantitativni opis fazne ravnoteže potrebno je, u skladu s jednadžbom (3.14), poznavati koeficijenta aktivnosti, γ_i^L i γ_i^V , i razlike kemijskih potencijala pare i kapljevine u standardnom stanju. Veličina $\Delta \mu_i^\ominus$ se određuje razmatranjem hipotetskog procesa prevođenja tvari iz kapljevine u standardnom stanju u paru u standardnom stanju, pri čemu se standardna stanja za paru i kapljevinu općenito razlikuju. Uvrštavanjem izraza za $\Delta \mu_i^\ominus$, izvedenog na osnovi hipotetskog procesa, u jednadžbu (3.14) dolazi se do jednadžbe za ravnotežu para – kapljevina u obliku pogodnom za spomenute kemijsko-inženjerske proračune, jednadžba (1.124)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{\gamma_i^V p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp \right]. \quad (3.15)$$

Prvi eksponencijski član u jednadžbi (3.15) je tzv. Poyntingov faktor (1.125) kojim je opisana promjena kemijskog potencijala kapljevine pri izotermnoj promjeni tlaka od ravnotežnog tlaka čiste komponente p_i^\bullet do ravnotežnog tlaka sustava p :

$$(PF)_i = \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (3.16)$$

Drugi eksponent jednadžbe (3.15) jest promjena kemijskog potencijala pare pri izotermnoj promjeni tlaka od ravnotežnog tlaka čiste komponente p_i^\bullet do ravnotežnog tlaka sustava p . Pri vrlo niskim tlakovima vrijednost se ovog člana ($RT/p - v_i$) približava nuli, jer se volumen pare pri tim uvjetima može računati prema jednadžbi stanja za idealne plinove (1.61):

$$v_i^V = \frac{RT}{p_i}. \quad (3.17)$$

Prema tome, pri niskim tlakovima uz pretpostavku idealnog ponašanja pare ($\gamma_i^V = 1$), jednadžba (3.15) prelazi u jednostavniji oblik, koji je često okosnica kemijsko-inženjerskih proračuna pri tim uvjetima, jednadžba (1.127):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (3.18)$$

Nadalje, jednadžba (3.18) postaje još jednostavnijom ukoliko je ravnotežni tlak čiste tvari blizak ukupnom tlaku, pa se može zanemariti utjecaj Poyntingovog faktora; tada je:

$$y_i p = x_i \gamma_i^L p_i^\bullet. \quad (3.19)$$

Prema posljednjoj jednadžbi, na osnovi eksperimentalnih podataka za ravnotežni sastav pare, y_i , kapljevine, x_i , i tlak p , izračunavaju se koeficijenti aktivnosti. Ravnotežni tlak čiste tvari izračunava se na osnovi jednadžbi, kao što su Antoineova, $\ln p^\bullet = A - B/(C + T)$, ili složenija Wagnerova; potrebni podaci mogu se naći npr. u monografiji *B. E. Polinga, J. M. Prausnitza i J. P. O'Connell*.

U uvjetima visokih tlakova, zbog neidealnosti parne faze pri proračunu termodinamičkih parametara ravnoteže para – kapljevine najčešće se polazi od jednadžbe

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (3.20)$$

gdje ϕ_i^\bullet koeficijenti fugacitivnosti čiste i -te komponente pri ravnotežnom tlaku, $\hat{\phi}_i$ parcijalni koeficijent fugacitivnosti i -te komponente pri tlaku sustava, a γ_i^L koeficijent aktivnosti i -te komponente u kapljevine.

Jednadžba (3.20) se izvodi polazeći od alternativne formulacije uvjeta fazne ravnoteže – jednakosti parcijalnih fugacitivnosti pojedinih komponenti u obje faze:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad \text{za } \forall i, \quad (3.21)$$

Neidealnost pojedinih komponenti i cijele parne faze opisuje se koeficijentima fugacitivnosti i najčešće izračunava prema modelnim jednadžbama za plin (jednadžbama stanja za

realne plinove), a kapljevite faze koeficijentom aktivnosti pojedinih komponenti i izračunava prema modelima kapljevina.

Iz jednadžbe (3.21) slijedi

$$y_i p \varphi_i^V = x_i \gamma_i^L f_i^{\ominus,L}. \quad (3.22)$$

Fugacitivnost kapljevine u standardnom stanju, $f_i^{\ominus,L}$ izračunava se iz fugacitivnosti čiste kapljevine pri odgovarajućem ravnotežnom tlaku, $f_i^{\ominus,L} = \varphi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}$, prema izrazu:

$$f_i^{\ominus,L} = \varphi_i^{\bullet} p_i^{\bullet} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (3.23)$$

3.5. Koeficijenti aktivnosti

Koeficijenti aktivnosti su termodinamički parametri, pokazatelji odstupanja realnih sustava od idealnog ponašanja. Određuju se na osnovi eksperimentalnih podataka. Za inženjersku je praksu vrlo važna mogućnost izračunavanja koeficijenata aktivnosti na osnovi prikladnih matematičkih modela.

Pristup određivanju koeficijenata aktivnosti pare (koeficijenta fugacitivnosti) zavisi od uvjeta pri kojima se proces odvija. Pri niskim se tlakovima para približno vlada kao idealni plin, tada koeficijent aktivnosti iznosi jedan, $\gamma_i^V = 1$. Pri višim se tlakovima neidealnost vladanja pare, koja je posljedica promjene tlaka, opisuje uvođenjem jednadžbi stanja u odgovarajuće termodinamičke izraze. Pritom se kao mjera neidealnosti rabi koeficijent fugacitivnosti, jednadžba (3.20).

Koeficijenti aktivnosti kapljevina izračunavaju se prema matematičkim modelima; iskazuju se kao funkcije sastava kapljevine i parametara pojedinog matematičkog modela, dok se parametri modela određuju, u pravilu, na osnovi eksperimentalnih podataka, prikladnim numeričkim postupcima.

Poznati su brojni matematički modeli; pojedini su opisani u poglavlju 1.11. Neki su danas samo povijesnog značaja i primjenjuju se rjeđe, to su npr. Wohlov, Margulesov, van Laarov – jednadžbe (1.89)-(1.90), dok se drugi, kao što su npr. Wilsonov – jednadžbe (1.91)-(1.93), NRTL – jednadžbe (1.94)-(1.97), UNIQUAC – (1.98)-(1.104) te modeli doprinosa grupa ASOG – jednadžbe (1.105)-(1.114) i UNIFAC – jednadžbe (1.115)-(1.119), koriste u svakodnevnoj kemijsko-inženjerskoj praksi.

Pri obradi rezultata mjerenja potrebno je procjenu parametara, kao i kod drugih modela, provesti regresijskom analizom podataka kroz cijelo koncentracijsko područje.

Wilsonov se model uspješno primjenjuje pri proračunima ravnoteže para – kapljevina niza polarnih i nepolarnih sustava. Kod ovog se modela, u odnosu na ranije, na osnovi poznatih parametara za binarne sustave, mogu izračunavati i koeficijenti aktivnosti za višekomponentne sustave jednadžba (1.91).

NRTL model (*Non Random Two Liquids*) se temelji na pretpostavci da se kapljevina sastoji od niza molekularnih ćelija, pri čemu raspodjela prisutnih molekularnih vrsta unutar pojedinačnih ćelija i u sustavu kao cjelini, nije slučajna; raspodjela unutar pojedinih ćelija i u sustavu kao cjelini određena je energijom međudjelovanja i parametrom neslučajnosti. Model je troparametarski. Također omogućava izračunavanje koeficijenata aktivnosti višekomponentnih sustava na temelju podataka za binarne sustave, jednadžba (1.94).

UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*) model za izračunavanje koeficijenta aktivnosti, temelji se na doprinosu veličine i međudjelovanja molekula, jednadžbe (1.99) i (1.100).

Veliki napredak kod izračunavanja koeficijenta aktivnosti, posebno važan za kemijskoinženjersku praksu, predstavlja razvoj modela doprinosa grupa (ASOG i UNIFAC). Oni se temelje se na promatranju međudjelovanja aktivnih atomskih skupina koje čine molekule. Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se na osnovi kombinatornog doprinosa, zavisnog od veličina čestica, i rezidualnog doprinosa, doprinosa zbog međudjelovanja aktivnih skupina atoma. Na taj je način znatno smanjena količina potrebnih podataka za izračunavanje parametara modela, jer je broj različitih atomskih skupina mnogo manji od broja različitih molekula. Nadalje, pri određivanju parametara modela za višekomponentne sustave, nije potrebno provoditi mjerenja za sam sustav, kad su poznati podaci o veličini grupa sastavnica sustava i njihovu međudjelovanju.

Pri izračunavanju koeficijenta aktivnosti, prema modelu ASOG (*Analytical Solution of Groups*), veličine komponenata u otopini i njihove koncentracije iskazuju se brojnošću pojedinih atomarnih vrsta, jednadžba (1.106). Doprinos zbog međudjelovanja grupa, jednadžba (1.110), određuje se eksperimentalno.

Kod modela UNIFAC (*UNIQUAC functional group activity coefficients*) doprinos zbog veličina čestica izračunava se na osnovi podataka o površinskim i volumnim parametrima, jednadžba (1.115), te parametrima međudjelovanja, jednadžba (1.116), koji se određuju eksperimentalno.

3.6. Procjena parametara modela

Parametri modela određuju se ili na osnovi teorijskih postavki i/ili rezultata mjerenja. Tako se kod UNIFAC modela kombinatorni doprinos određuje na osnovi tabeliranih podataka o površinskom i volumnom parametru, a entalpijski na osnovi podataka o sastavu, temperaturi i tlaku promatranog sustava u stanju ravnoteže dobivenih mjerenjem. Tabelirani podaci o veličini grupa atoma dobivaju se nezavisnim mjerenjima, npr. rendgenskom analizom pojedinih sastavnica sustava.

Pri procjeni parametara pretpostavljenog modela matematičkom se analizom određuju konstante funkcije, tako da funkcija uz najmanje odstupanje prolazi točkama mjerenja, tj. da matematički model dobro opisuje sustav pri različitim uvjetima.

Postupak je sljedeći. Prvo se definira funkcija cilja, *OF* (*Objective Function*), kao zbroj kvadrata odstupanja izmjerenih podataka od podataka izračunatih prema modelu. Zatim se parametri modela izračunavaju izabranom regresijskom metodom, traženjem minimuma funkcije cilja.

Općenito se funkcija cilja definira sa:

$$OF = \sum_{i=1}^{nDa} \left[(Q1_{\text{eksp},i} - Q1_{\text{model},i})^2 + (Q2_{\text{eksp},i} - Q2_{\text{model},i})^2 + \dots \right], \quad (3.24)$$

gdje je nDa brojnost skupova izmjerenih podataka (npr. $x_{1,i}$, $y_{1,i}$, p_i odnosno T_i). $Q1$, $Q2$, ... su veličine kojih se iznosi uspoređuju. Mogu se iskazati jednostavno (npr. koeficijent aktivnosti izračunat direktno iz rezultata mjerenja i na osnovi modela, tada su odstupanja iskazana sa $\gamma_{\text{eksp},i} - \gamma_{\text{model},i}$) ili složenije (kao relativni iznos ili kao složenija funkcija).

Prikladno je da se razlike $Q_{\text{eksp}} - Q_{\text{model}}$, pri promatranju više veličina, označe s δ . Tada se općenito funkcija cilja, kod određivanja parametara u sustavu para – kapljevine, može iskazati sljedećom jednadžbom:

$$\begin{aligned}
OF = & A1 \sum_{i=1}^{nDa} \frac{\delta g_i^2}{B1_i} + A2 \sum_{i=1}^{nDa} \frac{\delta \gamma_i^2}{B2_i} + A3 \sum_{i=1}^{nDa} \frac{\delta T_i^2}{B3_i} + A4 \sum_{i=1}^{nDa} \frac{\delta p_i^2}{B4_i} + \\
& + A5 \sum_{i=1}^{nDa} \sum_{j=1}^{nKo} \frac{\delta x_{ij}^2}{B5_{ij}} + A6 \sum_{j=1}^{nKo} \sum_{i=1}^{nDa} \frac{\delta y_{ij}^2}{B6_{ij}}
\end{aligned} \quad (3.25)$$

nDa je brojnost eksperimentalnih točaka, a nKo brojnost komponenata. Oznake δT , δp , δx i δy odnose se na odstupanja temperature, tlaka, sastava kapljevite i sastava parne faze izračunatih prema modelu od izmjerenih podataka.

B su normalizacijske funkcije kojima se ujednačavaju doprinosi pojedinih eksperimentalnih točaka. Tako se npr. prikladnim izborom funkcija $B5$ i/ili $B6$ može postići manja težina eksperimentalnih podataka za rubne sastave (vrlo male udjele pojedinih komponenata), kad se smatra da se ti sastavi ne određuju s dovoljnom preciznošću. Slično tome, kod mjerenja u vrlo velikom rasponu tlakova, pogreška pri višim tlakovima ima veću težinu nego ona pri nižim. Prikladnim izborom funkcije $B4$ ovaj se problem može otkloniti.

A su težinske funkcije, obično konstante, kojima se može ugoditi relativni doprinos pojedine vrste odstupanja ukupnom odstupanju, ovisno o svrsi proračuna, signifikantnosti pojedinih eksperimentalnih veličina te pouzdanosti njihova određivanja.

Često je kao funkciju cilja prikladno postaviti odstupanje eksperimentalnih od izračunatih eksces Gibbsovih energija, posebice pri razmatranju sustava koji su definirani u manjim rasponima temperature i tlaka. U skladu s Gibbs-Duhemovom jednadžbom (1.60), prema jednadžbi (1.85) te uzevši u obzir jednadžbu (1.36) za dvokomponentni se sustav dobiva:

$$\begin{aligned}
OF1 = & \sum_{i=1}^{nDa} \left[\left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{eksp}} - \left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{model}} \right]^2 = \\
= & \sum_{i=1}^{nDa} \left[\left(x_{1,i} \ln \gamma_{1,i} + x_{2,i} \ln \gamma_{2,i} \right)_{\text{eksp}} - \left(x_{1,i} \ln \gamma_{1,i} + x_{2,i} \ln \gamma_{2,i} \right)_{\text{model}} \right]^2
\end{aligned} \quad (3.26)$$

Određuju li se na osnovi eksperimentalnih podataka, npr. za Wilsonov model konstante A_{12} i A_{21} , tada se u funkciju cilja (3.26) uvrštavaju odgovarajuće funkcije zavisnosti $\ln \gamma_1$ i $\ln \gamma_2$ od sastava, jednadžba (1.95). Nakon sređivanja dobiva se:

$$\begin{aligned}
OFW = & \sum_{i=1}^{nDa} \left[\left(x_{1,i} \ln \gamma_{1,i} + x_{2,i} \ln \gamma_{2,i} \right)_{\text{eksp}} + \right. \\
& \left. + x_{1,i} \ln (x_{1,i} + A_{12} x_{2,i}) + x_{2,i} \ln (x_{2,i} + A_{21} x_{1,i}) \right]^2
\end{aligned} \quad (3.27)$$

Potrebno je odrediti iznose konstanti A_{12} i A_{21} za koje funkcija cilja ima minimalan iznos. Do rješenja se dolazi primjenom posebnih programskih sustava, koji imaju ugrađene algoritme za rješavanje pojedinih matematičkih problema. Takav je npr. *Mathematica* u kojem se npr. mogu koristiti procedure *FindMinimum* ili *NMinimize*. Do rješenja se može doći i postupnim rješavanjem, u primjeru Wilsonovog modela, sustava dviju jednadžbi što se dobivaju deriviranjem funkcije cilja OFW po A_{12} odnosno A_{21} . Funkcija cilja imat će minimalan iznos kad su ispunjeni uvjeti $\partial OFW / \partial A_{12} = 0$ i $\partial OFW / \partial A_{21} = 0$:

$$\frac{\partial OFW}{\partial A_{12}} = \sum_{i=1}^{nDa} \left[\frac{2x_{1,i}x_{2,i}}{x_{1,i} + A_{12}x_{2,i}} (x_{1,i} \ln \gamma_{1,i} + x_{2,i} \ln \gamma_{2,i})_{\text{eksp}} + \right. \\ \left. + x_{1,i} \ln(x_{1,i} + A_{12}x_{2,i}) + x_{2,i} \ln(x_{2,i} + A_{21}x_{1,i}) \right]^2 \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial OFW}{\partial A_{21}} = \sum_{i=1}^{nDa} \left[\frac{2x_{1,i}x_{2,i}}{x_{2,i} + A_{21}x_{1,i}} (x_{1,i} \ln \gamma_{1,i} + x_{2,i} \ln \gamma_{2,i})_{\text{eksp}} + \right. \\ \left. + x_{1,i} \ln(x_{1,i} + A_{12}x_{2,i}) + x_{2,i} \ln(x_{2,i} + A_{21}x_{1,i}) \right]^2 \quad (3.29)$$

Zbog složenosti većine matematičkih modela (Wilsonov je u grupi jednostavnijih) sustav jednadžbi može imati više rješenja. U tom slučaju treba obratiti pozornost na fizički smisao izračunatih konstanti, usporediti različita rješenja, naći globalni minimum, te rezultate provjeriti usporedbom s literaturnim podacima za slične sustave.

Funkcija cilja može se definirati i na drugi način, npr. sa:

$$OF2 = \sum_{i=1}^{nDa} \left[\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{eksp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{calc}} \right]^2_j \quad (3.30)$$

ili:

$$OF3 = \sum_{i=1}^{nDa} \left[(\gamma_{1,\text{eksp}} - \gamma_{1,\text{calc}})^2 - (\gamma_{2,\text{eksp}} - \gamma_{2,\text{calc}})^2 \right], \quad (3.31)$$

odnosno preko sastava parne faze:

$$OF4 = \sum_{i=1}^{nDa} \left[(1 - y_{1,i,\text{calc}} - y_{2,i,\text{calc}})^2 \right]. \quad (3.32)$$

3.7. Test konzistentnosti

Test konzistentnosti provodi se radi utvrđivanja sukladnosti eksperimentalnih podataka s osnovnim termodinamičkim zakonitostima. Ukoliko pri eksperimentalnom određivanju nije postignuta fazna ravnoteža, ili pak mjerenje sadrži sistematsku pogrešku, test konzistentnosti neće biti zadovoljen pa se cijelo mjerenje ili pojedini rezultati moraju odbaciti kao mogući izvor pogrešaka kod određivanja termodinamičkih parametara istraživanih sustava. Testom konzistentnosti provjerava se i primjenjivost pojedinog modela za opis istraživanih sustava.

U literaturi se navode različiti oblici testa konzistentnosti. Međutim, svi se izvode iz općeg uvjeta za stanje ravnoteže, kad je $dG = 0$:

$$vdp - sdT - \sum_{i=1}^{nKo} x_i d\mu_i = 0. \quad (3.33)$$

Nakon uvođenja eksces molarnih veličina, kojima se iskazuje odstupanje realnih od idealnih vrijednosti, $^{\text{ex}}v = v - ^{\text{id}}v$, $^{\text{ex}}s = s - ^{\text{id}}s$, $^{\text{ex}}h = h - ^{\text{id}}h$ i $s = h/T$, te sređivanja dobiva se poopćena Gibbs-Duhemova jednadžba:

$$\frac{{}^{\text{ex}}h}{RT^2}dT - \frac{{}^{\text{ex}}v}{RT}dp + \sum_{i=1}^{n\text{Ko}} x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (3.34)$$

Za dvokomponentni sustav jednadžba ima oblik:

$$\frac{{}^{\text{ex}}h}{RT^2}dT - \frac{{}^{\text{ex}}v}{RT}dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (3.35)$$

Pri p i $T = \text{konst}$ eksces Gibbsova energija zavisna je od sastava i koeficijenta aktivnosti

$$\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (3.36)$$

Deriviranjem se dobiva

$$d\left(\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + \ln \gamma_1 dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + \ln \gamma_2 dx_2. \quad (3.37)$$

Nakon odbijanja jednadžbe (3.35), uzevši u obzir da je $dx_2 = -dx_1$, dobiva se

$$d\left(\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{{}^{\text{ex}}h}{RT^2}dT + \frac{{}^{\text{ex}}v}{RT}dp. \quad (3.38)$$

Mjerenja ravnoteže para – kapljevina provode se ili pri stalnoj temperaturi (izotermno) ili pri stalnom tlaku (izobarno).

U prvom je slučaju $dT = 0$, pa se iz (3.38) dolazi do:

$$d\left(\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 + \frac{{}^{\text{ex}}v}{RT}dp. \quad (3.39)$$

Budući da je ${}^{\text{ex}}v$ maleno u usporedbi s umnoškom RT , može se bez velike pogreške pisati:

$$d\left(\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (3.40)$$

U drugom je slučaju kada je $dp = 0$, vrijedi:

$$d\left(\frac{{}^{\text{ex}}g}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{{}^{\text{ex}}h}{RT^2}dT. \quad (3.41)$$

Eksces se entalpija smije zanemariti tek kod atermalnih otopina, gdje je ${}^{\text{ex}}h \approx 0$. Tada i jednadžba (3.41) prelazi u (3.40).

Na osnovi izvedenih jednadžbi razvijeno je više postupaka za testiranje konzistentnosti podataka. Najčešće se koriste *Heringtonov* (površinski), *Van Nessov*, *Fredenslund-Gmehling-Rasmussenov* i *opći statistički* test.

Heringtonov postupak

Iz jednadžbe (3.41) za stanje ravnoteže pri izobarnim uvjetima dobiva se:

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = - \frac{\text{ex } h}{RT^2} dT, \quad (3.42)$$

i dalje, nakon integriranja u granicama od $x_1 = 0$ do 1,

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{\text{ex } h}{RT^2} dT, \quad (3.43)$$

odnosno, jer je za standardno stanje čista tvar, $x_1 = 1$, entalpija miješanja iznosi $\Delta h = h - (x_1 h_1^\bullet + x_2 h_2^\bullet) = \text{ex } h$:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{\Delta h}{RT^2} dT. \quad (3.44)$$

Član $\text{ex } h/RT$ po iznosu je malen, ali se treba uzeti u obzir pri analizi rezultata. Desna strana jednadžbe je zanemariva pri mjerenjima u uskom temperaturnom području. Pri navedenim uvjetima

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0. \quad (3.45)$$

Test se provodi integriranjem funkcije $\ln(\gamma_2/\gamma_1)$ po cijelom koncentracijskom području. Podaci su konzistentni ako vrijednost integrala iznosi približno 0 (zavisno od točnosti mjerenja), odnosno ako izračunati iznos odgovara entalpijskom članu u jednadžbi (3.43). Na grafičkom prikazu $\ln(\gamma_2/\gamma_1) = f(x_1)$ površine ispod i iznad pravca $\gamma_2/\gamma_1 = 1$ trebaju u apsolutnom iznosu biti iste, odnosno odgovarati entalpijskom članu. Površinu ispod funkcije $\ln(\gamma_2/\gamma_1) = f(x_1)$ određuje se numerički, korištenjem trapezne ili Simpsonove metode.

Van Nessov postupak

Dosada prikazani izrazi (3.38) do (3.41) osnova su, zavisno od uvjeta pri kojima se izvodi mjerenje, za testiranje konzistentnosti rezultata mjerenja. Van Ness je razvio termodinamički egzaktan test konzistentnosti kod kojeg se istodobno ocjenjuje kvaliteta mjerenja i prikladnost primijenjenog modela. Da bi se test mogao primijeniti, potrebno je odabrati prikladan model koeficijenta aktivnosti. Izbor modela utječe na iznose pojedinih varijabli koje se pojavljuju u testu, ali ne utječe na konačne zaključke o konzistentnosti. Test je primjenjiv za izotermne i izobarne podatke.

Van Ness optimira parametre modela, uzimajući kao funkciju cilja zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih od izračunatih eksces Gibbsovih energija sustava (odstupanje je prikladno označiti s δg), prema jednadžbi (3.26):

$$OF5 = \sum_{i=1}^{nDa} \delta g_i^2 = \sum_{i=1}^{nDa} \left[(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)_{\text{eksp}} - (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)_{\text{model}} \right]^2, \quad (3.46)$$

nDa je brojnost eksperimentalnih točaka (podataka).

U tom se slučaju, za termodinamički konzistentna mjerenja, dokazuje da se odstupanja

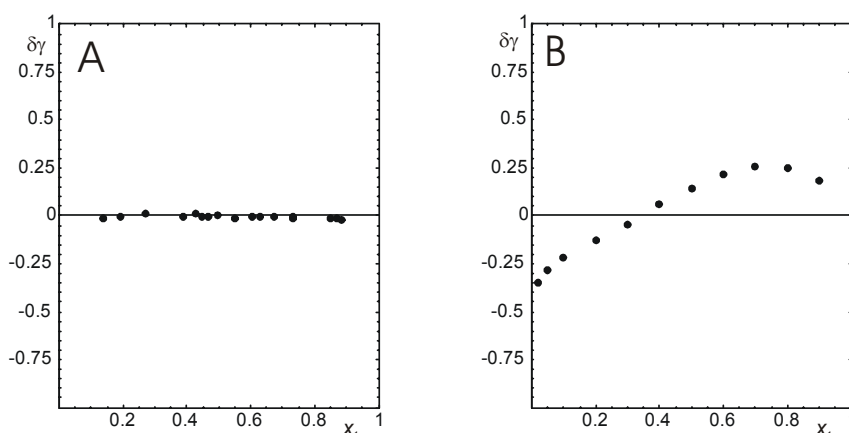
$$\delta\gamma = \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{eksp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{model}} \quad (3.47)$$

moraju slučajno rasipati oko nule. Grafički se dio testa sastoji u prikazu ovisnosti $\delta\gamma = f(x_1)$, nakon čega se utvrđuje postoji li trend neslučajne raspodjele $\delta\gamma$ -vrijednosti, što upućuje na nekonzistentnost.

Mjerilo (ne)konzistentnosti je tzv. *RMS*-vrijednost (*root mean square*, drugi korijen srednjeg kvadratnog odstupanja) iskazana izrazom:

$$RMS(\delta\gamma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nDa} \delta\gamma_i^2}{nDa}} \quad (3.48)$$

Podaci se razvrstavaju prema konzistentnosti u 10 razreda (tablica 3.1.), pri čemu 1. skupina sadržava najbolje podatke. Van Nesson test, ovisnost $\delta\gamma = f(x_1)$, za sustav aceton(1)-benzen(2) prikazan je na slici 3.7. Dijagram A prikazuje skup konzistentnih, a dijagram B skup nekonzistentnih podataka. Treba napomenuti da su podaci prikazani na slici B konzistentni prema Heringtonovom testu.



Slika 3.7. Van Nesson test konzistentnosti za sustav aceton(1) – benzen(2); podaci: A – K. Kojima i suradnici, B – D. F. Othmer.

Konzistentnost i podudarnost izmjerenih i izračunatih podataka ukazuje na vjerodostojnost mjerenja i prikladnost odabranog matematičkog modela za istraživani sustav.

3.8. Eksperimentalno određivanje ravnotežnih sastava i obrada rezultata

Na slici 3.8. prikazan je uređaj prema Hunsmannu u kojem se pri atmosferskom tlaku, izobarnim uvjetima, uspostavlja ravnoteža pare s kapljevinom. Sastavi faza određuju se refraktometrijski. Temperatura se mjeri u samom sustavu, a odvojeno se određuje tlak u okolišu koji odgovara ukupnom ravnotežnom tlaku.

Zadatak

Za dvokomponentni sustav aceton (1) - benzen (2) potrebno je:

Tablica 3.1. Razredi termodinamičke konzistentnosti prema Van Nessu

Oznaka	$RMS(\delta\gamma)$
1	$0,000 < RMS \leq 0,025$
2	$0,025 < RMS \leq 0,050$
3	$0,050 < RMS \leq 0,075$
4	$0,075 < RMS \leq 0,100$
5	$0,100 < RMS \leq 0,125$
6	$0,125 < RMS \leq 0,150$
7	$0,150 < RMS \leq 0,175$
8	$0,175 < RMS \leq 0,200$
9	$0,200 < RMS \leq 0,225$

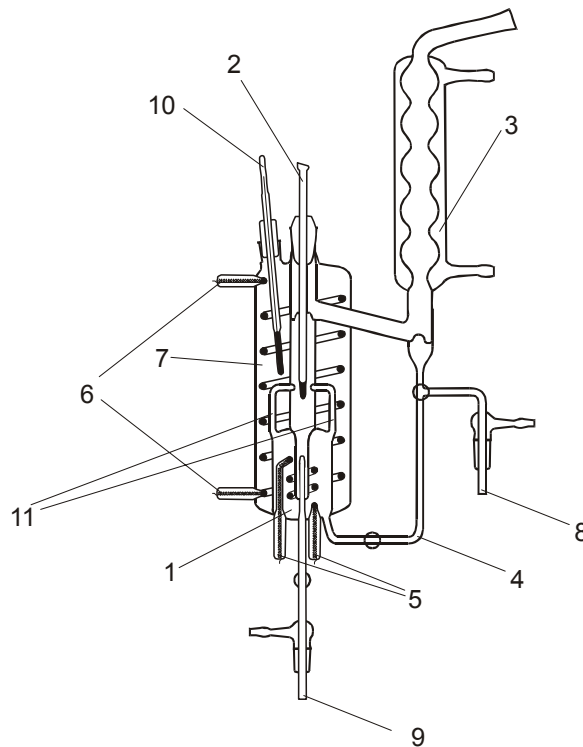
1. Eksperimentalno odrediti parametre ravnotežnog stanja (sastav pare, kapljevine i temperaturu) pri stalnom (atmosferskom) tlaku.
2. Izračunati se koeficijente aktivnosti obiju komponenti istraživane otopine uz pretpostavku da se parna faza vlada kao idealan plin.
3. Testirati se konzistentnost eksperimentalnih rezultata.
4. Postupkom regresijske analize izračunati parametre Wilsonovog modela zavisnosti koeficijenta aktivnosti od sastava.
5. Grafički prikazati:
 - a) odnos temperature i sastava kapljevine i pare $T = f(x_1, y_1)$;
 - b) sastav pare u ovisnosti o sastavu kapljene $y_1 = f(x_1)$;
 - c) zavisnost eksperimentalno određene odnosno izračunate, eksces Gibbsove energije o sastavu kapljevine $^{ex}g = f(x_1)$ te
 - d) rezultate testa konzistentnosti.

Grafički prikazi trebaju sadržavati podatke rezultata mjerenja i one dobivene proračunom na osnovi modela. Rezultati mjerenja prikazuju se simbolima, a rezultati na osnovi modela linijama.

Eksperimentalni dio

Eksperimentalno se određuju ravnotežni sastavi pare i kapljevine te temperatura i tlak za kapljevine otopine različitih početnih sastava. Temperatura i tlak mjere se izravno dok se sastavi utvrđuju preko fizičkih svojstava zavisnih od sastava, ovdje refraktometrijski.

Uređaj prema Hunsmanu, primijenjen pri određivanju ravnotežnih sastava pare i kapljevine te temperature pri stalnom tlaku, prikazan je na slici 3.8.



Slika 3.8. Uređaj za ispitivanje ravnoteže para – kapljevina prema Hunsmanu. 1 - posuda za vrenje, 2 - unutrašnji termometar (očitanje ravnotežne temperature), 3 - povratno hladilo, 4 - cijev za povrat kondenzata, 5 - unutrašnje grijalo, 6 - vanjsko grijalo, 7 - plašt, 8 - otvor za uzorkovanje kondenzata pare, 9 - otvor za uzorkovanje kapljevite faze, 10 - vanjski termometar, 11 – kapilare za usmjeravanje parne faze.

Kapljevina koja se nalazi u posudi za vrenje (1) postupno se zagrijava unutrašnjim (5) i vanjskim (6) grijalom do ustaljenja temperature unutrašnjeg (2) i vanjskog (10) termometra. Dio uređaja koji se sastoji od plašta (7) i vanjskog grijala služi za termičku izolaciju. U ravnotežnom stanju živin spremnik unutrašnjeg termometra permanentno vlaži dvofazna smjesa kapljevine i pare koja struji kroz kapilare (11). Suha para (bez tragova kapljevite faze) kondenzira se u povratnom vodenom hladilu (3) i vraća kroz cijev (4) u posudu za vrenje. Stanje ustaljene temperature i stalne cirkulacije medija u sustavu treba se održavati najmanje 30 minuta prije konačnog očitavanja temperature i uzimanja uzoraka kondenzata pare (8) i kapljevine (9).

Izračunavanje koeficijenta aktivnosti

Koeficijent se aktivnosti izračunava iz eksperimentalnih podataka prema jednadžbi (3.19):

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \quad (3.49)$$

Ravnotežni tlak čiste tvari, p_i^* izračunava se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\ln p_i^* = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T)} \quad (3.50)$$

gdje su A_i , B_i i C_i empirijske konstante čiste tvari i . Osim Antoineove mogu se koristiti i druge jednadžbe za koje se raspolaže potrebnim podacima.

Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

Na osnovi eksperimentalnih podataka, u skladu s odabranim matematičkim modelom (npr. Wilsonovim) i funkcijom cilja, izračunavaju se parametri modela. Odgovarajući računalni programi, izrađeni u programskom sustavu *Mathematica* su u prilogu.

Test konzistentnosti

Provode se Heringtonov i Van Nessov test konzistentnosti. Odgovarajući računalni programi su u prilogu.

Grafički prikazi

Rezultati mjerenja i tok računanja prikazuju se grafički u skladu sa zadatkom.

Rasprava i zaključci

Rasprava i zaključci izvode se na osnovi rezultata mjerenja te testa konzistentnosti.

Prema obliku dijagrama vrenja, $T = f(x_i, y_i)_P$ i ovisnosti sastava pare o sastavu kapljevine, $y_i = f(x_i)$, može se zaključiti je li istraživani sustav realna smjesa pravilnog ponašanja, slika 3.2. ili azeotropna smjesa, slika 3.3., odnosno slika 3.4.

Prema rezultatima testa konzistentnosti izvode se zaključci o kvaliteti mjerenja i prihvatljivosti promatranog modela.

Postoji li na dijagramu testa konzistentnosti, $\delta\gamma = f(x_i)$, trend neslučajne raspodjele $\delta\gamma$ -vrijednosti zavisno od sastava podaci su nekonzistentni. Analizu treba iskazati i numerički (RMS-vrijednosti, prema podacima u tablici 3.1).

Na osnovi prikaza zavisnosti eksperimentalno i računski određenih eksces Gibbsovih energija od sastavu kapljevine, $(^{\text{ex}}g/RT)_{\text{eksp}} = f(x_i)$, odnosno $(^{\text{ex}}g/RT)_{\text{calc}} = f(x_i)$, mogu se izvesti zaključci o prikladnost primijenjenog modela za opis zavisnosti koeficijenta aktivnosti od sastava tj. o uspješnosti opisa istraživane kapljevine otopine.

Konačni zaključci o značajkama istraživanog sustava i provedenog eksperimenta ne smiju se izvoditi samo na osnovi jednog pokazatelja.

Rezultate treba usporediti s podacima o istom, odnosno sličnom sustavu u literaturi

3.9. Literatura

Balzhiser, R. E., M. R. Samuels, J. D. Eliassen, Chemical Engineering Thermodynamics, The Study of Energy, Entropy and Equilibrium, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1972.

-
- Hougen, O. A., K. M. Watson, R. H. Ragatz, Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics, J. Wiley Inc., New York 1959.
- Hunsmann, W., Chemie Ing. Tech., 39(1967)1142.
- Kojima, K., Tochigi, K., Kurihara, K., Nakamichi, M., J. Chem. Eng. Data, 36(1991)343.
- Null, H. R., Phase Equilibrium in Process Design, Wiley Intersci., New York 1970.
- Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem., 35(1944)614.
- Poling, B. E., J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw Hill Inc., New York 2001.
- Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 3rd ed., Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- Sandler, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd. ed., J. Wiley & Sons, New York, 1999.
- Van Ness, H. C., Pure & Appl.Chem., 67(1995)859.
- Walas, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publ., Boston 1985.
- Wolfram, S., The Mathematica Book, 5th ed., Wolfram Media, 2003.

4. RAVNOTEŽA KAPLJEVINA – KAPLJEVINA

U suvremenoj se praksi kemijske industrije sve češće primjenjuju ekstrakcijski procesi, kako zbog malog utroška energije, tako i zbog ekološke prihvatljivosti. Pri ekstrakcijskim se procesima sustav sastoji od dviju ili više kapljevitih faza, među kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari, i pritom se sustav približava ravnotežnom stanju. U skladu sa zakonom prijenosa (tvari, energije, količine gibanja), brzina procesa ovisi o pokretačkoj sili prijenosa, o međufaznoj površini i o otporima, izraženim koeficijentom prijenosa. Kod ekstrakcijskih procesa pokretačka sila prijenosa mase razmjerna je razlici koncentracija ili, strogo gledajući, aktivnosti, a prijenos mase se teorijski odvija do izjednačavanja koncentracija (prelaska sustava u jednu fazu) ili do postizanja ravnotežnih koncentracija. Stoga je za uspješno projektiranje ekstrakcijskih procesa nužno identificirati uvjete fazne ravnoteže kapljevine – kapljevine, definirati pitanja koja se s tim u vezi postavljaju pred kemijskog inženjera i pomno istražiti načine njihova rješavanja. Pri proračunima fazne ravnoteže kapljevine – kapljevine kemijski se inženjer susreće s dvama osnovnim pitanjima: kako na temelju eksperimentalnih podataka procijeniti konstante modela kojim se sustav opisuje, te kako na temelju različitih poznatih podataka predvidjeti ravnotežne sastave faza.

4.1. Fizikalnokemijske osnove ravnoteže kapljevine – kapljevine

Dvokomponentni sustavi

Na početku razmatranja fizikalnokemijskih osnova ravnoteže kapljevine – kapljevine potrebno je definirati kemijski potencijal, μ_i , tj. parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju komponente i , \bar{g}_i , u smjesi, jednadžbe (1.29) i (1.30):

$$\mu_i = \bar{g}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}, \quad (4.1)$$

gdje su G Gibbsova energija (slobodna entalpija) otopine, n_i količina i -te komponente, a p i T tlak, odnosno temperatura sustava. Prema tome, kemijski potencijal i -te komponente je promjena Gibbsove energije sustava do koje dolazi beskonačno malom promjenom količine i -te komponente pri stalnim tlaku, temperaturi te količinama ostalih komponenti.

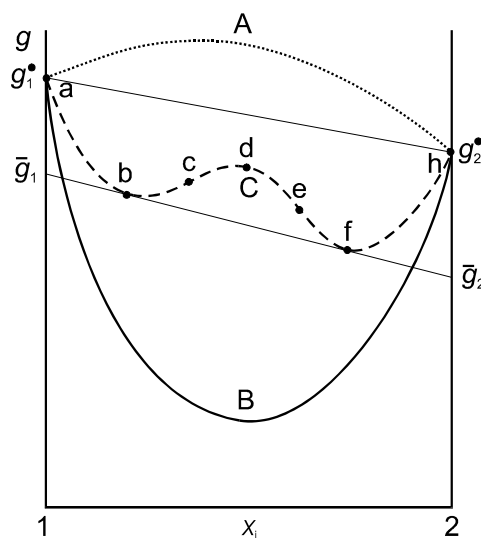
U ovom odjeljku razmatrat će se dvokomponentni sustavi – smjese dviju kapljevine. Komponente takvih sustava mogu biti međusobno potpuno ili djelomično mješljive (topljive), ili pak potpuno nemješljive (netopljive). O međusobnoj topljivosti komponenti sustava može se zaključivati razmatranjem ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava, g , o sastavu, definiranom molarnim udjelom odgovarajuće komponente, x_i . Na dijagramu (slika 4.1) se za tri, po međusobnoj topljivosti komponentata različita sustava, označena slovima A, B i C, mogu uočiti osnovni oblici te ovisnosti. Komponente su označene brojevima 1 i 2. Dijagram se može analizirati uspoređujući molarne Gibbsove energije čistih komponenti, g_i° , s odgovarajućim parcijalnim molarnim

Gibbsovim energijama \bar{g}_i . Za dvokomponentne sustave jednadžba (4.1) se može transformirati u oblik jednadžbe (1.44):

$$\mu_i = \bar{g}_i = g + (1 - x_i) \frac{\partial g}{\partial x_i} \quad (4.2)$$

Uzevši u obzir smisao derivacije kao koeficijenta smjera tangente, iz prethodne jednadžbe slijedi da se parcijalna molarna Gibbsova energija na dijagramu prikazuje odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti 1 i 2 tvori pravac, koji u točki promatranog sastava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu.

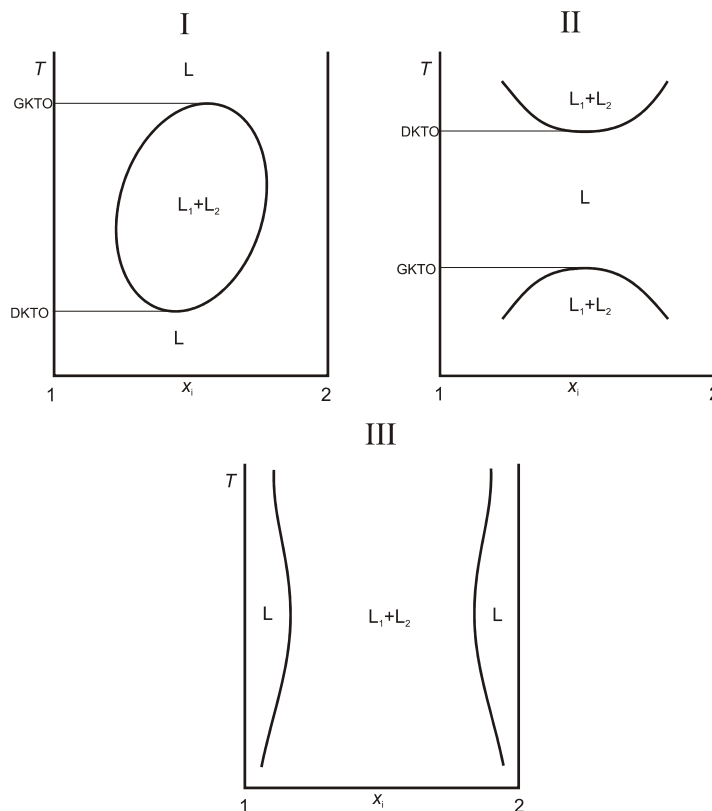
Oblik prikazan krivuljom A odgovara međusobno potpuno netopljivim komponentama, pri tlaku i temperaturi sustava. Odsječci koje na osima komponenti ($x_i = 1$) tvori tangenta na takvu krivulju (tj. kemijski potencijali) uvijek su viši od molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Stoga je promjena Gibbsove energije pri miješanju pozitivna, pa je otopina nestabilna. Oblik B odgovara sustavu u kojem su komponente međusobno topljive u svim omjerima. Odsječci tangente na krivulju (kemijski potencijali) uvijek su niži od odgovarajućih molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Oblik C odgovara međusobno djelomično topljivim komponentama. Sustav je u područjima sastava a–b odnosno f–h jednofazan. Područje sastava a–b odgovara otopinama komponente 2 u komponenti 1, a područje sastava f–h otopinama komponente 1 u komponenti 2. U području sastava b–f dolazi do razdvajanja otopine na dvije faze u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza, b odnosno f, određeni su zajedničkom (dvostrukom) tangentom na promatranu krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponentata u objema fazama. Područje b–f može se razdijeliti u dva (tri) dijela, što ih omeđuju točke infleksije krivulje, c odnosno e. Područje c–e je nestabilno područje, gdje je fazno razdvajanje spontano, uzrokovano već molekulnim gibanjima. Područja b–c, odnosno e–f su metastabilna. Sama molekularna gibanja nisu dovoljna da uzrokuju faznu separaciju; potrebni su vanjski poremećaji, intenzitet kojih mora biti dovoljan da izbací sustav iz stanja metastabilne ravnoteže i prevede ga u termodinamički povoljnije stanje stabilne ravnoteže.



Slika 4.1. Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu; A (.....) međusobno netopljive komponente, B (—) potpuno topljive komponente, C (----) djelomično topljive komponente.

S promjenom temperature (pri stalnom tlaku) mijenjaju se i sastavi kapljevitih faza u ravnoteži. Neki mogući oblici krivulja ovisnosti ravnotežnih sastava faza o temperaturi ($p = \text{konst}$) prikazani su na $x^I-x^{II}-T$ dijagramima, slika 4.2. Zakrivljene linije, koje opisuju promjenu ravnotežnih sastava faza s temperaturom i razgraničavaju jednofazna od dvofaznih područja, nazivaju se binodalne krivulje.

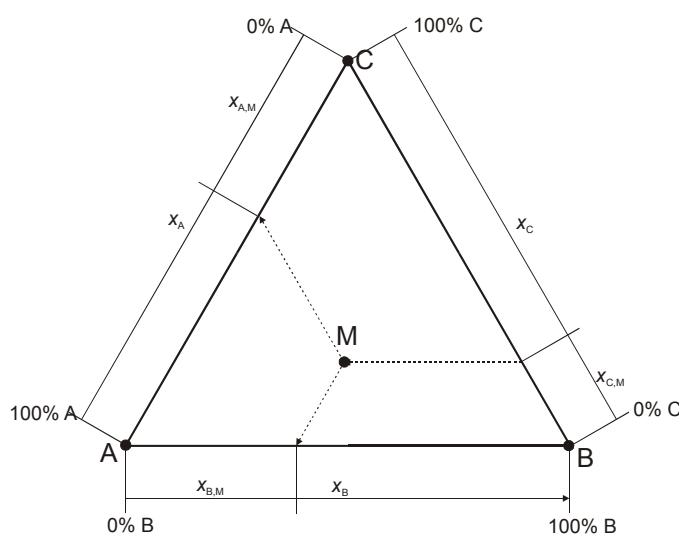
Rimskim brojem I označen je oblik $x^I-x^{II}-T$ dijagrama koji se susreće rjeđe, i to u pravilu kod otopina u kojima postoje snažne vodikove veze među komponentama. Takve otopine imaju dvije kritične temperature. Komponente, potpuno topljive pri nižoj temperaturi, mogu postati djelomično topljive povišenjem temperature. Temperatura pri kojoj dolazi do takvog razdvajanja faza naziva se donja kritična temperatura otopine, DKTO, odnosno *LCST*, (*lower critical solution temperature*). S daljnjim povišenjem temperature sustav ponovno postaje jednofazan. Temperatura pri kojoj dolazi do takve pojave naziva se gornja kritična temperatura otopine, GKTO, odnosno *UCST* (*upper critical solution temperature*). Dijagram označen rimskim brojem II karakterističan je za polimerne otopine. Donja kritična temperatura otopine nalazi se iznad gornje, pa su komponente međusobno potpuno topljive u srednjem temperaturnom području. Dijagram označen rimskim brojem III, oblika "pješčanog sata" (*hourglass*), karakterističan je za sustave s međusobno djelomično topljivim komponentama pri svim temperaturama.



Slika 4.2. Primjeri ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi za dvokomponentne sustave s dvjema kapljevitim fazama.

Trokomponentni sustavi

Pri proračunu fazne ravnoteže kapljevina – kapljevina u inženjerskoj se praksi često susreću trokomponentni sustavi. Sustavi takvih sustava najčešće se prikazuju na trokutnim dijagramima, a način prikazivanja predočen je na slici 4.3. Vrhovi trokuta A, B i C odgovaraju čistim komponentama, stranice trokuta odgovaraju dvokomponentnim smjesama, a u unutrašnjosti trokuta prikazuju se sastavi trokomponentnih smjesa ili neka svojstva što odgovaraju tim sastavima. Osim molarnih udjela, varijable sastava mogu biti maseni, volumni udjeli i sl. Trokutni dijagrami, ako su sastavi iskazani kao maseni ili molarni udjeli, omogućavaju i kvantificiranje omjera količina pojedinih faza, primjenom pravila poluge.



Slika 4.3. Grafički prikaz sastava trokomponentnog sustava na trokutnom dijagramu. Točka M odgovara sastavu $x_{A,M}$, $x_{B,M}$, $x_{C,M}$.

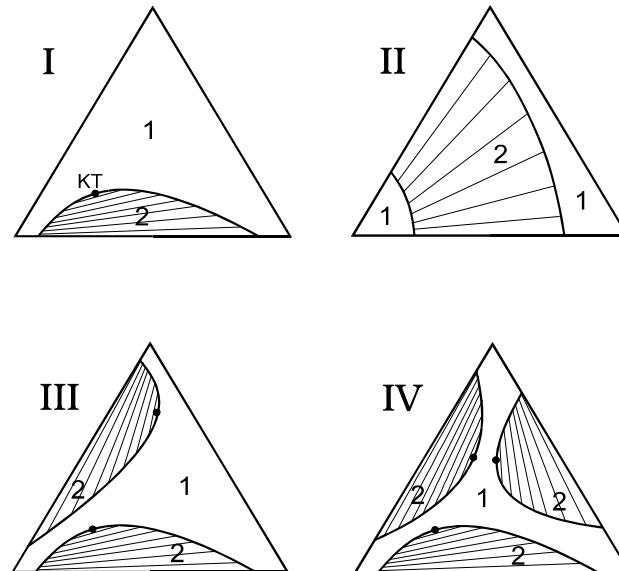
Na slici 4.4. prikazani su trokutni fazni dijagrami osnovnih tipova trokomponentnih sustava, ovisno o međusobnoj topljivosti komponenti. Najčešće se susreću tipovi I i II. Na slici su brojevima 1 i 2 označena područja jednofaznog, odnosno dvofaznog sustava. Granice jednofaznih i dvofaznih područja su zakrivljene linije, koje se nazivaju binodalnim krivuljama. Za razliku od dvokomponentnih sustava, u ovom slučaju binodalne krivulje odgovaraju izotermnim uvjetima. Dužine koje povezuju ravnotežne sastave faza nazivaju se vezne (spojne) linije. Crnim su kružićima označene kritične točke, koje u ovom slučaju odgovaraju kritičnim sastavima trokomponentnih smjesa kod kojih vezne linije iščezavaju, a dvije se faze u ravnoteži stapaju u jednu. Kritične se točke u pravilu ne poklapaju s "maksimumima" binodalnih krivulja

Matematički opis fazne ravnoteže kapljevina – kapljevina

Temeljni je uvjet fazne ravnoteže, pa tako i ravnoteže kapljevina – kapljevina, jednakost kemijskih potencijala, μ_i , svake od komponenata u svim prisutnim fazama. Za slučaj dviju kapljeviti faza uvjet ravnoteže, jednadžba (1.120), jest:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (4.3)$$

gdje i označava komponentu ($i = 1, \dots, n$ Ko), a I i II odgovarajuće kapljevite faze.



Slika 4.4. Osnovni tipovi trokomponentnih sustava. 1 – jednofazno područje, 2 – područje u kojem se sustav razdvaja u dvije faze.

Osim jednakosti kemijskih potencijala, u sustavu mora biti očuvana ukupna bilanca tvari:

$$\sum_{i=1}^{nKo} n_i^F = \sum_{i=1}^{nKo} n_i^I + \sum_{i=1}^{nKo} n_i^{II} \quad (4.4)$$

te bilance sastava pojedinih faza u ravnoteži:

$$\sum_{i=1}^{nKo} x_i^I = 1, \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^{nKo} x_i^{II} = 1. \quad (4.6)$$

F označava sustav kao cjelinu; n je količina tvari, a x_i molarni udio komponente.

Uvrsti li se u jednadžbu (4.3) jednadžba (1.82), kojom je opisana ovisnost kemijskog potencijala o aktivnosti, dobije se (za $i = 1, \dots, nKo$).

$$\left(\mu_i^\ominus\right)^I + RT \ln a_i^I = \left(\mu_i^\ominus\right)^{II} + RT \ln a_i^{II}. \quad (4.7)$$

Uvrštavanjem izraza koji opisuje odstupanje vladanja realnih od idealnih sustava:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (4.8)$$

u jednadžbu (4.7), dolazi se do

$$(\mu_i^\ominus)^I + RT \ln(\gamma_i^I x_i^I) = (\mu_i^\ominus)^{II} + RT \ln(\gamma_i^{II} x_i^{II}), \quad (4.9)$$

gdje su a_i^I i a_i^{II} aktivnosti, $(\mu_i^\ominus)^I$ i $(\mu_i^\ominus)^{II}$ standardni kemijski potencijali, a γ_i^I i γ_i^{II} koeficijenti aktivnosti komponente i u kapljevitij fazi I, odnosno II.

Jednadžba (4.9) se može preurediti u oblik:

$$\frac{\gamma_i^I x_i^I}{\gamma_i^{II} x_i^{II}} = \exp\left(\frac{(\mu_i^\ominus)^{II} - (\mu_i^\ominus)^I}{RT}\right). \quad (4.10)$$

Prikladno je uvesti omjer raspodjele komponente i između dviju kapljevitih faza, K_i , jednadžba (1.126):

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} \exp\left(\frac{(\mu_i^\ominus)^I - (\mu_i^\ominus)^{II}}{RT}\right). \quad (4.11)$$

Za standardno je stanje kod ravnoteže kapljevine – kapljevine najprikladnije odabrati stanje čiste tvari, jer je po iznosu isto za pojedinu komponentu u svim fazama. Na taj se način jednadžba (4.10) svodi na oblik:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}, \quad (4.12)$$

koji se na temelju osnovnog uvjeta fazne ravnoteže, tj. jednakosti kemijskih potencijala u svim fazama, može proširiti i na više kapljevitih faza:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} = \dots = x_i^F \gamma_i^F. \quad (4.13)$$

Da se izračunaju ravnotežni sastavi faza i omjeri raspodjele, K_i , potrebno je odrediti koeficijente aktivnosti svih komponenata u objema fazama. Koeficijenti aktivnosti određuju se ili na temelju eksperimentalnih podataka o ravnoteži para – kapljevine, odnosno kapljevine – kapljevine, ili se izračunavaju prema nekom od modela kao što su: Van Laarov, Margulesov, NRTL, UNIQUAC, ASOG, UNIFAC. Matematički modeli iskazuju se u obliku matematičkih funkcija koje opisuju ovisnost eksces Gibbsove energije, odnosno koeficijenta aktivnosti o sastavu, a parametri tih modela, objavljeni u literaturi ili dostupni u bazama podataka, izračunati su na temelju raspoloživih eksperimentalnih podataka. Modeli su prikladni za ugradnju u složene inženjerske proračune. Kod ravnoteže kapljevine – kapljevine mogu se primjenjivati samo modeli koji daju krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu s dvama minimumima. Na takvoj se krivulji može konstruirati zajednička tangenta. Dodirne točke krivulje i tangente određuju sastave dviju stabilnih kapljevitih faza u ravnoteži.

4.2. Izračunavanje konstanti modela na temelju eksperimentalnih podataka

U primjeni se susreće više modela koji opisuju ovisnost eksces Gibbsove energije miješanja, odnosno koeficijenta aktivnosti komponenti o sastavu otopine. Jedan takav poluempirijski model jest NRTL model. Prema NRTL modelu osnovni izraz za izračunavanje koeficijenta aktivnosti dan je jednadžbom (1.94), a odnosi među konstantama modela τ_{ij} , α_{ij} , i G_{ij} jednadžbama (1.96) i (1.97). Za trokomponentni sustav, poput istraživanog u ovdje opisanoj vježbi, NRTL model ima devet međusobno neovisnih konstanti, jer vrijedi $\tau_{ii} = 0$, $\alpha_{ii} = 0$, te $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

–
 Određivanje konstanti modela na temelju eksperimentalnih podataka nije jednostavan zadatak, posebice kod tro- i višekomponentnih sustava. U načelu, parametri određeni u dvokomponentnim (pod)sustavima trebali bi vrijediti i u višekomponentnim sustavima. Često se i u dvokomponentnim sustavima isti skup eksperimentalnih podataka može opisati s više različitih skupova parametara. Pritom skup parametara s "najboljim" fizičkim smislom, koji se može prenijeti u višekomponentne sustave nije nužno i "najbolji" skup parametara s matematičkog stanovišta, tj. onaj koji daje minimalno odstupanje eksperimenta i modela.

Osnovni postupak

Pri procjenjivanju konstanti modela kojima se opisuje zavisnost koeficijenta aktivnosti od sastava, posebnu pozornost treba obratiti na obrazlaganje rezultata. Rezultati trebaju imati fizički smisao i svaki puta trebaju biti potvrđeni eksperimentalnim podacima.

Osnovni izraz proračuna izvodi se iz jednadžbe (4.12). Nakon logaritmiranja dobiva se, kao uvjet ravnoteže za dvofazni višekomponentni sustav, pri konstantnim p i T :

$$\ln \frac{x_i^I}{x_i^{II}} + \ln \gamma_i^I - \ln \gamma_i^{II} = 0 \quad \text{za } \forall i. \quad (4.14)$$

Za višefazni se sustav uvjet ravnoteže može općenito iskazati jednadžbom

$$\ln \frac{x_i^{f1}}{x_i^{f2}} + \ln \gamma_i^{f1} - \ln \gamma_i^{f2} = 0 \quad \text{za } [\forall i \wedge \forall (f1 \neq f2)]. \quad (4.15)$$

Time je dobiven sustav od $n\text{Ko}(n\text{Fa}-1)$ jednadžbi kojima je određeno stanje ravnoteže.

Za koeficijente aktivnosti uvrštavaju se funkcije koje odgovaraju modelu za koji se provodi proračun.

Izraz na lijevoj strani prethodne jednadžbe općenito će, zbog nesavršenosti modela i pogrešaka učinjenih pri mjerenju, odstupati od nule. Postupak procjene iznosa konstanti za istraživani sustav zapravo je postupak minimiziranja sume kvadrata tih odstupanja, uzevši u obzir rezultate mjerenja za cijelo koncentracijsko područje. Uvođenje kvadrata odstupanja otklanja mogućnost poništavanja negativnih i pozitivnih odstupanja. Zbrajanje se provodi po svim komponentama za sve eksperimentalne podatke.

Funkcija cilja OF (*objective function*) se prema tome definira izrazom:

$$OF = \sum_{j=1}^{n\text{Da}} \sum_{k=1}^{n\text{Ko}} \left[\left(\ln \frac{x_{k,j}^I}{x_{k,j}^{II}} + \ln \gamma_{k,j}^I - \ln \gamma_{k,j}^{II} \right)^2 \right]. \quad (4.16)$$

Za NRTL model funkcija cilja je funkcija devet varijabli ($\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}, \tau_{12}, \tau_{13}, \tau_{21}, \tau_{23}, \tau_{31},$ i τ_{32}); skup njihovih vrijednosti koji daje minimalnu vrijednost funkcije cilja je skup NRTL-konstanti istraživanog sustava.

Minimum funkcije cilja može se naći na više načina. Prema jednom od njih, polazi se od činjenice da parcijalne derivacije funkcije u točki ekstrema (minimuma ili maksimuma) iznose nula. U konkretnom slučaju takav postupak dovodi do sustava devet jednadžbi s devet nepoznanica:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial OF}{\partial \alpha_{12}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \alpha_{13}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \alpha_{23}} = 0, \\
\frac{\partial OF}{\partial \tau_{12}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{13}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{23}} = 0, \\
\frac{\partial OF}{\partial \tau_{21}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{31}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{32}} = 0.
\end{aligned} \tag{4.17}$$

U praksi rješavanje takvih sustava nije jednostavno, zbog mogućeg postojanja više lokalnih minimuma i složenosti funkcije cilja, te zahtijeva više računalnog vremena. Stoga je prikladno da se takav sustav podijeli u više manjih. U konkretnom se slučaju sustav može razdvojiti na dva podsustava parcijalnih derivacija po α :

$$\frac{\partial OF}{\partial \alpha_{12}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \alpha_{13}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \alpha_{23}} = 0, \tag{4.18}$$

odnosno po τ .

$$\begin{aligned}
\frac{\partial OF}{\partial \tau_{12}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{13}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{23}} = 0, \\
\frac{\partial OF}{\partial \tau_{21}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{31}} = 0, \quad \frac{\partial OF}{\partial \tau_{32}} = 0.
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Postupak traženja minimuma tada se provodi iterativno. Pretpostave se vrijednosti konstanti α , pa se traži rješenje sustava parcijalnih derivacija po τ (4.19). Nakon toga se za izračunate vrijednosti konstanti τ izračunavaju nove vrijednosti α , i traži se rješenje sustava parcijalnih derivacija po α . U slučaju konvergencije, ponavljanje postupka dovodi do rezultata željene točnosti.

Postupak prema Sorensenu i Arltu

Za opis fazne ravnoteže kapljevine – kapljevine NRTL-modelom u trokomponentnim sustavima najčešće se primjenjuje i najšire je testiran dvostupanjski postupak prema *Sorensenu i Arltu*. Kao osnovni izraz prvog stupnja proračuna modificira se jednačba (4.12) u oblik

$$\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} = 0. \tag{4.20}$$

U brojniku lijeve strane prepoznaje se uvjet fazne ravnoteže: jednakost aktivnosti komponenata u prisutnim fazama. Nazivnik je normalizacijska funkcija, koja služi da se izjednače relativni doprinosi pojedinih komponenata, kojima se aktivnosti u pojedinim slučajevima (npr. polimerne otopine) mogu razlikovati i za nekoliko redova veličine.

Funkcija cilja koja odgovara prethodnoj jednačbi jest:

$$OF 2 = \sum_{j=1}^{nDa} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2. \tag{4.21}$$

U okviru postupka po Sorensenu i Arltu najčešće se iznosi parametara α odabiru na temelju iskustvenih vrijednosti u sličnim sustavima. Takav postupak smanjuje broj varijabli i tako znatno poboljšava konvergenijska svojstva proračuna.

Nadalje, funkcija se cilja *OF2* modificira dodatnim članom, tzv. kaznenom funkcijom (*penalty function*), te poprima oblik:

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nDa} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (4.22)$$

Uvođenje kaznene funkcije posljedica je iskustvenog opažanja da funkcija *OF2* poprima minimume za fizikalno besmislene, velike vrijednosti parametara τ . Takvo svojstvo djelotvorno se suzbija kaznenom funkcijom, koja u tim slučajevima poprima vrlo velike vrijednosti. Numerička vrijednost parametra Q odabire se iskustveno.

Minimum tako definirane funkcije cilja pronalazi se iterativno, npr. gradijentnom metodom *Levenberg-Marquardt*. Metoda pritom relativno sigurno i brzo konvergira prema minimumu, no dobiveni NRTL-parametri jamče tek grubo slaganje eksperimentalnih (eksp) i izračunatih (model) sastava ravnotežnih faza.

Stoga se u drugom stupnju proračuna konstruira novi iterativni postupak, a funkcija cilja izabire se tako da daje dobro slaganje sastava:

$$OF4 = \sum_{j=1}^{nDa} \sum_{i=1}^3 \sum_{F=1}^2 \left[(x_i^F)_{\text{eksp}} - (x_i^F)_{\text{model}} \right]_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (4.23)$$

Kao početne pretpostavke proračuna odabiru se τ -parametri dobiveni prethodnim postupkom. Konvergencija prema novom skupu τ -parametara je spora, posebice stoga što je samo izračunavanje $(x_i^F)_{\text{model}}$ -vrijednosti iterativan postupak (identičan postupku izračunavanja ravnotežnih sastava faza, prikazanom u sljedećem odjeljku). Osim toga funkcija *OF4* nije diferencijabilna, pa treba primijeniti neku od simpleksnih metoda optimiranja (npr. *Nelder-Meadova*), koje su u načelu sporije od gradijentnih.

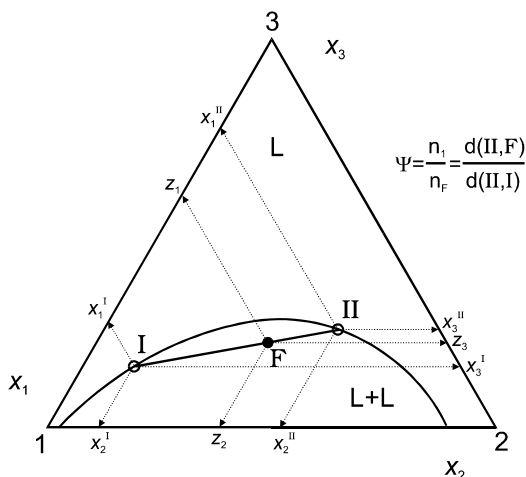
Uspjeh cijeloga postupka proračuna ovisi o načinu definiranja funkcije cilja i kvaliteti eksperimentalnih podataka. Što su mjerne pogreške manje, to je funkcija cilja pravilnija i manja je mogućnost pojave lokalnih ekstrema, koji bi se postupkom proračuna mogli interpretirati kao rješenja. Rješavanje sustava nelinearnih jednadžbi, poput (4.17), (4.18) ili (4.19) provodi se u pravilu iterativnim postupcima. Stoga je od ključne važnosti postavljanje valjanih početnih pretpostavki proračuna. Kao valjane početne vrijednosti mogu poslužiti postojeće literaturne vrijednosti NRTL-konstanti za istraživani sustav. Ako se takvi podaci ne mogu pronaći u literaturi, tada treba potražiti NRTL-konstante za odgovarajuće binarne sustave, pri čemu prednost treba dati konstantama određenim mjerenjima ravnoteže kapljevina – kapljevina, pred onima određenim mjerenjima ravnoteže para – kapljevina. Izbor dobrih početnih pretpostavki smanjuje mogućnost "lutanja" proračuna i njegova "nalaženja" lokalnih ekstrema.

4.3. Predviđanje ravnotežnih sastava kapljevinih faza

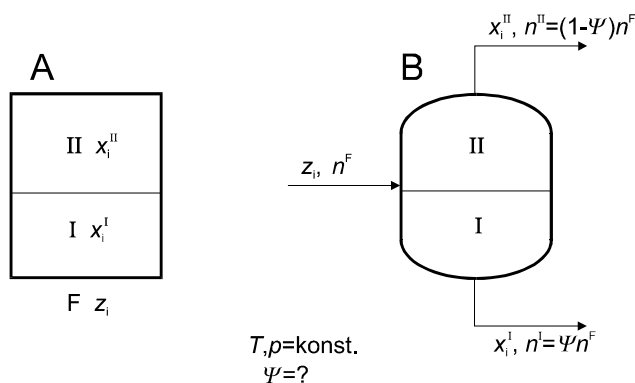
Iz poznatog ukupnog sastava smjese (z_i), izračunava se sastav prve kapljevite faze (x_i^I), sastav druge kapljevite faze (x_i^{II}) te udio 1. kapljevite faze u sustavu ($\psi = n^I/n^F$). Gornji indeksi I , II i F označavaju sustav kao cjelinu, prvu, odnosno drugu kapljevitu fazu, a n^I i n^F su ukupna količina

tvori u prvoj fazi, odnosno u sustavu kao cjelini. Proračun se u pravilu provodi razmatrajući izotermno-izobarne uvjete ($T = \text{konst}$, $p = \text{konst}$): p , T , $z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \psi$.

Na trokutnom dijagramu (slika 4.6.) prikazana je poznata (z_i) i nepoznate veličine proračuna (x_i^I, x_i^{II}, ψ) i njihovi međusobni odnosi. Određivanje ravnotežnog sastava ilustrirano je i odgovarajućim shemama sustava, odnosno separacijskog procesa (slika 4.7. A i B).



Slika 4.6. Početni i ravnotežni sastavi faza trokomponentnog sustava.



Slika 4.7. Shematski prikaz jednokratnog razdvajanja faza.

Za zadane temperaturu i tlak vrijede odgovarajuće konstante modela koji opisuje ovisnost koeficijenta aktivnosti o sastavu kapljevine. Uz poznavanje konstanti mogu se izračunati i sastavi kapljevite faze u ravnoteži. Poznavanje ukupnog sastava sustava načelno omogućuje još i izračunavanje udjela pojedinih faza u sustavu, na temelju bilance tvari za sustav kao cjelinu.

Bilanca tvari za pojedine komponente prikazuje se izrazom ($i = 1, 2, 3$):

$$z_i = \psi x_i^I + (1 - \psi) x_i^{II} \quad (4.24)$$

ψ je ukupni molarni udio kapljevite faze I:

$$\psi \equiv \frac{n^I}{n^F} = \frac{\sum_{i=1}^3 n_i^I}{\sum_{i=1}^3 n_i^F}. \quad (4.25)$$

Uvjet ravnoteže kapljevina – kapljevina definiira se izrazom ($i=1 \dots 3$):

$$x_i^I = \frac{\gamma_i^{\text{II}}}{\gamma_i^{\text{I}}} x_i^{\text{II}} = K_{\gamma_i} x_i^{\text{II}}, \quad (4.26)$$

K_{γ_i} je omjer koeficijenata aktivnosti i -te komponente u dvjema fazama.

Izraz za sastav kapljevite faze II izvodi se iz jednadžbe bilance tvari po komponentama i ravnotežnih uvjeta ($i = 1, 2, 3$) i glasi:

$$x_i^{\text{II}} = \frac{z_i}{1 + (K_{\gamma_i} - 1)\psi}. \quad (4.27)$$

Uz ravnotežne uvjete i bilancu tvari po komponentama, treba biti zadovoljena i bilanca tvari po fazama ($F = \text{I, II}$):

$$\sum_{i=1}^3 x_i^F = 1 \quad (4.28)$$

Kao kriterij za konačno rješenje proračuna često se uzima bilanca tvari za jednu od kapljevih faza. U slučaju faze I rješenje je određeno nul-točkom funkcije:

$$\omega(\psi) = -1 + \sum_{i=1}^3 x_i^I = -1 + \sum_{i=1}^3 \frac{K_{\gamma_i} z_i}{1 + (K_{\gamma_i} - 1)\psi} \quad (4.29)$$

Proračun ravnotežnih sastava i udjela pojedinih faza provodi se iterativnim postupkom. Ulazni podaci su temperatura T , tlak, p , odgovarajuće konstante modela, koji opisuje ovisnost koeficijenta aktivnosti o sastavu kapljevine, $\gamma_i = f(x_i)$, te vektor ukupnog sastava sustava, $z = \{z_1, z_2, z_3\}$.

U prvom se koraku proračuna pretpostavi vektor sastava kapljevite faze I, $x^I = \{x_1^I, x_2^I, x_3^I\}$, te ukupni udio kapljevite faze I u sustavu ψ . Tada se iz bilance tvari po komponentama (jednadžba (4.24)) izračuna vektor sastava kapljevite faze II, $x^{\text{II}} = \{x_1^{\text{II}}, x_2^{\text{II}}, x_3^{\text{II}}\}$.

U drugom se koraku iz podataka o sastavima kapljevih faza, pomoću modela kapljevite stanja tvari izračunaju vektori koeficijenata aktivnosti u objema fazama: $\gamma^I = \{\gamma_1^I, \gamma_2^I, \gamma_3^I\}$, odnosno $\gamma^{\text{II}} = \{\gamma_1^{\text{II}}, \gamma_2^{\text{II}}, \gamma_3^{\text{II}}\}$, te vektor omjera koeficijenata aktivnosti: $K_\gamma = \{K_{\gamma_1}, K_{\gamma_2}, K_{\gamma_3}\}$.

U trećem se koraku proračuna testira funkcija prikazana jednadžbom (4.29) (u točki rješenja funkcija ima vrijednost 0 ili u praksi vrlo malenu vrijednost). Drugim riječima, traži se ψ koji, za prethodno izračunati vektor K_γ , zadovoljava bilancu tvari po fazama. Pritom se pretpostavlja konstantnost vektora K_γ , tj. njegova neovisnost o sastavu. Primjenjuje li se Newton-Raphsonov iterativni postupak za traženje nul-točke funkcije, nova se pretpostavka ψ izračunava prema:

$$\psi^{(it+1)} = \psi^{(it)} - \frac{\omega(\psi^{(it)})}{\frac{d\omega}{d\psi}(\psi^{(it)})}. \quad (4.30)$$

Izraz za derivaciju u nazivniku drugog člana na desnoj strani prethodne jednadžbe jest:

$$\frac{d\omega}{d\psi} = \sum_{i=1}^3 \frac{dx_i^r}{d\psi} = - \sum_{i=1}^3 \frac{z_i K_{\gamma_i} (K_{\gamma_i} - 1)}{\left[1 + (K_{\gamma_i} - 1)\omega\right]^2}. \quad (4.31)$$

U četvrtom se koraku proračuna na temelju jednadžbi (4.27) i (4.26) izračunavaju nove vrijednosti vektora sastava dviju kapljevitih faza u ravnoteži, x^{II} , odnosno x^{I} . Kada vektor K_{γ} ne bi ovisio o sastavu, tada bi trenutačne vrijednosti x^{I} , x^{II} i ψ bile konačna rješenja proračuna, jer te vrijednosti istodobno zadovoljavaju i bilancu tvari po komponentama i uvjet ravnoteže. Međutim, K_{γ} je funkcija sastava, pa se proračun vraća u drugu točku.

Konvergiranje postupka do konačnog rješenja utvrđuje se izračunavanjem razlike dvaju uzastopno izračunatih vektora sastava, npr. druge faze:

$$\Delta x^{\text{II}} = \sum_{i=1}^{\text{nKo}} \left[\left(x_i^{\text{II}}\right)_{\text{novi}} - \left(x_i^{\text{II}}\right)_{\text{stari}} \right]^2. \quad (4.32)$$

Kad ta razlika postane dovoljno malena, postignuto je konačno rješenje proračuna.

4.4. Eksperimentalno određivanje ravnotežnih sastava i parametara modela

Zadatak

Za trokomponentni sustav voda (1) - octena kiselina (2) - kloroform (3) treba:

1. Eksperimentalno odrediti:
 - a) binodalnu krivulju,
 - b) ravnotežne sastave faza i vezne linije.
2. Izračunati
 - a) parametre NRTL modela koji najbolje opisuju eksperimentalno određene ravnotežne sastave, odnosno vezne linije, postupkom prema Sorensenu i Arltu,
 - b) ravnotežne sastave i udjele faza iz zadanog sastava trokomponentne otopine; koeficijente aktivnosti pritom treba računati prema NRTL modelu.
3. Izraditi dva trokutna dijagrama (sa sastavima iskazanim u masenim, odnosno molarnim udjelima) u kojima treba prikazati:
 - a) eksperimentalno određenu binodalnu krivulju,
 - b) eksperimentalno određene ravnotežne sastave faza i vezne linije,
 - c) računski određene ravnotežne sastave faza i vezne linije za zadane sastave trokomponentne otopine.

–

Eksperimentalni dio

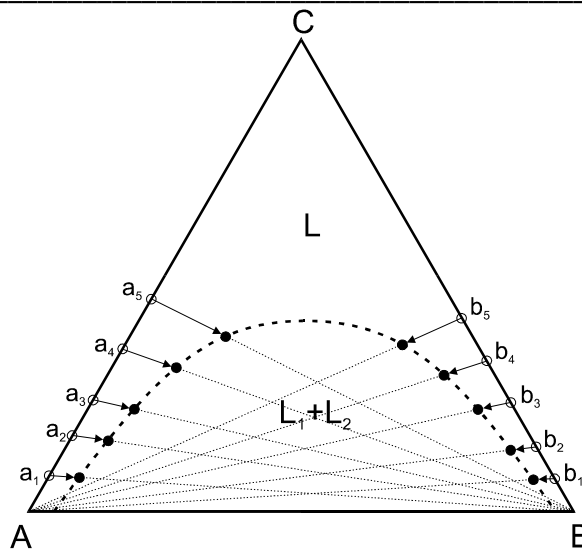
Općenito, eksperiment se pri istraživanju ravnoteže kapljevina – kapljevina sastoji u pripravi trokomponentnih smjesa, koje se nalaze u dvofaznom području. Pripravljene se smjese pri stalnoj temperaturi i tlaku miješaju (potresanjem). Nakon određenog vremena, za koje je pretpostavljeno da je dovoljno za uspostavljanje ravnotežnog stanja, miješanje se prekida, a otopina se ostavlja stajati da se prisutne faze potpuno odijele. Nakon odjeljivanja faza određuje se njihov sastav. Najbolje je provesti plinsku ili kapljevinsku kromatografsku analizu, kojom se izravno određuju udjeli svih komponenti. Na taj su način istodobno određeni sastavi faza, položaj binodalne krivulje i vezne linije. Ako takva analiza nije moguća, mjerenje se može provesti u više stupnjeva. Tako se, npr. prikladnom metodom može prvo odrediti položaj binodalne krivulje u sustavu. Nakon toga se neovisnom analizom (npr. volumetrijskom analitičkom metodom) određuje udio jedne od komponenata u obje fazama.

Određivanje binodalne krivulje

Postupak određivanja binodalne krivulje shematski je prikazan na trokutnom dijagramu, slika 4.5. Dvokomponentne otopine međusobno potpuno mješljivih tvari (sastavi a_{1-5} , odnosno b_{1-5}) titriraju se, uz intenzivno potresanje, trećom komponentom (B, odnosno A) do točke prvog zamućenja, koje je posljedica pojave druge faze u sustavu. Promjena sastava otopine tijekom titracije je u trokutnom dijagramu prikazana strjelicama koje povezuju početne sastave i suprotne vrhove trokuta, odnosno linijama miješanja (pri dodavanju treće komponente ne mijenja se omjer količina prve dvije, a sastav otopine se postupno približava čistim komponentama B odnosno A). Binodalna krivulja dobiva se povezivanjem sviju točaka prvog zamućenja i označena je isprekidanom zakrivljenom linijom.

Otopine zadanih sastava pripreme se u Erlenmeyerovim tikvicama s ubrušenim čepom, dodavanjem potrebnog volumena kapljevina iz birete. Smjese vode i octene kiseline titriraju se kloroformom, a smjese kloroforma i octene kiseline vodom, pri stalnoj temperaturi uz snažno potresanje do prvog zamućenja otopine.

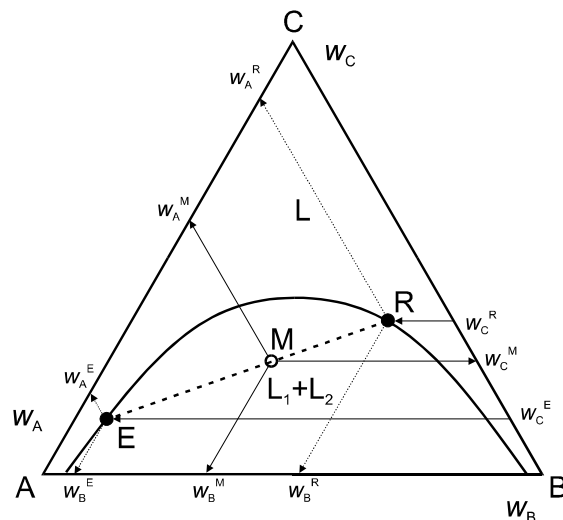
Obrađujući mjernih podataka obuhvaćajući izračunavanje sastava trokomponentne smjese na binodalnoj krivulji i njihov prikaz na trokutnom dijagramu.



Slika 4.5. Shematski prikaz eksperimentalnog određivanja položaja binodalne krivulje.

Određivanje ravnotežnih sastava faza i veznih linija

Shema postupka određivanja ravnotežnih sastava na temelju podataka o masenom udjelu jedne od komponenata, te položaja binodalne krivulje prikazana je na slici 4.6. Trokomponentna smjesa M, zadanog sastava w_A^M , w_B^M , w_C^M , koja se nalazi u nestabilnom području, razdvaja se nakon mućkanja pri stalnom tlaku i temperaturi na dvije faze koje su u međusobnoj ravnoteži. Eksperimentalno se određuje maseni udio jedne od komponenata (na slici komponente C) u objema fazama, w_C^E , odnosno w_C^R . Ravnotežni sastavi faza određuju se kao točke presjecišta određenih udjela i binodalne krivulje, a vezne se linije dobivaju spajanjem tako određenih ravnotežnih sastava, tj. točaka E i R.



Slika 4.6. Shematski prikaz određivanja ravnotežnih sastava na temelju udjela komponente C i položaja binodalne krivulje.

Otopine zadanih sastava pripremaju se vaganjem u tikvicama s okruglim dnom i ubrušenim čepom. Pripravljene otopine se potresaju na mehaničkoj tresilici. Nakon pretpostavljenog uspostavljanja ravnoteže otopine se prenese u lijevak za odjeljivanje, kvantitativno odijele i vagnu.

–
Iz razdvojenih faza odvagane se alikvotni dio, otopi u vodi i titrira s NaOH uz fenolftalein kao indikator.

Na temelju utroška otopine natrijeve lužine i mase alikvotnog dijela izračunava se maseni udio octene kiseline u obje faze. Iz ukupne mase pojedinih faza i masene bilance octene kiseline provjerava se postizanje ravnotežnog stanja u sustavu kao cjelini.

Određivanje koeficijenta modela

Na osnovi eksperimentalnih podataka u skladu s odabranim matematičkim modelom (npr. NRTL), regresijskom se analizom, pomoću odabrane funkcije cilja, izračunavaju parametri modela. Odgovarajući računalni programi izrađeni su u programskom sustavu *Mathematica*.

Izračunavanje ravnotežnih sastava i udjela faza

Za zadane se sustave, na osnovi određenih parametara modela koeficijenata aktivnosti, izračunavaju se ravnotežni sastavi i udjeli pojedinih faza. Program je u prilogu.

Grafički prikazi

Rezultati izračunavanja prikazuju se u skladu s postavljenim zadatkom.

Rasprava i zaključci

Raspravlja se oblik dobivenih dijagrama. Rezultati ukazuju na topljivost octene kiseline u vodenoj, odnosno organskoj fazi. Ukazuje se na mogući postupak industrijskog odjeljivanja octene kiseline iz vodene faze.

Ocjenjuje se kolinearnost točaka faza u ravnoteži s točkom ukupnog sastava trokomponentne otopine (točke E, R, odnosno M). Odstupanje od kolinearnosti znači odstupanje od bilance tvari i upućuje na eksperimentalnu pogrešku.

Usporedbom eksperimentalnih i izračunatih veznih linija donose se zaključci o prikladnosti primijenjenog modela koeficijenata aktivnosti za opis ravnoteže kapljevina – kapljevina istraživanih sustava.

Rezultate treba usporediti s literaturnim podacima o istom, odnosno sličnom sustavu.

4.5. Literatura

Celma, P., A. Barrero, J. Carcamo, *Afinidad*, 46 (1989) 420.

Coleman, M. M., J. F. Graf, P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA, 1991.

James, A. M., *Practical Physical Chemistry*, J. A. Churchill Ltd., London, 1967.

Krause, S., *Polymer - Polymer Compatibility in Polymer Blends*, D. R. Paul, S. Newman, ed., Vol. 1., Academic Press, New York, 1978.

Null, H. R., Phase Equilibrium in Process Design, Wiley Interscience, New York, 1970.

Poling, B. E., J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw Hill Inc., New York 2001.

Sandler, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd., ed., John Wiley & Sons, New York, 1999.

Sorensen, M., V. Arlt, "Chemistry Data Series, 5", 1980.

Walas, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth, Boston, 1985.

Wolfram, S., The Mathematica Book, 5th ed., Wolfram Media, 2003.

5. OBRADA REZULTATA MJERENJA

5.1 Uvod

Metoda najmanjih kvadrata

Neka je zadano N točaka u ravnini $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$, gdje je $x_1 < x_2 < \dots < x_N$. Od svih funkcija iz neke klase funkcija koje ovise o parametrima a, b, c, \dots treba odrediti onu čiji graf prolazi "najbliže" zadanim točkama. Funkcija f koja ovisi o parametrima a, b, c, \dots označava se s $f(x, a, b, c, \dots)$.

Primjer 1.

Klasa linearnih funkcija ovisi o dvama parametrima:

$$f(x, a, b) = ax + b \quad (5.1)$$

Klasa kvadratnih funkcija ovisi o trima parametrima:

$$f(x, a, b, c) = ax^2 + bx + c. \quad (5.2)$$

Funkcija iz zadane klase određena je ako su poznati parametri a, b, c, \dots . Parametri a, b, c, \dots određuju se *metodom najmanjih kvadrata* tako da funkcija

$$F(a, b, c, \dots) = \sum_{i=1}^N [f(x_i, a, b, c, \dots) - y_i]^2 \quad (5.3)$$

bude minimalna.

Postupak se provodi tako da se riješi sustav jednadžbi:

$$\frac{\partial F}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial b} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial c} = 0, \dots, \quad (5.4)$$

tj. sustav jednadžbi:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N [f(x_i, a, b, c, \dots) - y_i] \frac{\partial f(x_i, a, b, c, \dots)}{\partial a} &= 0, \\ \sum_{i=1}^N [f(x_i, a, b, c, \dots) - y_i] \frac{\partial f(x_i, a, b, c, \dots)}{\partial b} &= 0, \\ \sum_{i=1}^N [f(x_i, a, b, c, \dots) - y_i] \frac{\partial f(x_i, a, b, c, \dots)}{\partial c} &= 0, \\ \dots & \end{aligned} \quad (5.5)$$

Primjer 2.

Ako se radi o klasi funkcija iz primjera 1 sustav (5.5) je linearan.

a) Klasa linearnih funkcija:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N [ax_i + b - y_i] x_i &= 0, \\ \sum_{i=1}^N [ax_i + b - y_i] 1 &= 0.\end{aligned}\tag{5.6}$$

Nakon sređivanja dobiva se

$$\begin{aligned}a \sum_{i=1}^N x_i^2 + b \sum_{i=1}^N x_i &= \sum_{i=1}^N x_i y_i, \\ a \sum_{i=1}^N x_i + bN &= \sum_{i=1}^N y_i.\end{aligned}\tag{5.7}$$

b) Klasa kvadratnih funkcija:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N [ax_i^2 + bx_i + c - y_i] x_i^2 &= 0, \\ \sum_{i=1}^N [ax_i^2 + bx_i + c - y_i] x_i &= 0, \\ \sum_{i=1}^N [ax_i^2 + bx_i + c - y_i] 1 &= 0.\end{aligned}\tag{5.8}$$

Sređivanjem se dobiva

$$\begin{aligned}a \sum_{i=1}^N x_i^4 + b \sum_{i=1}^N x_i^3 + c \sum_{i=1}^N x_i^2 &= \sum_{i=1}^N x_i^2 y_i, \\ a \sum_{i=1}^N x_i^3 + b \sum_{i=1}^N x_i^2 + c \sum_{i=1}^N x_i &= \sum_{i=1}^N x_i y_i, \\ a \sum_{i=1}^N x_i^2 + b \sum_{i=1}^N x_i + cN &= \sum_{i=1}^N y_i.\end{aligned}\tag{5.9}$$

U ovim se slučajevima parametri a , b , c , ... mogu jednoznačno i točno odrediti.

Općenito, (5.5) je nelinearni sustav i rješava se nekom približnom metodom, *Newton-Raphsonovom* ili sličnom. U tom slučaju rješenje ovisi o izboru početne aproksimacije. Ovisno o početnoj aproksimaciji približna metoda može, ali ne mora konvergirati. U slučaju da metoda konvergira, dobiveno rješenje može, ali ne mora biti točka minimuma funkcije. Također se može dogoditi da dobiveno rješenje nema fizikalno značenje.

5.2 Približno rješavanje nelinearnih jednadžbi

Jednadžbe s jednom nepoznanicom

Neka je zadana jednadžba $f(x) = 0$ gdje je f funkcija koja ima neprekinutu prvu i drugu derivaciju. Realan broj x^* rješenje je te jednadžbe ako je $f(x^*) = 0$. Jednadžba se približno rješava Newton-Raphsonovom metodom (metodom tangente) na sljedeći način:

Bira se broj x_0 (nulta aproksimacija) koji je "blizu" nepoznatog rješenja x^* .

Prva se aproksimacija izračunava prema formuli

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}. \quad (5.10)$$

Postupak se nastavlja analogno tako da se (n+1)-va aproksimacija računa iz n-te aproksimacije po formuli

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}. \quad (5.11)$$

Ako su ispunjene neke pretpostavke, onda niz brojeva x_0, x_1, \dots konvergira prema rješenju x^* .

Jednadžba $f(x) = 0$ može imati više rješenja. Rješenje prema kojemu konvergira niz dobiven Newton-Raphsonovom metodom ovisi o izboru početne aproksimacije x_0 . Opisat će se jedan od načina koji omogućuje kontrolu nad metodom.

Interval $[a, b]$ je *interval izoliranosti* rješenja x^* jednadžbe $f(x) = 0$ ako ta jednadžba na tom intervalu ima samo jedno rješenje i to x^* . Dovoljni uvjeti da bi $[a, b]$ bio interval izoliranosti rješenja jednadžbe $f(x) = 0$ jesu:

1. $f(a) \cdot f(b) < 0$ i
2. $f'(x)$ i $f''(x)$ su neprekinute funkcije i na intervalu $[a, b]$ ne mijenjaju predznak.

Ispunjenje 1. uvjeta pokazuje da postoji bar jedno rješenje a 2. uvjeta da je točno jedno rješenje.

Ako je $[a, b]$ interval izoliranosti rješenja jednadžbe $f(x) = 0$ koji zadovoljava uvjete 1 i 2 bira se:

$$x_0 = a \quad \text{ako je} \quad f(a) \cdot f''(a) > 0, \quad (5.12)$$

$$x_0 = b \quad \text{ako je} \quad f(b) \cdot f''(b) > 0. \quad (5.13)$$

Tada se Newton-Raphsonovom metodom može po volji približiti rješenju x^* .

Metodu tangente može se obrazložiti na sljedeći način. Funkcija f može se razviti oko x_0 u *Taylorov red*:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots \quad (5.14)$$

Jednadžba $f(x) = 0$ postaje

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \dots = 0. \quad (5.15)$$

Ako se zanemare članovi višeg reda dobiva se linearna jednadžba

$$f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) = 0. \quad (5.16)$$

Rješenje te jednadžbe nije x^* nego broj x_1 "blizu" x^* . Vidi se da je

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad \text{itd.} \quad (5.17)$$

Sustav nelinearnih jednadžbi

Približno rješenje sustava nelinearnih jednadžbi Newton-Raphsonovom metodom obrazložit će se na primjeru sustava dviju jednadžbi s dvjema nepoznicama:

$$f(x, y) = 0 \quad \text{i} \quad g(x, y) = 0. \quad (5.18)$$

Neka je (x^*, y^*) nepoznato rješenje sustava i (x_0, y_0) , uređeni par brojeva "blizu" rješenja (x^*, y^*) . Razvojem u Taylorov red oko (x_0, y_0) dobiva se:

$$f(x_0, y_0) + \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y}(y - y_0) + \dots = 0, \quad (5.19)$$

$$g(x_0, y_0) + \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial y}(y - y_0) + \dots = 0. \quad (5.20)$$

Ako se zanemare članovi višeg reda dobiva se linearni sustav:

$$f(x_0, y_0) + \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y}(y - y_0) = 0, \quad (5.21)$$

$$g(x_0, y_0) + \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial y}(y - y_0) = 0. \quad (5.22)$$

Nakon sređivanja, taj se sustav može zapisati u matričnom obliku

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y} \\ \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial y} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x - x_0 \\ y - y_0 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f(x_0, y_0) \\ g(x_0, y_0) \end{bmatrix}. \quad (5.23)$$

Rješenje tog sustava, označeno oznakom (x_1, y_1) ili u matričnom zapisu jest

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y} \\ \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial x} & \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial y} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} f(x_0, y_0) \\ g(x_0, y_0) \end{bmatrix}. \quad (5.24)$$

Analogno se dobiva $\begin{bmatrix} x_{n+1} \\ y_{n+1} \end{bmatrix}$ iz $\begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix}$.

Označi li se *Jacobijeva matrica* s

$$J(x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{bmatrix}, \quad (5.25)$$

tada je inverzna matrica

$$J^{-1}(x, y) = \frac{1}{\det J(x, y)} \begin{bmatrix} \frac{\partial g}{\partial y} & -\frac{\partial f}{\partial y} \\ -\frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial x} \end{bmatrix}. \quad (5.26)$$

($n+1$)-va aproksimacija dobiva se iz n -te po formuli

$$\begin{bmatrix} x_{n+1} \\ y_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix} - J^{-1}(x_n, y_n) \begin{bmatrix} f(x_n, y_n) \\ g(x_n, y_n) \end{bmatrix}. \quad (5.27)$$

Formula je analogna onoj za rješavanje jednadžbe s jednom nepoznicom (5.11) samo što se ovdje radi s vektorima, a dijeljenje s $f(x_n)$ zamjenjuje se množenjem s lijeva s inverznom Jacobijevom matricom.

Niz vektora $\begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix}$ konvergira rješenju $\begin{bmatrix} x^* \\ y^* \end{bmatrix}$ ako su zadovoljeni određeni uvjeti.

Slično se rješava sustav triju jednadžbi s trima nepoznicama itd.

Primjer 3.

Riješiti sustav jednadžbi $xy = 1$, $e^x - e^y + 1 = 0$.

Približno rješenje određuje se Newton-Raphsonovim postupkom.

$$\begin{aligned} f(x, y) &= xy - 1, \\ g(x, y) &= e^x - e^y + 1. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Parcijalne derivacije funkcija su:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= y, & \frac{\partial f}{\partial y} &= x, \\ \frac{\partial g}{\partial x} &= e^x, & \frac{\partial g}{\partial y} &= -e^y. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Jacobian sustava jednadžbi jest:

$$J(x, y) = \begin{bmatrix} y & x \\ e^x & -e^y \end{bmatrix}, \quad (5.30)$$

a njegova determinanta

$$\det J(x, y) = -ye^y - xe^x. \quad (5.31)$$

Inverzna matrica Jacobijeve matrice, prema (5.26) iznosi

$$J^{-1}(x, y) = \frac{1}{-ye^y - xe^x} \begin{bmatrix} -e^y & -x \\ -e^x & y \end{bmatrix} = \frac{1}{xe^x + ye^y} \begin{bmatrix} e^y & x \\ e^x & -y \end{bmatrix}. \quad (5.32)$$

Do rješenja se dolazi iteracijskim postupkom na osnovi jednadžbe (5.27).

$$\begin{bmatrix} x_{n+1} \\ y_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_n \\ y_n \end{bmatrix} - \frac{1}{x_n e^{x_n} + y_n e^{y_n}} \begin{bmatrix} e^{y_n} & x_n \\ e^{x_n} & -y_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_n y_n - 1 \\ e^{x_n} - e^{y_n} + 1 \end{bmatrix}. \quad (5.33)$$

Za nultu aproksimaciju uzima se $x_0 = 1$ i $y_0 = 1$; $f(1,1) = 0$, $g(1,1) = 1$. Prva iteracija daje

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \frac{1}{1e^1 + 1e^1} \begin{bmatrix} e^1 & 1 \\ e^1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \frac{1}{2e} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,8161 \\ 1,1839 \end{bmatrix}. \quad (5.34)$$

Nakon druge iteracije dobiva se

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0,8161 \\ 1,1839 \end{bmatrix} - \frac{1}{0,8161e^{0,8161} + 1,1839e^{1,1839}} \begin{bmatrix} e^{1,1839} & 0,8161 \\ e^{0,8161} & -1,1839 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,0338 \\ -0,0543 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0,8362 \\ 1,1962 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Nakon četvrte iteracije dolazi se do rezultata koji je “točan” na 4 decimale.

$$\begin{bmatrix} x_3 \\ y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,8360 \\ 1,1961 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} x_4 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,8360 \\ 1,1961 \end{bmatrix}. \quad (5.36)$$

Provjerom rezultata dobiva se $xy = 0,99994$, $e^x - e^y + 1 = -0,00007$. Za bolji rezultat potrebno je nastaviti iteracijski postupak.

Odabiranje područja oko točnog rješenja (x^* , y^*) na kojem će Newton-Raphsonova metoda konvergirati, tj. nulte aproksimacije, nije jednostavno kao u slučaju jednadžbe s jednom nepoznanicom.

Vrijedi:

- ako je (x_0, y_0) blizu rješenja (x^* , y^*),
- ako sve parcijalne druge derivacije funkcija f i g postoje oko (x_0, y_0) i ako su tamo neprekinute (to je u pravilu uvijek slučaj) te
- ako je matrica $J(x, y)$ invertibilna oko (x^*, y^*) tj. ako postoji $J^{-1}(x, y)$ onda Newton-Raphsonova metoda konvergira prema (x^*, y^*) uz izabranu (x_0, y_0) kao nultu aproksimaciju.

Kod Newton-Raphsonove metode treba utvrditi kad treba završiti s računanjem, tj. koja se točnost konačnog rezultata želi. Primjer kriterija jest $[(x_n - x_{n+1})^2 + (y_n - y_{n+1})^2]^{0,5} < \varepsilon$, gdje je za ε izabran, u skladu s zahtjevima proračuna, po volji malen broj.

U inženjerskoj praksi sustavi se linearnih jednadžbi često pojavljuju u problemima optimizacije. Ta se pitanja rješavaju i izravnim metodama. Na primjer, Levenberg-Marquardtova

metoda je pogodna za određivanje minimuma funkcije koja ima oblik sume kvadrata nelinearnih funkcija. Za stohastičke probleme pogodna je *Nelder-Meadova metoda*.

5.3. Kubni splajn

Neka je zadano $N + 1$ točka u ravnini, $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)$; $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$. Metodom kubnog splajna određuje se neprekinuta funkcija f definirana na intervalu $[a, b]$ čiji graf prolazi tim točkama, tj. za koju je $f(x_i) = y_i$, $i = 0, 1, \dots, N$, koja ima neprekinutu prvu i drugu derivaciju i koja je na svakom intervalu $[x_i, x_{i+1}]$, $i = 0, 1, \dots, N - 1$ polinom trećeg stupnja.

Za interval $[x_i, x_{i+1}]$ tj. za $x \in [x_i, x_{i+1}]$ $f(x)$ se računa prema formuli

$$f(x) = y_i + a_i(x - x_i) + b_i(x - x_i)^2 + c_i(x - x_i)^3, \quad (5.37)$$

gdje su

$$a_i = \frac{y_{i+1} - y_i}{h_i} - \frac{h_i}{6}(2M_i + M_{i+1}), \quad b_i = \frac{M_i}{2}, \quad c_i = \frac{M_{i+1} - M_i}{6h_i}. \quad (5.38)$$

Pri tom je $h_i = x_{i+1} - x_i$, $i = 0, 1, \dots, N-1$.

Brojevi M_i , $i = 0, 1, \dots, N$, imaju značenje $f''(x_i)$ i dobiju se iz sustava $N - 1$ jednadžbe:

$$\alpha_i M_{i-1} + 2M_i + \beta_i M_{i+1} = d_i, \quad i = 1, 2, \dots, N-1, \quad (5.39)$$

gdje su:

$$\alpha_i = \frac{h_{i-1}}{h_i + h_{i-1}}, \quad \beta_i = 1 - \alpha_i, \quad d_i = \frac{6}{h_i + h_{i-1}} \left[\frac{y_{i+1} - y_i}{h_i} - \frac{y_i - y_{i-1}}{h_{i-1}} \right],$$

Dodaju se dvije jednadžbe. To su najčešće

$$2M_0 + M_1 = d_0 = \frac{6}{h_0} \left[\frac{y_1 - y_0}{h_0} - A \right], \quad (5.40)$$

$$M_{N-1} + 2M_N = d_N = \frac{6}{h_{N-1}} \left[B - \frac{y_N - y_{N-1}}{h_{N-1}} \right]. \quad (5.41)$$

Te jednadžbe odgovaraju rubnim uvjetima $f'(a) = A$ i $f'(b) = B$.

Tako je dobiven sustav od $N + 1$ linearne jednadžbe s $N + 1$ -om nepoznicom. Iz tog se sustava nepoznanice M_0, M_1, \dots, M_N mogu odrediti jednoznačno.

Vrijednosti funkcije f lakše se mogu izračunati uvođenjem nepoznanice t na sljedeći način:

$$t = \frac{x - x_i}{h_i}, \quad (5.42)$$

$x = h_i t + x_i$; $0 \leq t \leq 1$.

$$f(x) = F(t) = (1-t)y_i + t y_{i+1} - \frac{h_i^2}{6} t(1-t) [(2-t)M_i + (1+t)M_{i+1}]. \quad (5.43)$$

Rubni se uvjeti mogu odabrati i na neki drugi način. Tako se u slučaju $f'(a) = C$, $f'(b) = D$ dobiva:

$$M_0 = C, \quad M_N = D. \quad (5.44)$$

Matrični zapis sustava za M_0, \dots, M_N za rubne uvjete (5.40) i (5.41) jest:

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_1 & 2 & \beta_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 2 & \beta_2 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & & & & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \alpha_{N-1} & 2 & \beta_{N-1} & M_{N-1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 2 & M_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_0 \\ M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_{N-1} \\ M_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{N-1} \\ d_N \end{bmatrix}. \quad (5.45)$$

Ako se umjesto (5.40) i (5.41) kao rubni uvjeti izaberu (5.44), tada je prvi redak matrice $1 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0$ i $d_0 = C$, a zadnji $0 \ 0 \ \dots \ 0 \ 1$ i $d_N = D$.

Formule postaju jednostavnije ako je podjela intervala $[a, b]$ *ekvidistantna*:

$$h = \frac{b-a}{N}, \quad (5.46)$$

$$d_i = \frac{3}{h^2} [y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}], \quad i = 1, \dots, N-1. \quad (5.47)$$

Uvjeti (5.40) i (5.41), tj. uvjeti $f'(a) = A$ i $f'(b) = B$, mogu se preformulirati tako da je

$$d_0 = \frac{3}{h^2} [-y_0 + y_1 - hA] \quad (5.48)$$

$$d_N = \frac{3}{h^2} [y_{N-1} - y_N + hB] \quad (5.49)$$

$$\alpha_i = \beta_i = \frac{1}{2}, \quad (5.50)$$

Tada je matrica sustava uz rubne uvjete (5.40) i (5.41)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1/2 & 2 & 1/2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1/2 & 2 & 1/2 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.51)$$

Uz uvjete (5.45) prvi je redak matrice opet $1 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0$ i $d_0 = C$, a posljednji $0 \ 0 \ \dots \ 0 \ 1$ i $d_N = D$.

Primjer 4.

Točkama $(0,1)$, $(1,2)$, $(2,1)$ treba provući kubni splajn tako da bude $f'(0)=1$ i $f'(2)=-1$.

Tu je $h = 1$, $d_0 = d_2 = 0$, $d_1 = -6$.

Matrica sustava jest
$$\begin{bmatrix} 1 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1 \end{bmatrix}.$$

Dobiva se $M_0 = M_2 = 2$, $M_1 = -4$.

Zato je: za $0 \leq x \leq 1$;

$$f(x) = F(t) = -t^3 + t^2 + t + 1 = -x^3 + x^2 + x + 1,$$

jer je tu $t = x$,

$$\text{Za } 1 \leq x \leq 2; \quad f(x) = F(t) = -t + 2 + t(t-1)^2 = x^3 - 5x^2 + 7x - 1$$

jer je tu $t = x - 1$.

Vidi se da f ima tražena svojstva, tj. da vrijedi:

$f(0) = 1$, $f(1) = 2$, $f(2) = 1$, $f'(0) = 1$, $f'(2) = -1$, zatim da je $f'(1) = 0$, $f''(1) = -4$ (bez obzira koja se formula za f primijenila).

5.4. Pogreške pri računanju

Apsolutna, relativna i granična pogreška

Neka je A točna vrijednost neke veličine i neka je a njena približna vrijednost. Tada je pogreška

$$\Delta a = A - a \quad (5.52)$$

Apsolutna pogreška iznosi

$$|\Delta a| = |A - a|. \quad (5.53)$$

Granična apsolutna pogreška ε_{gr} definirana je odnosom $|\Delta a| = |A - a| \leq \varepsilon_{\text{gr}}$. To se može zapisati i u obliku

$$a - \varepsilon_{\text{gr}} \leq A \leq a + \varepsilon_{\text{gr}}. \quad (5.54)$$

Iznosi točne vrijednosti A , pogreške Δa i granične pogreške ε u pravilu su nepoznate. Približne su vrijednosti poznate.

Relativna pogreška je definirana s

$$\delta = \frac{|\Delta a|}{|A|} \approx \frac{|\Delta a|}{|a|}. \quad (5.55)$$

Pretpostavljeno je da je $a \approx A$ i da je Δa malo u odnosu prema a .

Grafična relativna pogreška jest

$$\delta_{\text{gr}} = \frac{\varepsilon_{\text{gr}}}{|A|} \approx \frac{\varepsilon_{\text{gr}}}{|a|}; \quad \delta_{\text{gr}} \approx \frac{\varepsilon_{\text{gr}}}{|a|}. \quad (5.56)$$

Pogreška funkcije jedne varijable

Neka je f funkcija jedne varijable. Razvojem u Taylorov red dobiva se

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x + \frac{f''(x)}{2}(\Delta x)^2 + \dots \quad (5.57)$$

Tada se linearna aproksimacija dobiva zanemarivanjem članova reda jednakog ili većeg od 2.

$$f(x + \Delta x) \approx f(x) + f'(x)\Delta x, \quad (5.58)$$

i dalje

$$f(x + \Delta x) - f(x) \approx f'(x)\Delta x. \quad (5.59)$$

Ako je Δx odstupanje od točne vrijednosti – pogreška – tada je *pogreška funkcije*

$$\Delta y = f(x + \Delta x) - f(x) \approx f'(x)\Delta x, \quad (5.60)$$

a njena apsolutna vrijednost

$$|\Delta y| \approx |f'(x)| |\Delta x|. \quad (5.61)$$

Nakon dijeljenja s $|y|$ odnosno $|f(x)|$ dobiva se, prema (5.55), za relativnu pogrešku funkcije

$$\delta_y = \frac{|\Delta y|}{|y|} \approx \left| \frac{f'(x)}{f(x)} \right| |\Delta x| \approx \left| \frac{d}{dx} [\ln f(x)] \right| |\Delta x|. \quad (5.62)$$

jer je $f'(x)/f(x) = d[\ln f(x)]/dx$.

Primjer 5.

Ako je $f(x) = x^n$ onda je $df(x)/dx = nx^{n-1}$ i $d \ln f(x)/dx = d(\ln x)/dx = n[d(\ln x)/dx] = n/x$, pa je $\delta_y \approx (n/x)|\Delta x|$. Također je $\Delta y \approx nx^{n-1}|\Delta x|$.

Pogreška funkcije više varijabla

Neka je $y = f(x_1, \dots, x_N)$ funkcija N nezavisnih varijabla. Tada je $y = f(x_1 + \Delta x_1, \dots, x_N + \Delta x_N) - f(x_1, \dots, x_N)$. Slično kao kod funkcije jedne varijable vrijedi

$$\Delta y \approx \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_N} \Delta x_N. \quad (5.63)$$

Zato je granična apsolutna pogreška vrijednosti funkcije

$$\varepsilon_{\text{gr}} \approx \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| |\Delta x_1| + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_N} \right| |\Delta x_N|. \quad (5.64)$$

Također je

$$\delta_{\text{gr}} \approx \left| \frac{\partial \ln f}{\partial x_1} \right| |\Delta x_1| + \dots + \left| \frac{\partial \ln f}{\partial x_N} \right| |\Delta x_N|. \quad (5.65)$$

Primjer 6,

Neka je $f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 + x_2 + \dots + x_N$. Tada je $\partial f / \partial x_i = 1$, pa slijedi

$$\begin{aligned} \Delta y &= \Delta x_1 + \dots + \Delta x_N, \\ \varepsilon_{\text{gr}} &= |\Delta x_1| + \dots + |\Delta x_N|, \\ \delta_{\text{gr}} &= \frac{|\Delta x_1| + \dots + |\Delta x_N|}{|x|}, \end{aligned}$$

gdje je $x = x_1 + x_2 + \dots + x_N$.

Primjer 7.

Neka je $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 x_2 \dots x_N$; $x_i > 0$ ($\forall i$).

Tada je $\ln f(x_1, \dots, x_N) = \ln x_1 + \dots + \ln x_N$, pa slijedi:

$$\delta_{\text{gr}} \approx \frac{|\Delta x_1|}{x_1} + \dots + \frac{|\Delta x_N|}{x_N} = \delta_{1,\text{gr}} + \dots + \delta_{N,\text{gr}}.$$

Kako je $\delta_{\text{gr}} \approx \varepsilon_{\text{gr}}/y$, dobiva se

$$\varepsilon_{\text{gr}} \approx x_1 \cdot \dots \cdot x_N \left(\frac{|\Delta x_1|}{x_1} + \dots + \frac{|\Delta x_N|}{x_N} \right).$$

5.5. Pogreške pri mjerenju

Krajnji rezultat provedbe mjerenja obično je niz od jednog ili više numeričkih podataka. Rezultati mjerenja obrađuju se različitim numeričkim postupcima koji mogu obuhvaćati izračunavanje srednjih vrijednosti i procjenu pogrešaka, prilagodbu parametara jednadžbi modela i sl. Procjena pogrešaka mjerenja zahtijeva poznavanje točnosti i preciznosti mjernih instrumenata, analizu eksperimentalnih metoda i tehnika, određivanje stupnja unutarnje usuglašenosti

eksperimentalnih podataka i proučavanje utjecaja pogrešaka eksperimentalnih mjerenja na krajnji rezultat.

Sistematske i slučajne pogreške

Pogreške mjerenih vrijednosti mogu biti, prema uzrocima nastajanja, sistematske i slučajne.

Sistematske pogreške su: pogreške instrumenta ili tehnike mjerenja, pogreške povezane sa stanjem vanjske okoline u kojoj se mjeri, pogreške uvjetovane individualnim svojstvima eksperimentatora, pogreške uvjetovane netočnošću baždarnih konstanti i sl. Ako je izvor sistematske pogreške poznat, može se uzeti u obzir njezin utjecaj na mjerenu veličinu, a u nizu slučajeva može se sistematsku pogrešku posve ili djelomično otkloniti.

Slučajne pogreške obično su povezane s čimbenicima koji se vrlo malo mijenjaju u toku pokusa, npr. titranje krakova analitičke vage, promjena osvijetljenosti radnog mjesta, promjena stanja osjetila mjeritelja i sl. Skup djelovanja više takvih čimbenika uzrokuje različite rezultate kod ponavljanja istog mjerenja.

Teorija slučajnih pogrešaka zasniva se na pretpostavci o slučajnosti, te nizu principa i postulata. Postulat o slučajnosti zasniva se na pretpostavci da bez obzira na oscilacije pojedinih opažanja, u nizu uzastopnih mjerenja postoji određena zakonitost. Postulat o aritmetičkoj sredini zasniva se na pretpostavci da je aritmetička sredina niza mjerenja očekivana vrijednost mjerene veličine. Također je postulirano da vjerojatnost pojedine slučajne pogreške ovisi samo o njezinoj veličini.

Obzirom na utjecaj slučajnih i sistematskih pogrešaka na rezultat, razlikuju se pojam preciznosti i točnosti eksperimentalnog rezultata.

Preciznost eksperimentalnog rezultata odnosi se na reproducibilnost rezultata kod ponovljenog mjerenja istim instrumentom i izraz je neodređenosti izazvane slučajnim pogreškama.

Točnost eksperimentalnog rezultata izraz je ukupne neodređenosti nastale zbog slučajnih i sistematskih pogrešaka. Pojmovi točnost i preciznost primjenjuju se i na same instrumente i eksperimentalne tehnike kako bi se okarakterizirali numerički rezultati koji se njima mogu postići.

Razdioba slučajnih pogrešaka

Neka se mjeri veličina kojoj je stvarna vrijednost x_0 . Budući da pri mjerenju dolazi do slučajnih pogrešaka, rezultat mjerenja jest *slučajna veličina* X .

Neka su, na osnovi N nezavisnih mjerenja, dobiveni rezultati x_1, x_2, \dots, x_N .

Matematičko očekivanje slučajne veličine X jest x_0 , procjenjuje se *aritmetičkom sredinom*

$$x_{\text{sr}} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N}. \quad (5.66)$$

Varijanca slučajne veličine, kao pokazatelj rasipanja rezultata mjerenja oko aritmetičke sredine procjenjuje se prema izrazu

$$s^2 = \frac{(x_1 - x_{\text{sr}})^2 + (x_2 - x_{\text{sr}})^2 + \dots + (x_N - x_{\text{sr}})^2}{N - 1}. \quad (5.67)$$

Procjena x_{sr} je slučajna varijabla s očekivanjem x_o . Za dovoljno velike N ($N > 30$), ona je, prema *centralnom graničnom teoremu*, približno distribuirana prema *normalnoj razdiobi* s očekivanjem x_o i varijancom s^2/N . Izraz s/\sqrt{N} naziva se *standardna pogreška*.

Postavlja se pitanje određivanja *intervala pouzdanosti* (intervala u kojem se s određenom vjerojatnošću nalazi točna vrijednost x_o). Ukoliko je broj mjerenja dovoljno velik ($N > 30$) tada je slučajna varijabla $(x_o - x_{sr})/(s/\sqrt{N})$ raspodijeljena prema zakonu normalne razdiobe. Zato je:

– s vjerojatnošću bar 0,6727

$$x_{sr} - \frac{s}{\sqrt{N}} < x_o < x_{sr} + \frac{s}{\sqrt{N}}, \quad (5.68)$$

– s vjerojatnošću bar 0,9544

$$x_{sr} - 2 \frac{s}{\sqrt{N}} < x_o < x_{sr} + 2 \frac{s}{\sqrt{N}}, \quad (5.69)$$

– s vjerojatnošću bar 0,9973

$$x_{sr} - 3 \frac{s}{\sqrt{N}} < x_o < x_{sr} + 3 \frac{s}{\sqrt{N}}. \quad (5.70)$$

To je tzv. *pravilo 3 σ* (tri sigma).

Obično se traži 95% sigurnost intervala. Tada se obično piše

$$x = x_{sr} \pm 2 \frac{s}{\sqrt{N}}. \quad (5.71)$$

Općenito je za bilo koji $N \geq 2$ s vjerojatnošću $1 - 2p$

$$x_{sr} - t_p(k) \frac{s}{\sqrt{N}} < x_o < x_{sr} + t_p(k) \frac{s}{\sqrt{N}}, \quad (5.72)$$

Broj $t_p(k)$ dobiva se iz relacije $P(|T| \geq t_p(k)) = 2p$, gdje je P vjerojatnost, a T Studentova razdioba s $k = N - 1$ stupnjeva slobode. Naime, općenito je $(x_o - x_{sr})/(s/\sqrt{N})$ distribuirana prema zakonu Studentove razdiobe s $k = N - 1$ stupnjeva slobode. Studentova se razdioba za $k > 30$ praktički podudara s normalnom. U slučaju 95% sigurnosti je $1 - 2p = 0,95$, tj. $p = 0,025$. Iz tablice 5.1. se vidi kako se rezultati $t_{0,025}(k)$ spuštaju prema 2 kad se k povećava.

Tablica 5.1.

k	1	2	...	30
$t_{0,025}(k)$	12,706	4,303	...	2,045

Primjer 8.

Mjerenjem neke veličine dobiveno je $x_{sr} = 13,745$ uz varijancu $s^2 = 1,440$. Odrediti interval unutar kojeg se s vjerojatnošću 0,95 nalazi izmjerena veličina; neka je broj mjerenja a) $N = 64$ i b) $N = 9$

$$a) 13,745 - 2 \frac{1,200}{8} < x < 13,745 + 2 \frac{1,200}{8}$$

tj. $13,445 < x < 14,045$.

To se piše kao $x = 13,745 \pm 0,300$

b) U ovom je slučaju $k = N - 1 = 8$, $1 - 2p = 0,95$, $p = 0,025$, $t_{0,025}(8) = 2,306$, pa slijedi

$$13,745 - 2,306 \frac{1,200}{3} < x < 13,745 + 2,306 \frac{1,200}{3}.$$

To se piše i kao $x = 13,745 \pm 0,922$.

Vidi se da je interval pouzdanosti bitno povećan iako su vrijednosti x_{sr} i s^2 jednake.

Gornje se razmatranje zasniva na pretpostavci da je slučajna pogreška pri mjerenju normalno distribuirana. Da bi se slučajna pogreška opisala uvodi se pojam funkcije gustoće vjerojatnosti $P(\varepsilon)$ slučajne pogreške. Smisao je: vjerojatnost da je pogreška u intervalu $[\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon]$ približno je jednaka $P(\varepsilon)\Delta\varepsilon$.

Preciznije: vjerojatnost da je pogreška u $[\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon]$ jednaka je površini ispod grafa funkcije P od ε do $\varepsilon + \Delta\varepsilon$.

Funkcija P je normirana tako da vrijedi

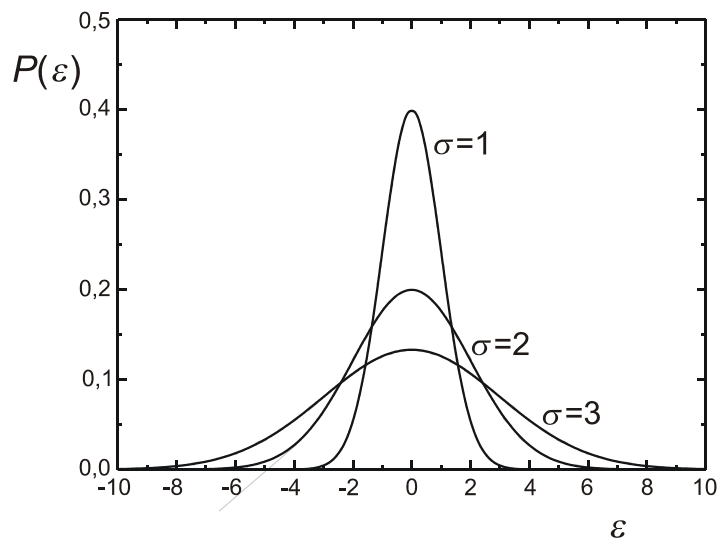
$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad (5.73)$$

odnosno, vjerojatnost pojavljivanja pogreške ε bilo kojeg iznosa, od $-\infty$ do ∞ , iznosi 1. Često se može pretpostaviti da funkcija vjerojatnosti ima oblik tzv. normalne razdiobe (slika 5.1.):

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\varepsilon^2/2\sigma^2}. \quad (5.74)$$

Parametar σ je standardna pogreška ili standardno odstupanje. Vjerojatnost da se pogreška mjerenja nalazi u intervalu $\pm\sigma$ iznosi 68 %, u intervalu $\pm 2\sigma$ iznosi 95 %, a u intervalu $\pm 3\sigma$ iznosi 99,7 %. To se zasniva na činjenici da je slučajna pogreška normalno distribuirana s očekivanjem 0 i standardnom devijacijom σ . Nadalje, za X iz prethodnog razmatranja vrijedi: X je normalno distribuirana s nepoznatim očekivanjem x i standardnom devijacijom σ koja je također nepoznata.

Srednja vrijednost x_{sr} nekoliko nezavisnih mjerenja ima veću preciznost nego pojedinačno mjerenje. Standardno odstupanje srednje vrijednosti iznosi $\sigma_{sr} = \sigma/\sqrt{N}$, a procjenjuje sa s/\sqrt{N} .



5.1. Funkcija gustoće vjerojatnosti normalne raspodjele za različite iznose standardne devijacije

Ako se označi $\delta_i = x_i - x$, onda je

$$\frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N \delta_i^2}. \quad (5.75)$$

Iskazivanje rezultata mjerenja

Pri iskazivanju rezultata mjerenja postupa se na sljedeći način:

- ispisuju se sve točne – sigurne – znamenke i jedna nesigurna,
- moguća odstupanja odgovaraju standardnim devijacijama aritmetičke sredine σ_{sr} .

Tako je $x = \langle x_{sr} - 2\sigma_{sr}, x_{sr} + 2\sigma_{sr} \rangle$ interval u kojem se s vjerojatnošću 0,95 nalazi mjerena fizička veličina x .

To se piše kao $x = x_{sr} \pm 2\sigma_{sr}$.

Budući da je σ_{sr} u pravilu nepoznat piše se

$$x = x_{sr} \pm 2 \frac{s}{\sqrt{N}}. \quad (5.76)$$

To vrijedi ako je broj mjerenja velika ($N > 30$). Za manji broj mjerenja faktor 2 zamjenjuje se s $t_{0,025}(k)$, gdje je $k = N - 1$

5.6. Literatura

Press, W. H. et al., Numerical Recipes in Pascal, Cambridge University Press, Cambridge, 1989, p. 286.

Spiridonov, V. P. i A. A. Lopatkin, Matematička obrada fizikalnokemijskih podataka, Školska knjiga, Zagreb, 1974, p. 16.

6. PROGRAMI ZA RAČUNALO

6.1. Uvod

Programi u ovom materijalu pisani su u Mathematici®.

Mathematica je programski sustav koji istraživačima i praktičarima omogućava djelotvorno rješavanje matematičkih pitanja. Mathematica omogućava kvantitativnu analizu, simboličko računanje te grafički prikaz podataka i funkcija.

Osnovne matematičke procedure, potrebne pri obradi rezultata mjerenja u okviru programa predmeta Termodinamika realnih sustava, kao što su npr. one za rješavanje algebarskih jednažbi ili traženje minimuma sustava jednažbi ugrađene su u Mathematicu; ali ne kao „crne kutije“ već uz otvorene mogućnosti za prilagođavanje, zavisno od pitanja koje se rješava.

6.2. Programi

PMV 1_num-graf

Numeričko-grafička metoda. Izračunavanje parcijalnih molarnih volumena. Sustav: metanol-voda.

PMV 2_Redlich-Kister

Izračunavanje parcijalnih molarnih volumena. Sustav: metanol-voda. Redlich-Kisterov model.

VLE 1_Van Laar_Wilson

Izračunavanje parametara Van Laarova, Wilsonova i NRTL modela. Sustav etanol-benzen.

VLE 2_testkonz_Van Laar_Wilson_NRTL

VL Izračunavanje parametara Van Laarova i Wilsonova modela. Sustav: aceton-benzen. Test konzistentnosti.

LLE 1_vezlin_NRTL

Ravnoteža kapljevine – kapljevine. Prikaz veznih linija. Model NRTL. Sustav: voda-octena kiselina-kloroform.

LLE 2_ NRTL_ Nelder-Mead

Ravnoteža kapljevina – kapljevina. Izračunavanje parametara NRTL modela. Sustav: kloroform-voda-octena kiselina. Nelder-Meadova metoda (ugrađena procedura); grafički prikaz.

LLE 3_ NRTL_ Nelder-Mead_ Levenberg-Marquardt

Ravnoteža kapljevina – kapljevina. Izračunavanje parametara NRTL-modela. Sustav: voda-octena kiselina-kloroform. Prikaz rezultata mjerenja; Levenberg-Marquardtova metoda (ugrađena procedura) i Nelder-Meadova metoda (program).