

Ravnoteža kapljevina-krutina u smjesama dugolančanih alkohola i dugolančanih alkana

Tomljenović, Emanuel

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:324328>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Emanuel Tomljenović

RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KRUTINA U SMJESAMA DUGOLANČANIH
ALKOHOLA I DUGOLANČANIH ALKANA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Marko Rogošić, red. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Marko Rogošić
Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek
Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2019.

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. UVJETI FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA | 2 |
| 2.2. JEDNADŽBA FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA | 3 |
| 2.3. FAZNI DIJAGRAMI U DVOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA | 9 |
| 2.4. MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI | 13 |
| 2.4.1. REDLICH-KISTEROV MODEL | 13 |
| 2.4.2. WILSONOV MODEL | 13 |
| 2.4.3. MODEL NRTL | 14 |
| 2.4.4. MODEL NRTL-MK | 14 |
| 2.4.5. MODEL UNIQUAC | 17 |
| 2.4.6. MODEL UNIFAC | 18 |
| 3. LITERATURNI PODATCI O RAVNOTEŽI KAPLJEVINA-KRUTINA | 21 |
| 3.1. PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA | 21 |
| 3.2. RAVNOTEŽNI SASTAVI | 23 |
| 3.3. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA | 24 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 27 |
| 4.1. USPOREDBA SUSTAVA | 27 |
| 4.2. OPIS RAVNOTEŽE MODELIMA KOEFICIJENATA AKTIVNOSTI | 28 |
| 5. ZAKLJUČAK | 38 |
| 6. LITERATURA | 39 |
| 7. POPIS SIMBOLA | 40 |
| 8. PRILOG | 43 |

SAŽETAK

U ovom radu su na nekoliko primjera opisani načini modeliranja fazne ravnoteže kapljevina-krutina u sustavima s dugolančanim organskim molekulama. Podatci za temperaturu taljenja kao funkciju sastava preuzeti su iz literature i na temelju tih podataka modelirani su fazni dijagrami u sustavima koji uz *n*-oktanol kao prvu komponentu sadrže još i ravnolančani alkan: *n*-oktan (2), *n*-dekan, *n*-undekan, *n*-dodekan, *n*-tetradekan odnosno *n*-heksadekan. Za opis neidealnosti kapljevite faze testirani su sljedeći modeli koeficijenta aktivnosti: troparametarski i četveroparametarski Redlich-Kisterov model, Wilsonov model, model NRTL, model NRTL-MK, model UNIQUAC i model UNIFAC. Kao rezultat modeliranja dobivene su ravnotežne krivulje taljenja koji nastoje što bolje opisati eksperimentalne podatke o ovisnosti tališta o sastavu otopine. Iz rezultata je vidljivo da Redlich-Kisterov model (troparametarski i četveroparametarski) te model NRTL-MK bolje opisuju sve sustave, a Wilsonov model, model NRTL, model UNIQUAC i model UNIFAC nešto lošije zadovoljavaju podudarnost krivulja modela i eksperimentalnih točaka.

KLJUČNE RIJEČI

ravnoteža kapljevina-krutina; Redlich-Kisterov model, Wilsonov model, NRTL, NRTL-MK, UNIQUAC, UNIFAC, dugolančani alkani, *n*-oktanol

Solid-liquid equilibria in mixtures of long-chain alkanes and long-chain alcohols

ABSTRACT

This paper describes, in several examples, procedures for modeling liquid-solid phase equilibria in systems with long-chain organic molecules. Experimental data for melting point as a function of system composition were taken from literature and on the basis of that data phase diagrams were modeled for systems containing *n*-octanol as the first component and long-chain *n*-alkanes: *n*-octane, *n*-decane, *n*-undecane, *n*-dodecane, *n*-tetradecane or *n*-hexadecane as the second component. In order to describe unideal behavior of liquid phase the following activity coefficient models were tested: three-parameter and four-parameter Redlich-Kister model, Wilson model, NRTL model, NRTL-MK model, UNIQUAC model and UNIFAC model. As a result of modeling, equilibrium *liquidus* curves were obtained which tend to describe the experimental data in the best possible way. The results show that the Redlich-Kister model (three-parameter and four-parameter) and the NRTL-MK model can describe fairly all investigated systems; Wilson, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models describe the experimental data slightly worse.

KEY WORDS

solid-liquid phase equilibria, Redlich-Kister model, Wilson model, NRTL, NRTL-MK, UNIQUAC, UNIFAC, long-chain alkanes, *n*-octanol

1. UVOD

Ravnotežu kapljevina-krutina karakterizira istovremena ravnotežna prisutnost kapljevite i čvrste faze. Pri ravnoteži kapljevina-krutina u višekomponentnim sustavima, sastavi dviju ravnotežnih faza određeni su prvenstveno međudjelovanjima čestica koje može biti okarakterizirano neidealnošću. Većina podataka potrebnih za proračune takvih ravnoteža određuje se eksperimentalno jer je mogućnost opisa međudjelovanja i neidealnosti postojećim modelima ograničena. Neki od modela za određivanje takvih ravnoteža primijenjeni su u ovom radu i uspoređeni sa eksperimentalnim krivuljama. Ravnoteža kapljevina-krutina može se susresti u industriji prvenstveno u procesima kristalizacije.

Kao modelni sustavi za proučavanje ravnoteže kapljevina-krutina u ovom radu odabrani su sustavi koji sadrže n -oktanol (1) i dugolančani n -alkan (2). Dugolančani n -alkani su komponente biljnih voskova. Njihova je separacija zahtjevna i može se provesti, između ostalog, selektivnim otapanjem i kristalizacijom. U ovom radu obrađuju se ravnoteže n -oktanol (1) – n -oktan (2); n -oktanol (1) – n -dekan (2); n -oktanol (1) – n -undekan (2); n -oktanol (1) – n -dodekan (2); n -oktanol (1) – n -tetradekan (2); n -oktanol (1) – n -heksadekan (2). Sustavi tvore binarne eutektike pri atmosferskom tlaku, s tim da su „rubni“ sustavi n -oktanol (1) – n -oktan (2) i n -oktanol (1) – n -heksadekan (2) toliko asimetrični, odnosno komponente im se toliko razlikuju u atmosferskim talištima da se euteklični sastav vrlo približava čistoj komponenti nižega tališta.

Modeli koeficijenata aktivnosti su prikladne matematičke funkcije koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava sustava o temperaturi, tlaku i sastavu. Cilj uvođenja modela je poprilično jasan – eksperimentalne podatke u obliku tablica ili dijagrama treba zamijeniti skupom funkcija pogodnim za ugradnju u složene kemijsko-inženjerske proračune. Drugim riječima, modeli služe za opis ponašanja nekog sustava. U ovom slučaju, modeli bi služili za izračunavanje ravnotežnih tališta sustava pri različitim sastavima. Mogućnost pretpostavljanja ponašanja s nekim postotkom pouzdanosti proračunatih podataka donosi veliku uštedu vremena i novca jer su eksperimenti dugotrajni i skupi. Stoga se kemijsko-inženjerskim proračunima unaprijed mogu testirati neki separacijski postupci u računalu, i nakon donošenja konačnoga odabira najpovoljnijih varijanti, samo te varijante testirati u laboratoriju i poluindustrijskim postrojenjima prije uvođenja u industrijsku praksu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. UVJETI FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA¹

U stanju ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni zakoni termodinamike. Nulti zakon termodinamike daje uvjet termičke ravnoteže tj. temperature kapljevite i krute faze jednake su u stanju termodinamičke ravnoteže:

$$T^S = T^L. \quad (1)$$

Slovom L (engl. *liquid*) označava se kapljevita faza, a slovom S čvrsta faza ili krutina (engl. *solid*).

Prvi zakon termodinamike govori o bilanci energije, pretvorbama jednog oblika energije u drugi, pri čemu ukupna energija ostaje stalna. Ukupna bilanca tvari u višekomponentnom dvofaznom sustavu iskazuje se izrazom:

$$\sum_{i=1}^{n_k} n_i^F = \sum_{i=1}^{n_k} n_i^L + \sum_{i=1}^{n_k} n_i^S, \quad (2)$$

gdje je n_k brojnost komponenti, a n_i količina tvari komponente i . F je oznaka za sustav u cjelini, a dolazi od pojne smjese (engl. *feed*).

Bilanca tvari po komponentama glasi:

$$\sum_{i=1}^{n_k} n_i^F = \sum_{i=1}^{n_k} n_i^L + \sum_{i=1}^{n_k} n_i^S, \quad (3)$$

a bilančne jednadžbe za pojedine faze u ravnoteži su:

$$\sum_{i=1}^{n_k} x_i^L = 1, \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{n_k} x_i^S = 1. \quad (5)$$

Provodi li se uspostavljanje ravnoteže pri stalnom tlaku, ključna termodinamička veličina pri bilanciraju je entalpija. U slučaju adijabatske kristalizacije ili taljenja, bilanca entalpije može se prikazati na slijedeći način:

$$H^F = H^L + H^S. \quad (6)$$

S obzirom na to da su procesi kristalizacije i taljenja relativno spori, znatno su češći slučajevi izotermne kristalizacije ili taljenja, kada se toplina izmjenjuje s okolinom, pa u tom slučaju bilancu entalpije ne treba razmatrati.

II. zakon termodinamike govori o spontanosti odvijanja termodinamičkog procesa. Također, govori i o tome da će u izoliranom sustavu entropija poprimiti maksimalni iznos u stanju ravnoteže:

$$S = \max , \quad (7)$$

$$dS = 0 . \quad (8)$$

Tom je kriteriju ekvivalentan skup uvjeta:

$$T^L = T^S , \quad (9)$$

$$p^L = p^S , \quad (10)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^S . \quad (11)$$

2.2. JEDNADŽBA FAZNE RAVNOTEŽE KAPLJEVINA-KRUTINA¹

Prije samog izvođenja jednadžbe potrebno je definirati ključne pojmove kao što su fugacitivnost, parcijalna fugacitivnost te koeficijent aktivnosti.

Fugacitivnost i aktivnost su termodinamičke veličine koje omogućavaju izračunavanje termodinamičkih funkcija za realne sustave uz provedbu kompletnog termodinamičkog proračuna.

Fugacitivnost, f , je tlak koji bi imao realni plin kada bi se vladao kao idealan:

$$(dg)_T = vdp = RTd \ln f . \quad (12)$$

Fugacitivnost i -te komponente višekomponentnog sustava, parcijalna fugacitivnost, definira se analogno definiranju fugacitivnosti čiste tvari:

$$d\mu_i = RTd \ln \hat{f}_i , \quad (13)$$

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

Parcijalna fugacitivnost, parcijalni koeficijent fugacitivnosti, $\hat{\phi}_i$ i parcijalni tlak pojedine komponente povezani su jednadžbom:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i p_i . \quad (14)$$

Prikladan oblik jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina-krutina zavisi o raspoloživim eksperimentalnim podacima za promatrani sustav. Kao osnovna jednadžba primijenit će se jednakost parcijalnih

fugacitivnosti komponenata. Promjena kemijskog potencijala čvrste komponente pri taljenju, odnosno otapanju jednaka je nuli:

$$(\mu_i^L - \mu_i^S) = RT \ln \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^S} = 0, \quad (15)$$

iz čega slijedi:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S. \quad (16)$$

Uvrštavanjem definicijskih izraza za aktivnost (omjer fugacitivnosti i fugacitivnosti u standardnom stanju):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}}, \quad (17)$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^S}{f_i^{S^\circ}}, \quad (18)$$

odnosno koeficijent aktivnosti:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (19)$$

dolazi se do sljedećeg oblika jednadžbe fazne ravnoteže kapljevine-krutina:

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^{L^\circ} = x_i^S \gamma_i^S f_i^{S^\circ}. \quad (20)$$

Za primjenu jednadžbe potrebno je poznavati fugacitivnosti komponenata u standardnom stanju. Kao standardno stanje najčešće se uzima stanje čiste kapljevine odnosno krutine pri temperaturi i tlaku sustava.

Fugacitivnost čiste kapljevine, $f_i^{L^\circ}$, može se odrediti primjenom izraza:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[\int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp^\circ \right]. \quad (21)$$

Potrebni su eksperimentalni podatci za ravnotežni tlak para kapljevine komponente pri temperaturi sustava, p_i^\bullet , te molarni volumen čiste kapljevine pri temperaturi sustava v_i^L .

Kod visokih ravnotežnih tlakova, ravnotežna fugacitivnost, f_i^\bullet , računa se prema:

$$f_i^\bullet = \phi_i^\bullet p_i^\bullet, \quad (22)$$

gdje je φ_i^\bullet ravnotežni koeficijent fugacitivnosti koji se izračunava iz jednadžbe stanja za čisti fluid. Kod niskih tlakova vrijedi:

$$\varphi_i^\bullet = 1. \quad (23)$$

pa jednadžba stanja nije potrebna.

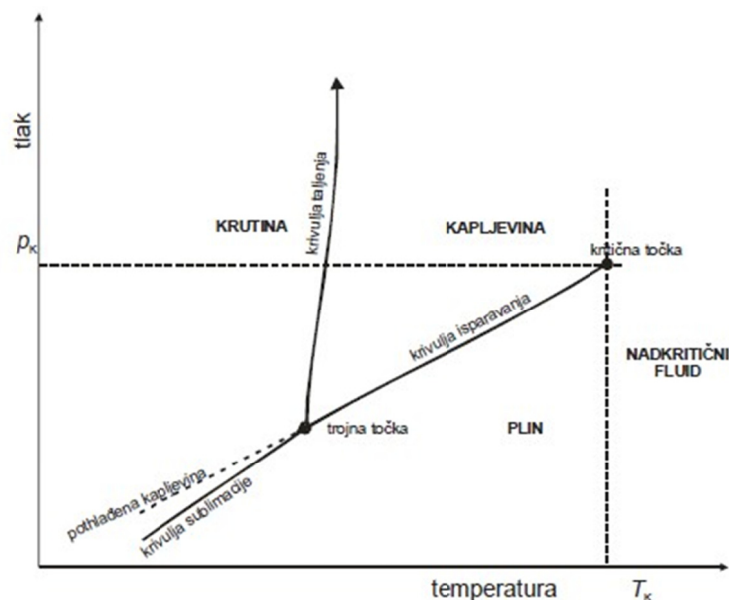
U slučaju da je temperatura sustava niža od temperature trojne točke za promatranu komponentu, standardno stanje čiste kapljevine je stanje tzv. pothlađene kapljevine (engl. *subcooled liquid*, SCL). Fugacitivnost takvoga stanja, f_i^{SCLo} , računa se prema izrazu:

$$f_i^{\text{SCLo}} = f_i^\bullet \exp \left[\int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet PF_i, \quad (24)$$

Eksponecijalni član PF naziva se Poyntingov faktor i iskazuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine s tlakom. Poyntingov se faktor pri umjerenim tlakovima sustava ne razlikuje znatno od jedinice.

$$f_i^{\text{SCLo}} = \varphi_i^\bullet p_i^\bullet (PF)_i \quad (25)$$

Kada razlika temperatura nije prevelika, može se provesti ekstrapolacija krivulje isparavanja prema nižim temperaturama (slika 1.).



Slika 1. Ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje pothlađene kapljevine.

Fugacitivnost standardne krutine, f_i^{So} , određuje se primjenom jednadžbe analogne onoj za kapljevinu:

$$f_i^{S_0} = f_i^{\bullet} \exp \left[\int_{p_i^{\bullet}}^p \frac{v_i^S}{RT} dp \right] \approx f_i^{\bullet} \exp \left[\frac{v_i^S (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right] = f_i^{\bullet} \exp(PF)_i. \quad (26)$$

Potrebni su eksperimentalni podatci za sublimacijski tlak (ravnotežni tlak para krute komponente) pri temperaturi sustava, p_i^{\bullet} , te molarni volumen čiste krutine pri temperaturi sustava, v_i^S . f_i^{\bullet} predstavlja ravnotežnu fugacitivnost, a PF je Poyntingov faktor za krutinu.

Podatci o sublimacijskom tlaku najčešće nisu dostupni u širokom temperaturnom području. Međutim, za krutinu najčešće se raspolaže s podacima o temperaturi i tlaku trojne točke. U tom slučaju, primjenjuju se jednadžbe za ovisnost fugacitivnosti o tlaku i temperaturi:

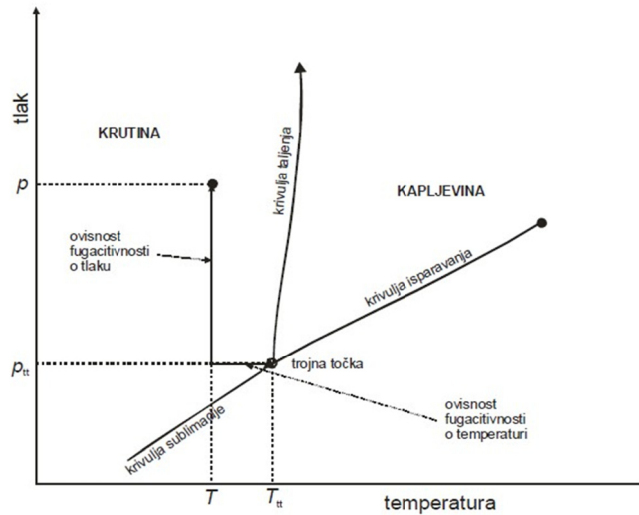
$$\ln \frac{f_i^{S_0}}{f_{tt,i}} = \int_{p_{tt,i}}^{p_i} \frac{v_i^S}{RT} dp + \int_{T_{tt,i}}^{T_i} \frac{h_i^{V,id} - h_i^S}{RT^2} dT. \quad (27)$$

$f_{tt,i}$ predstavlja fugacitivnost trojne točke, $p_{tt,i}$ tlak trojne točke, a $T_{tt,i}$ temperaturu trojne točke. Na lijevoj je strani jednadžbe logaritam omjera fugacitivnosti standardne krutine i fugacitivnosti trojne točke. Prvi član na desnoj strani daje promjenu fugacitivnosti s tlakom, a drugi promjenu fugacitivnosti s temperaturom. Za izračunavanje drugoga člana potrebna je razlika molarnih entalpija krutine i idealne pare, tj. molarna entalpija sublimacije u vakuumu:

$$h_i^{V,id} - h_i^S \approx \Delta h_i^{subl} \quad (28)$$

Molarna entalpija sublimacije poznata je obično pri razmjerno malom tlaku, obično atmosferskom, različitom od beskonačno malog tlaka, stoga se prethodni izraz piše sa znakom približne jednakosti. U slučaju malih temperaturnih razlika, molarna entalpija sublimacije u vakuumu može se smatrati konstantnom.

Na slici 2. prikazan je shematski prikaz izračunavanja fugacitivnosti standardne krutine iz fugacitivnosti trojne točke s izdvojenim doprinosima za ovisnost fugacitivnosti o temperaturi, odnosno tlaku.



Slika 2. Shematski prikaz izračunavanja fugacitivnosti

Nadalje slijedi izvod Schröderove jednadžbe topljivosti krutine u kapljevinu iz jednadžbe ravnoteže kapljevinu-krutina.

Jednadžba slična jednadžbi (27) može se postaviti i za pothlađenu kapljevinu:

$$\ln \frac{f_i^{\text{SCL}^\circ}}{f_{\text{tt},i}} = \int_{p_{\text{tt},i}}^p \frac{v_i^{\text{SCL}}}{RT} dp + \int_{T_{\text{tt},i}}^{T_i} \frac{h_i^{\text{V,id}} - h_i^{\text{SCL}}}{RT^2} dT. \quad (29)$$

Nakon stavljanja u omjer jednadžbe (27) i (29) i djelomičnog integriranja dobiva se omjer fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava kao funkcija termodinamičkih veličina mjerenih u trojnoj točki:

$$\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} - \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}), \quad (30)$$

gdje f_2^{S} predstavlja fugacitivnost krutine, $f_2^{\text{SCL}^\circ}$ fugacitivnost pothlađene kapljevine, $\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}$ entalpiju taljenja u trojnoj točki, a $\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}}$ razliku toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine u trojnoj točki, a Δv_2^{talj} se prepoznaje kao molarni volumen taljenja pri stalnoj temperaturi, koji je praktički neovisan o tlaku.

Ovisno o raspoloživim podacima i iznosima veličina moguće je, u većini slučajeva, provesti određena pojednostavljena. Ukoliko se tlak sustava malo razlikuje od tlaka trojne točke, vrijedi:

$$\frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}) \approx 0. \quad (31)$$

Također, često je moguće pisati:

$$\Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} \approx 0. \quad (32)$$

Slijedi da se omjer fugacitivnosti može pisati kao:

$$\ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right). \quad (33)$$

Jednadžba topljivosti tada je:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (34)$$

Uzimajući u obzir egzaktni izraz:

$$\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}} = \frac{\Delta s_{2,tt}^{\text{talj}}}{T_{2,tt}}, \quad (35)$$

slijedi:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta s_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(1 - \frac{T_{2,tt}}{T} \right) \right]. \quad (36)$$

Na osnovi entalpije, $\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}$, ili entropije taljenja, $\Delta s_{2,tt}^{\text{talj}}$, u trojnoj točki i temperature trojne točke moguće je procijeniti topljivost krutine.

Za mnoge krutine, temperaturu trojne točke i odgovarajuću entalpiju taljenja moguće je aproksimirati podacima o normalnom talištu (pri atmosferskom tlaku), odnosno o entalpiji taljenja pri atmosferskom tlaku. Jednadžba topljivosti tada je:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (37)$$

x_2 je molarni udio otopljene tvari, γ_2 je koeficijent aktivnosti komponente, Δh_2^{talj} je entalpija taljenja komponente pri atmosferskom tlaku, a T_2^{talj} atmosfersko talište komponente.

Kada komponente tvore idealnu otopinu, jednadžba se svodi na:

$$x_2 = \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (38)$$

što je formulacija Schröderove jednadžbe za topljivost iz 1893.

2.3. FAZNI DIJAGRAMI U DVOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA¹

Uobičajeni oblici faznog ponašanja u krutoj fazi su:

- potpuna nemješljivost (svaka komponenta kristalizira zasebno),
- djelomična mješljivost (u kristalnu formu jedne komponente može se ugraditi ograničena količina čestica druge komponente),
- potpuna mješljivost (čestice dviju komponenti potpuno se slobodno ugrađuju u kristalnu rešetku u bilo kojem omjeru).

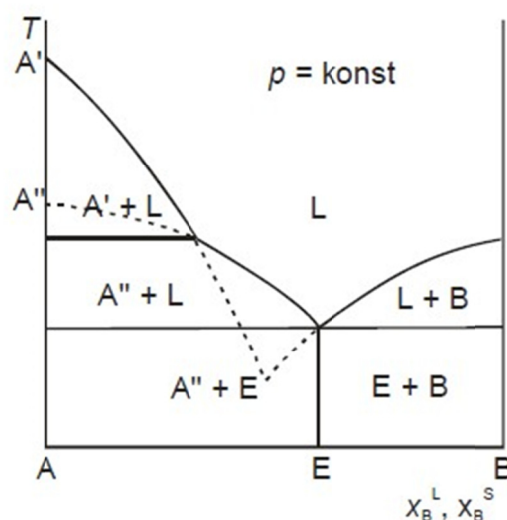
Osim navedenih, moguće su i slijedeće pojave:

- različiti kristalni oblici komponenata pri različitim temperaturama, odnosno tlakovima,
- različita sposobnost kristalne rešetke da smjesti čestice druge komponente pri različitim temperaturama, odnosno tlakovima,
- djelomična mješljivost u kapljevitoj fazi, ovisna o temperaturi i tlaku,
- pojava faznog razmješavanja u čvrstoj fazi, ovisna o temperaturi i tlaku.

U čvrstoj fazi mogu nastati i međumolekulski spojevi. Dvije čestice tvore kristalnu rešetku točno određenog sastava, koja je po svojim svojstvima potpuno različita od kristalnih rešetki komponenata.

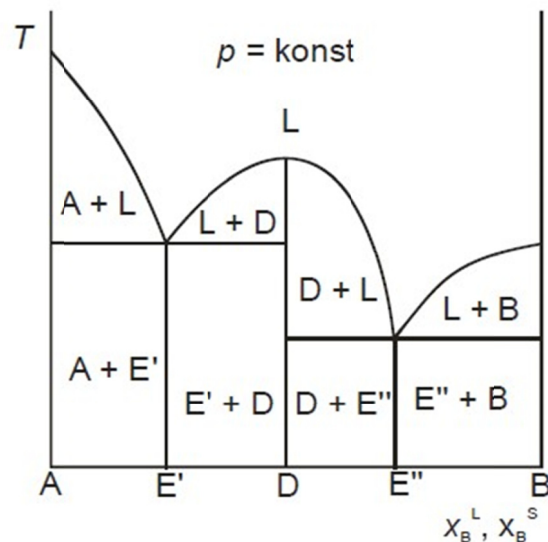
Na slikama 3 – 9 shematski su prikazani neki mogući tipovi faznih dijagrama koji se opažaju pri ravnoteži kapljevina-krutina u dvokomponentnim sustavima.

Binarni eutektik je dvofazna smjesa dviju komponenata minimalnog tališta. Na slici 3. kapljevite su komponente potpuno mješljive, a krutine potpuno nemješljive. Krutina A može postojati u dva kristalna oblika, pa će pri kristalizaciji talina bogatijih komponentom A nastajati kristalni oblik koji odgovara temperaturi kristalizacije. Oblik A' nastat će u području viših temperatura, a oblik A'' nastat će u području nižih temperatura.



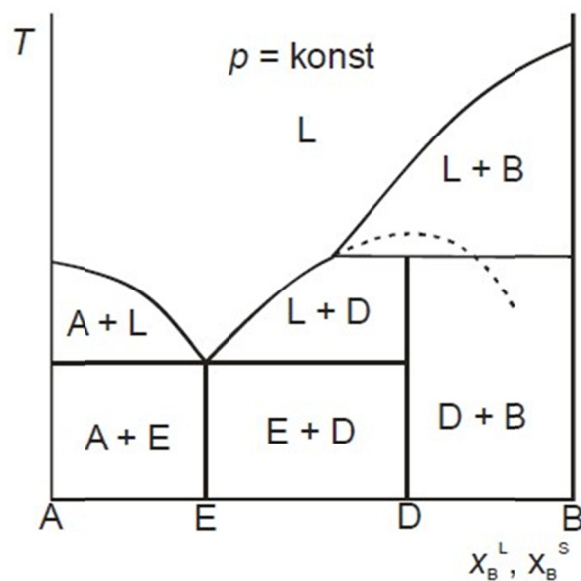
Slika 3. Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s eutektikom

Slika 4. prikazuje dijagram ravnoteže kapljevine-krutina u sustavima u kojima krutine A i B tvore zajedničku kristalnu rešetku, tj. međumolekulski spoj D. Taj je spoj sasvim nova kemijska komponenta u sustavu, pa je sustav u osnovi trokomponentan. Međumolekulski spoj je nemješljiv s komponentama A i B, te s njima tvori eutektične smjese E', odnosno E''. Stabilan je do temperature taljenja, i takvo se taljenje naziva kongruentno.



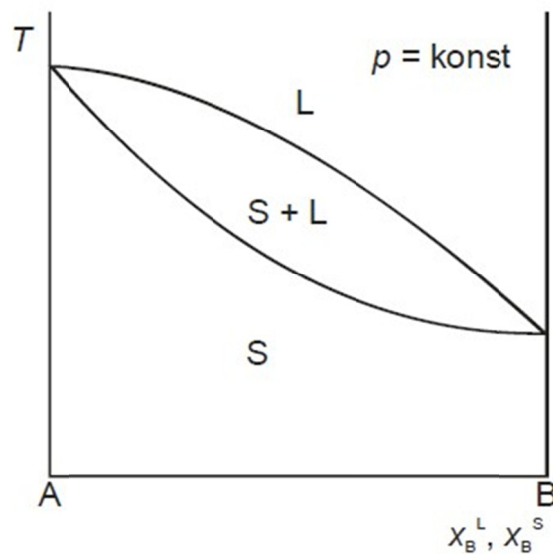
Slika 4. Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem

Na slici 5. prikazana je situacija u sustavima kada postoji nekongruentno taljenje međumolekulskog spoja (raspada se prije temperature taljenja), te reakcija peritektične transformacije što označava raspadanje međumolekulskog spoja na kapljevinu i krutinu pri zagrijavanju ili obrnutu reakciju nastajanja međumolekulskog spoja prilikom hlađenja kapljevine i krutine. Komponenta D je, u području temperatura gdje je stabilna, potpuno nemješljiva s komponentama A i B, a s komponentom A tvori eutektik E.



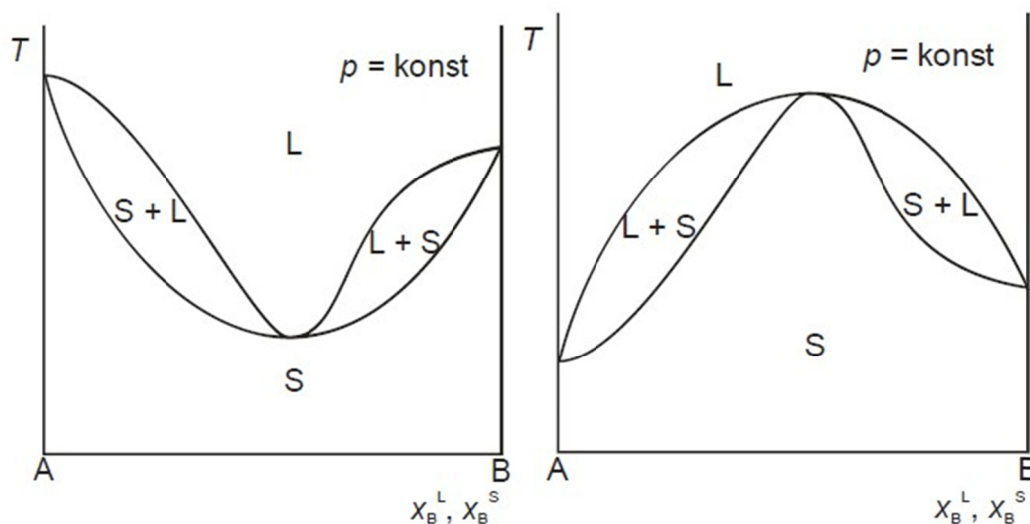
Slika 5. Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem, jednim eutektikom i jednim peritektikom.

Slika 6. prikazuje ravnotežni dijagram kapljevine-krutina za sustave u kojima je moguća ugradnja čestica komponenata A i B u jedinstvenu kristalnu rešetku.



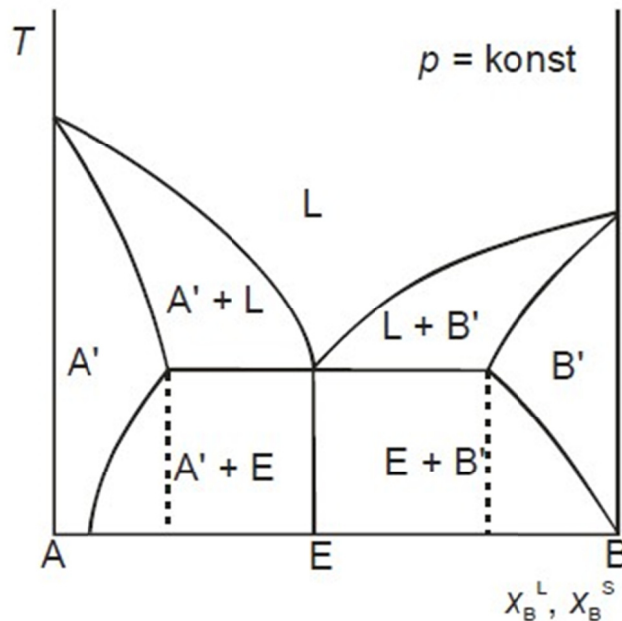
Slika 6. Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitj i krutoj fazi

Na slici 7. prikazan je ravnotežni dijagram kapljevine-krutina za sustav u kojem se čestice komponenata A i B ugrađuju u jedinstvenu kristalnu rešetku. Na lijevoj slici, entropijski doprinos promovira miješanje, odnosno ugradnju u jedinstvenu kristalnu rešetku, ali u kristal unosi određenu napetost strukture, što rezultira minimumom tališta. U slučaju krutine s maksimumom tališta, na desnoj slici, ugradnja različitih čestica u kristalnu rešetku stabilizira kristal, pa miješani kristali imaju više talište od kristala čistih komponenata.



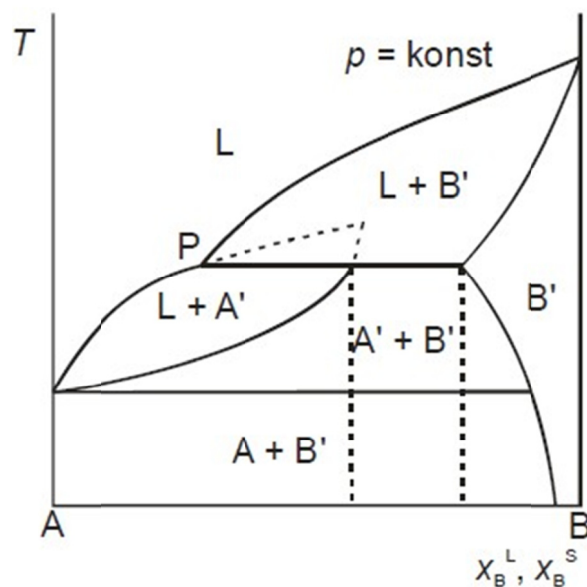
Slika 7. Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitj i krutoj fazi s minimumom i maksimumom tališta.

Na slici 8. kapljevite su komponente potpuno mješljive, a krutine djelomično, pri čemu se njihova mješljivost smanjuje sniženjem temperature. Kristali čistih komponenata mogu inkorporirati određenu, manju količinu druge komponente.



Slika 8. Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnom sustavu s eutektikom s djelomičnom mješljivošću kapljevitih i krutih komponenata

Na slici 9. kapljevite su komponente potpuno mješljive. U krutoj fazi, kristali komponente B mogu otopiti određenu količinu komponente A pri svim temperaturama; topljivost komponente B u komponenti A ograničena je na usko temperaturno područje. Peritektična transformacija opaža se pri hlađenju ravnotežne smjese krutine B' i taline L . Pri peritektičnoj temperaturi dolazi do kristalizacije nove faze u sustavu, krutine A' , koja ubrzano izlučuje komponentu B pri daljnjem snižavanju temperature.



Slika 9. Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s peritektikom s potpunom mješljivošću kapljevitih komponenata.

2.4. MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI

Modeli koeficijenta aktivnosti su matematičke funkcije koje pokušavaju što bolje opisati ovisnost termodinamičkih svojstava, ekscerne Gibbsove energije i koeficijenta aktivnosti, o tlaku, temperaturi ili sastavu. Cilj modeliranja je moći predvidjeti ponašanje sustava bez provođenja eksperimenata, što donosi veliku vremensku uštedu. Modeli su skup funkcija koji zamjenjuju eksperimentalne podatke i pogodni su za ugradnju u kemijsko-inženjerske proračune.

2.4.1. REDLICH-KISTEROV MODEL¹²

Prvi model koji će se razmatrati je Redlich-Kisterov model. Radi se o potpuno empirijskom modelu u kojem parametri nemaju fizičko značenje. Formule za izračun koeficijenta aktivnosti obiju komponenata u troparametarskoj varijanti modela su:

$$\ln \gamma_{1, \text{RK}} = x_2^2 \left[A_0 + 5A_2 + A_1(3 - 4x_2) + 4A_2x_2(-4 + 3x_2) \right], \quad (39)$$

$$\ln \gamma_{2, \text{RK}} = x_1^2 \left[A_0 + 5A_2 + A_1(-3 + 4x_1) + 4A_2x_1(-4 + 3x_1) \right]. \quad (40)$$

Parametri su A_0, A_1, A_2 . Formule za Redlich-Kisterov model u četveroparametarskoj varijanti su:

$$\ln \gamma_{1, \text{RKIV}} = x_2^2 \left(A_0 + A_1(3 - 4x_2) + (-1 + 2x_2) \left(A_2(-5 + 6x_2) + A_3(-16x_2^2 + 22x_2 - 7) \right) \right), \quad (41)$$

$$\ln \gamma_{2, \text{RKIV}} = x_1^2 \left(A_0 + A_1(-3 + 4x_1) + (-1 + 2x_1) \left(A_2(-5 + 6x_1) + A_3(16x_1^2 - 22x_1 + 7) \right) \right). \quad (42)$$

Parametri su: A_0, A_1, A_2, A_3 .

2.4.2. WILSONOV MODEL¹¹

Wilsonov model koeficijenta aktivnosti izveden je iz fizičke slike dvokomponentne kapljevine kao skupa dviju vrsta ćelija koje se sastoje od središnje molekule (komponente 1 ili 2) okružene slojem istovrsnih i drugovrsnih molekula. Formule za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln \gamma_{1, \text{W}} = -\log \left[x_1 + \Lambda_{12}x_2 \right] + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right], \quad (43)$$

$$\ln \gamma_{2, \text{W}} = \log \left[\Lambda_{21}x_1 + x_2 \right] - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right]. \quad (44)$$

Iz formula je vidljivo da je model dvoparametarski. Parametri su Λ_{12} i Λ_{21} , definirani formulama:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left(-\frac{\lambda_{12}}{RT} \right) = K_{21} \exp \left(-\frac{\lambda_{12}}{RT} \right), \quad (45)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left(-\frac{\lambda_{21}}{RT} \right) = \frac{1}{K_{21}} \exp \left(-\frac{\lambda_{21}}{RT} \right). \quad (46)$$

Parametri uključuju interakcijski dio, definiran parametrima λ_{12} i λ_{21} , te geometrijski dio, opisan omjerom molarnih volumena komponentata, v_2 i v_1 :

$$K_{21} = \frac{v_2}{v_1}. \quad (47)$$

2.4.3. MODEL NRTL¹³

Model koeficijenta aktivnosti NRTL također je izveden iz fizičke slike dvokomponentne kapljevine kao skupa dviju vrsta ćelija koje se sastoje od središnje molekule (komponente 1 ili 2) okružene slojem istovrsnih i drugovrsnih molekula. Formule za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln \gamma_{1,\text{NRTL}} = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (48)$$

$$\ln \gamma_{2,\text{NRTL}} = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (49)$$

Model NRTL je troparametarski. Parametri τ_{12} i τ_{21} interakcijske su prirode i mogu se pisati u temperaturno neovisnom obliku, odnosno parametrima A_{12} i A_{21} :

$$\tau_{12} = \frac{A_{12}}{T}, \quad (50)$$

$$\tau_{21} = \frac{A_{21}}{T}. \quad (51)$$

U formulama za koeficijente aktivnosti postoje pomoćni parametri G_{12} i G_{21} , definirani formulama:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (52)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}). \quad (53)$$

Treći parametar, α_{12} , koji se pojavljuje u izrazima 52 i 53 je takozvani parametar neslučajnosti. Njegov fizikalni smisao se uzima kao inverzna vrijednost koordinacijskoga broja rešetke ($\alpha_{12} = 1/z$). Fiksira mu se vrijednost, obično na 0,2 za nemješljive kapljevine; 0,3 za mješljive organske smjese ili 0,4 za smjese organskih kapljevine i vode.

2.4.4. MODEL NRTL-MK⁸

Pretpostavlja se da termodinamička ekscesna funkcija može biti razdvojena na dva doprinosa. Jedan doprinos potječe od asocijacije (χ^{chem}), a drugi od doprinosa od ostalih neasocijativnih interakcija.

$$X^E = X^{\text{Echem}} + X^{\text{Ephys}}. \quad (54)$$

U tom se slučaju dugolančani alkan ponaša kao inertna komponenta koja ne asocira (dimerizira, multimerizira) dok je n -oktanol sklon asocijaciji (dimerizaciji, multimerizaciji). U dvoparametarskom atermalnom Mecke-Kemptonov (MK) modelu, ravnotežna termodinamička konstanta dimerizacije (K_d) definirana je kao:

$$K_d = \exp\left(\frac{-\Delta H_d^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_d^\circ}{R}\right) = \frac{a_{A_2}}{a_{A_1}^2}. \quad (55)$$

Uz pretpostavku aditivnosti standardne entalpije ($\Delta H_{1,i}^\circ$) i entropije ($\Delta S_{1,i}^\circ$) nastajanja i -mera ($i \geq 2$) vrijedi:

$$\Delta H_{1,i}^\circ = \Delta H_d^\circ + (i-2)\Delta H^\circ, \quad (56)$$

$$\Delta S_{1,i}^\circ = \Delta S_d^\circ + (i-2)\Delta S^\circ. \quad (57)$$

Ravnotežna konstanta uzastopne multimerizacijske reakcije, K , ($A_i = A_{i-1} + A_1$; $i > 2$) neovisna je o multimerizacijskom broju (i). K se definira prema:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) = \frac{a_{A_i}}{a_{A_{i-1}}a_{A_1}}, \quad (58)$$

$$K_{1,i} = K_d K^{i-2} = \frac{a_{A_i}}{a_{A_1}^i}, \quad (59)$$

gdje su ΔH_d° i ΔS_d° entalpija i entropija dimerizacije, ΔH° i ΔS° entalpija i entropija koraka uzastopne multimerizacije, a a_{A_i} je aktivacija i -mera. a_{A_i} se definira kao:

$$a_{A_i} = \phi_{A_i} \exp\left(1 - \frac{\phi_{A_i}}{x_{A_i}}\right). \quad (60)$$

Stvarni volumni udio i -mera u normalnoj binarnoj otopini dan je izrazom:

$$\phi_{A_i} = \frac{in_{A_i}}{\left(\sum_{j=1}^{\infty} jn_{A_j} + rn_2\right)}, \quad (61)$$

gdje je n_j broj molova j -te komponente, a r je omjer molarnih volumena inertne komponente i monomera, $r = v_2/v_{A_1}$.

Uzme li se u obzir definicija srednjeg broja asocijacija:

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i n_{Ai}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_{Ai}}, \quad (62)$$

definicija prosječnog molarnog udjela asocirane komponente:

$$\langle \chi \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_{Ai}}{\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_{Ai} + n_2 \right)}, \quad (63)$$

i definicija volumnog udjela nominalno asocirane komponente:

$$\phi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i n_{Ai}}{\left(\sum_{i=1}^{\infty} i n_{Ai} + r n_2 \right)}, \quad (64)$$

volumni udio i -mera može se izraziti kao:

$$\phi_{Ai} = \frac{i x_{Ai} \phi_1}{\chi \langle \chi \rangle}, \quad (65)$$

Supstitucijom jednadžbi 65 i 60 u jednadžbe 55 i 59 dobivaju se izrazi:

$$K_d = \frac{\left(\frac{\phi_{A2}}{\phi_{A1}^2} \right)}{e}, \quad (66)$$

$$K_{1,i} = \left(\frac{\phi_{Ai}}{\phi_{A1}^i} \right) \exp(1-i) \quad (67)$$

Uzimajući u obzir jednadžbe bilance tvari

$$\phi_1 = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_{Ai}, \quad (68)$$

$$\frac{\phi_1}{\chi} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\phi_{Ai}}{i}, \quad (69)$$

i jednadžbe pod brojevima 66 i 67, dobiva se izraz za srednji stupanj asocijacije:

$$\chi = \frac{1 + \frac{K_d e \phi_{A1}}{1 - Ke \phi_{A1}}}{1 - \frac{K_d}{K} \left[\frac{1 + \log(1 - Ke \phi_{A1})}{Ke \phi_{A1}} \right]} \quad (70)$$

Volumni udio monomera, ϕ_{A1} , definiran je kao:

$$\chi = \frac{1 + \frac{K_d e \phi_{A1}}{1 - Ke \phi_{A1}}}{1 - \frac{K_d}{K} \left[\frac{1 + \log(1 - Ke \phi_{A1})}{Ke \phi_{A1}} \right]} \quad (71)$$

Za proračune je potrebna i formula za volumni udio izvornih komponenata u sustavu:

$$\phi_1 = \frac{v_1 x_1}{v_1 x_1 + v_2 x_2}, \quad (72)$$

$$\phi_2 = \frac{v_2 x_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2}. \quad (73)$$

Jednadžbe asocijativnog doprinosa koeficijentu aktivnosti glase:

$$\gamma_{1,MK} = \frac{\phi_{A1}}{x_1 \phi_{A1,0}} \exp \left[\frac{1}{\chi_0} - \phi_1 \left(\frac{1}{\chi} + \frac{x_2}{x_1} \right) \right], \quad (74)$$

$$\gamma_{2,MK} = \frac{\phi_2}{x_2} \exp \left[1 - \phi_2 \left(\frac{\chi x_2 + x_1}{\chi x_2} \right) \right]. \quad (75)$$

Dok je ukupan koeficijent aktivnosti jednak:

$$\ln \gamma_{1,NRTL MK} = \ln \gamma_{1,NRTL} + \ln \gamma_{1,MK}, \quad (76)$$

$$\ln \gamma_{2,NRTL MK} = \ln \gamma_{2,NRTL} + \ln \gamma_{2,MK}. \quad (77)$$

2.4.5. MODEL UNIQUAC¹⁴

Model UNIQUAC razvijen je na osnovi Guggenheimove kvazi-kemijske teorije otopina. U osnovi modela razabire se načelo rastavljanja doprinosa. Logaritmi koeficijenta aktivnosti suma su dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog. Kombinatorni doprinos potpuno je prediktivan.

Za proračun modela UNIQUAC potrebno je u literaturi pronaći podatke o površinskim (r) odnosno volumnim parametrima (q) za molekule komponenata koje sudjeluju u ravnoteži.

Formule za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln \gamma_{1, \text{UNIQUAC}} = \frac{z}{2} q_1 \log \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + \log \left(\frac{\theta_1}{x_1} \right) + l_1 - \frac{(l_1 x_1 + l_2 x_2) \phi_1}{x_1} +$$

$$+ q_1 \left[1 - \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \log(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \right], \quad (78)$$

$$\ln \gamma_{2, \text{UNIQUAC}} = \frac{z}{2} q_2 \log \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) + \log \left(\frac{\theta_2}{x_2} \right) + l_2 - \frac{(l_1 x_1 + l_2 x_2) \phi_2}{x_2} +$$

$$+ q_2 \left[1 - \frac{\theta_1 \tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \log(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \right]. \quad (79)$$

Dva parametra toga modela su τ_{12} i τ_{21} , parametri međudjelovanja (vrijede također jednadžbe 50 i 51). Kao pomoćna varijabla u izračunu se pojavljuje l_i .

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1), \quad (80)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1). \quad (81)$$

z predstavlja koordinacijski broj – broj najbližih susjeda u rešetki ($z \approx 10$).

Površinski udio komponenata računa se prema:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad (82)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1. \quad (83)$$

Volumni udio komponenata računa se prema:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad (84)$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1. \quad (85)$$

2.4.6. MODEL UNIFAC¹⁵

Model UNIFAC je prediktivna inačica modela UNIQUAC. Koeficijenti aktivnosti ovog modela također se sastoje od kombinatornog i rezidualnog doprinosa. Kao i kod modela UNIQUAC kombinatorni doprinos potpuno je prediktivan.

Kod toga modela nužno je definirati broj svih raznovrsnih strukturnih grupa koje se javljaju u spojevima za koje se provodi proračun. Svaka od tih grupa ima svoj doprinos površinskom, odnosno volumnom parametru komponente u smjesi.

Formule za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} = \ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} + \ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{R}}, \quad (86)$$

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} = \ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} + \ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{R}}. \quad (87)$$

Formule za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti iste su kao i kod modela UNIQUAC:

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} = \log \left[\frac{\phi_1}{x_1} \right] + \frac{z}{2} q_1 \log \left[\frac{\theta_1}{\phi_1} \right] + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2), \quad (88)$$

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{C}} = \log \left[\frac{\phi_2}{x_2} \right] + \frac{z}{2} q_2 \log \left[\frac{\theta_2}{\phi_2} \right] + l_2 - \frac{\phi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2). \quad (89)$$

Slijede izrazi za izračunavanje volumnih, odnosno površinskih parametara komponente:

$$r_i = \sum_{k=1}^{n_g} v_{k,i} R_k, \quad (90)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{n_g} v_{k,i} Q_k, \quad (91)$$

gdje je q_i je ukupna relativna površina čestice komponente i , a jednaka je zbroju površina strukturnih grupa koje tvore česticu. Q_k je relativna površina strukturne grupe k , a $v_{k,i}$ je brojnost grupe k u čestici komponente i . R_k je relativni volumen strukturne grupe k , a r_i je ukupni relativni volumen čestice komponente i .

Ponovo se uvodi pomoćna varijabla l_i koja se računa prema izrazima 80 i 81. Površinski, odnosno volumni udio komponenata se računa prema izrazima 82, 83, 84, 85.

Rezidualni se doprinos računa prema:

$$\ln \gamma_{1,\text{UNIFAC}}^{\text{R}} = \sum_{k=1}^{n_g} v_{k,1} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)} \right), \quad (92)$$

$$\ln \gamma_{2,\text{UNIFAC}}^{\text{R}} = \sum_{k=1}^{n_g} v_{k,2} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(2)} \right). \quad (93)$$

Γ_k predstavlja koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u otopini, dok Γ_k^i predstavlja koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u standardnom stanju za komponentu i . Računaju se prema izrazima:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{n_g} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{n_g} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{n_g} \Theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (94)$$

$$\ln \Gamma_k^i = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{n_g} \Theta_m^i \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{n_g} \frac{\Theta_l^i \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{n_g} \Theta_m^i \psi_{ml}} \right). \quad (95)$$

Θ_i je površinski udio strukturne grupe i . Q_k predstavlja tabelirane vrijednosti površinskih parametara strukturnih grupa koji su identični onima u kombinatornom doprinosu. ψ_{ki} označava parametar međudjelovanja strukturnih grupa. Površinski udjeli strukturnih grupa izračunavaju se prema:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{n_g} Q_l X_l}, \quad (96)$$

X_k predstavlja množinski udio strukturnih grupa:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{n_k} \left(x_i \sum_{j=1}^{n_g} v_{ji} \right)}. \quad (97)$$

v_{ki} je brojnost grupe k u čestici komponente i . Slično vrijedi i za standardno stanje čiste tvari:

$$\Theta_i^{(l)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{n_g} Q_m X_m^{(i)}}, \quad (98)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{n_g} v_{mi}}. \quad (99)$$

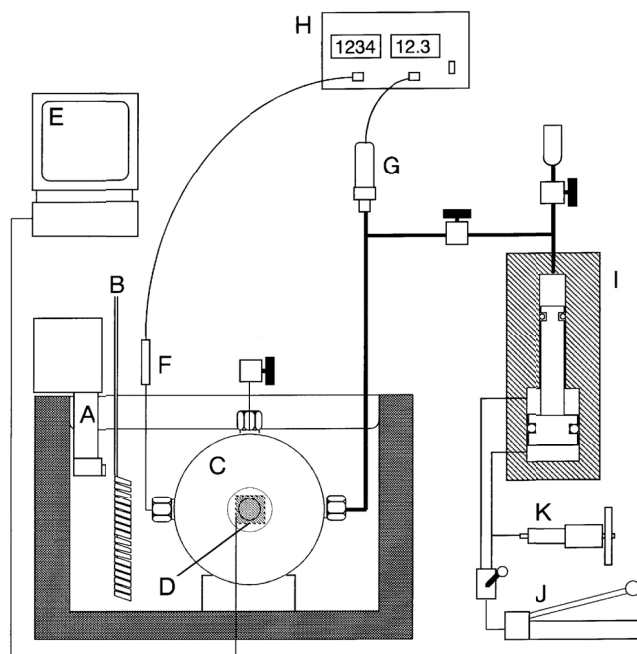
Na kraju treba naglasiti da je model UNIFAC, za razliku od modela UNIQUAC, prediktivan i u rezidualnome dijelu, što ga čini potpuno prediktivnim modelom.

3. LITERATURNI PODATCI O RAVNOTEŽI KAPLJEVINA-KRUTINA

Nakon pregleda modela za opis ravnoteže kapljevina-krutina u ovom su poglavlju opisane eksperimentalne metode kojima se dolazi do vrijednosti ravnotežnih sastava za različite sustave za koje su provedena mjerenja te su prikazane eksperimentalne vrijednosti ravnotežnih tališta na osnovi kojih je provedeno modeliranje.

3.1. PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA

Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavima *n*-oktanol – *n*-oktan, *n*-oktanol – *n*-dodekan, *n*-oktanol – *n*-tetradekan i *n*-oktanol – *n*-heksadekan određena je vizualnim opažanjem faznoga prijelaza u visokotlačnoj optičkoj posudi² pri kristalizaciji. Na slici 10. prikazana je aparatura. Otopina s uzorkom poznatoga sastava stavlja se u visokotlačnu optičku posudu (C) koja je uronjena u termostatiranu kupku (A) s temperaturnim odstupanjima $\pm 0,05$ K. Visoki tlak u posudi postiže se uljnom pumpom (J) i pojačalom tlaka (I). Cijevi, ventili i pojačalo tlaka zagrijavaju se na nešto višu temperaturu od temperature visokotlačne optičke posude s ciljem sprječavanja kristalizacije uzorka koji se nalazi izvan posude.

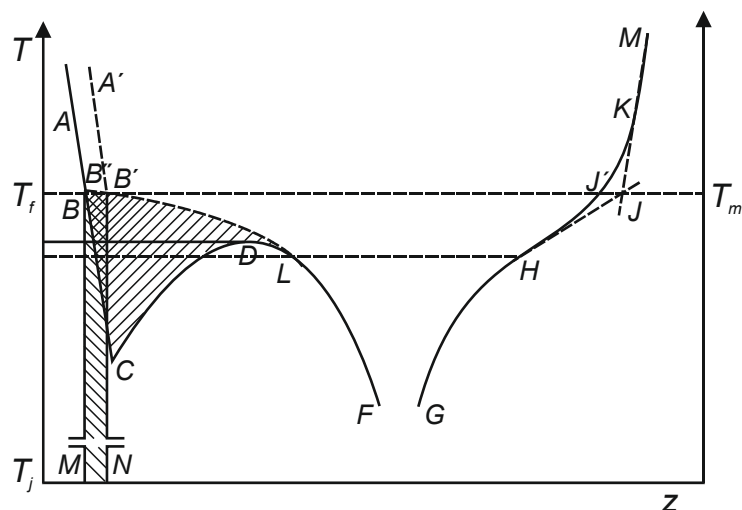


Slika 10. Shematski prikaz visokotlačne optičke posude s mikroskopom opremljenim videokamerom. A – termostatska kupka, B – zmičica za hlađenje, C – visokotlačna optička posuda, D – CCD-kamera, E – monitor, F – termopar bakar-konstantan, G – mjerilo naprezanja, H – indikator tlaka i temperature; I – pojačalo tlaka; J – uljna pumpa 1, K – uljna pumpa 2.

Fazni prijelaz može se utvrditi opažanjem taljenja kristala izravnim vizualnim promatranjem pri stalnoj temperaturi. Međutim, krutina ne nastaje uvijek pri pravom ravnotežnom tlaku uslijed fenomena pretlačenja. Zbog toga se primjenjuje postupak postupnog snižavanja tlaka. Prvo se na kapljeviti uzorak narine dovoljno visok tlak potreban za nastanak krutine koji se zatim postupno snižava do ravnotežnoga tlaka kristalizacije koji odgovara točki na *liquidus*-krivulji. U početku, tlak se snižava korak po korak svakih 10 MPa pri stalnoj temperaturi. U svakom se koraku tlak održava

stalnim oko 30 minuta da bi se doseglo pravo stanje termodinamičke ravnoteže. Interval sniženja tlaka smanjuje se postepeno kako se sustav približava tlaku kristalizacije otopine. U konačnici, korak se smanji za 0,5 MPa točno iznad *liquidus*-krivulje. Fazni prijelaz utvrđuje se potpunim nestankom krute faze, vizualnim opažanjem uz pomoć mikroskopa s videokamerom. Tlak se mjeri umjerenim digitalnim manometrom s osjetilom naprezanja. Njegovo odstupanje iznosi $\pm 0,5$ MPa. Temperatura se mjeri termoparom bakar-konstantan s odstupanjem od $\pm 0,1$ K.

Ravnateža kapljevine-krutina u sustavima *n*-oktanol – *n*-oktan, *n*-oktanol – *n*-dekan, *n*-oktanol – *n*-undekan, *n*-oktanol – *n*-dodekan i *n*-oktanol – *n*-heksadekan određena je Rossinijevom metodom⁴. Svaki uzorak predestilira se u ebulliometar izravno iz destilacijske kolone prije mjerenja. Tlak se mjeri ebulliometrijski. Rabi se manometar za mjerenje tlaka s rezolucijom do 0,5 Pa i termometar s rezolucijom do 0,001 K. Za precizno određivanje ravnotežne temperature primjenjuje se kinetička mikro-Rossinijeva metoda. Zasniva se na mjerenju temperature uzorka, *T*, kao funkcije vremena, *Z*, tijekom procesa taljenja i kristalizacije pod uvjetima kontrolirane izmjene topline između sustava i okoline. Posuda od Pyrex-stakla volumena oko 1 ml napuni se smjesom *n*-oktanola i dugolančanoga alkana poznatoga sastava. Posuda sa smjesom stavi se u kupku za hlađenje pri temperaturi od 225 K dok smjesa u potpunosti ne iskristalizira. Potom se prebacuje u kupku za zagrijavanje čija se temperatura strogo kontrolira i održava na temperaturi višoj od ravnotežne. Temperatura uzorka mjeri se platinskim otporničkim mjerilom temperature PT-100 povezanim s izvorom struje UNIPAN 654 i digitalnim voltmetrom povezanim s printerom. Iznosi napona mjere se svakih 20 sekundi. Slika 11. pokazuje metodu određivanja temperature kristalizacije (T_f) i taljenja (T_m). Temperatura *T* koja je blizu ravnotežnoj temperaturi kristalizacije (T_f) može se utvrditi ekstrapolacijom dijela ravnotežne krivulje kristalizacije LF do sjecišta s krivuljom hlađenja kapljevine (AC). Ta je temperatura vrlo blizu pravoj temperaturi T_f kada je tvar čista i lako kristalizira.



Slika 11. Metoda određivanja temperature kristalizacije i taljenja

U slučaju pothlađivanja potrebno je uvesti dodatni član jer pothlađivanje smanjuje temperaturnu razliku $T - T_j$ i produljuje vrijeme kristalizacije. Kada ne bi dolazilo do pothlađivanja tvar bi mijenjala svoju temperaturu prema krivulji $A'B'LF$ i tada bi $T_{B'}$ bila jednaka T_f . Točka kristalizacije može se odrediti i iz krivulje taljenja, ekstrapolacijom ravnotežnog dijela krivulje GH do sjecišta sa krivuljom zagrijavanja (krivulja taljenja) – točka J. Eutektična temperatura određuje se numerički,

ekstrapolacijom linearnog dijela ravnotežne krivulje taljenja do sjecišta s ekstrapoliranom krivuljom zagrijavanja krutine aproksimirane jednačom:

$$T = T^0 - \Delta T^0 \exp(-kZ), \quad (100)$$

gdje je T^0 temperatura okoline, $\Delta T^0 = T_0 - T$ pri $Z = 0$, a k je konstanta.

3.2. RAVNOTEŽNI SASTAVI

U tablici 1. nalaze se eksperimentalni podatci za sustave n -oktanol (1) – dugolančani ugljikovodik (2) kojima je opisana ravnoteža kapljevine-krutina pri atmosferskom tlaku. Talište je dano kao funkcija sastava sustava. Svi podatci poredani su od čistoga dugolančanoga ugljikovodika (2) prema čistom n -oktanolu (1).

Tablica 1. Eksperimentalni podatci za sustave n -oktanol (1) – dugolančani ugljikovodik (2) kojima je opisana ravnoteža kapljevine-krutina pri atmosferskom tlaku

| n -oktan (2) ⁴ | | n -dekan (2) ⁵ | | n -undekan (2) ⁵ | | n -dodekan (2) ⁵ | | n -tetradekan (2) ⁷ | | n -heksadekan (2) ⁶ | |
|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|----------------------------------|---------|----------------------------------|--------|
| x_1 | $T(K)$ | x_1 | $T(K)$ | x_1 | $T(K)$ | x_1 | $T(K)$ | x_1 | $T(K)$ | x_1 | $T(K)$ |
| 0,0097 | 223,53 | 0,0000 | 243,54 | 0,0000 | 247,64 | 0,0000 | 263,46 | 0,00000 | 278,992 | 0,0000 | 294,54 |
| 0,0104 | 226,48 | 0,0229 | 243,32 | 0,0608 | 247,32 | 0,0470 | 263,18 | 0,02407 | 278,810 | 0,1025 | 291,08 |
| 0,0172 | 228,45 | 0,0508 | 243,17 | 0,1037 | 247,12 | 0,1080 | 262,94 | 0,04699 | 278,742 | 0,2006 | 290,56 |
| 0,0202 | 229,82 | 0,0766 | 243,11 | 0,1521 | 246,86 | 0,1459 | 262,84 | 0,04699 | 278,671 | 0,2995 | 290,31 |
| 0,0259 | 231,20 | 0,0999 | 243,06 | 0,1995 | 246,60 | 0,2006 | 262,64 | 0,06694 | 278,637 | 0,4007 | 289,87 |
| 0,0486 | 233,28 | 0,1645 | 243,59 | 0,2197 | 246,50 | 0,2504 | 262,41 | 0,07037 | 278,616 | 0,4972 | 289,37 |
| 0,1078 | 237,89 | 0,2463 | 245,65 | 0,3020 | 247,55 | 0,3000 | 262,27 | 0,19717 | 278,246 | 0,5998 | 288,70 |
| 0,1977 | 241,94 | 0,3675 | 248,09 | 0,3532 | 248,24 | 0,3518 | 261,94 | 0,31287 | 277,724 | 0,7010 | 287,48 |
| 0,2979 | 244,29 | 0,4196 | 248,94 | 0,3992 | 249,03 | 0,4004 | 261,74 | 0,38097 | 277,357 | 0,8014 | 285,34 |
| 0,4017 | 247,40 | 0,4697 | 249,36 | 0,4527 | 249,86 | 0,4511 | 261,37 | 0,43618 | 277,106 | 0,8499 | 283,80 |
| 0,5002 | 248,59 | 0,4976 | 249,92 | 0,5009 | 250,33 | 0,4995 | 261,04 | 0,50091 | 276,701 | 0,8912 | 281,23 |
| 0,5485 | 249,36 | 0,5528 | 250,46 | 0,5531 | 251,11 | 0,5499 | 260,61 | 0,56412 | 276,215 | 0,9214 | 278,23 |
| 0,5710 | 249,81 | 0,6503 | 251,88 | 0,6014 | 251,64 | 0,5996 | 260,09 | 0,57955 | 276,088 | 0,9422 | 275,10 |
| 0,5986 | 249,89 | 0,7424 | 253,15 | 0,6480 | 252,23 | 0,6474 | 259,40 | 0,67709 | 274,933 | 0,9547 | 271,92 |
| 0,6328 | 250,63 | 0,7821 | 253,67 | 0,7031 | 252,85 | 0,7020 | 258,60 | 0,72041 | 274,274 | 0,9667 | 269,10 |
| 0,6506 | 250,91 | 0,8404 | 254,62 | 0,7494 | 253,46 | 0,7414 | 257,59 | 0,72738 | 274,203 | 0,9752 | 265,81 |
| 0,7015 | 251,79 | 0,9023 | 255,86 | 0,7997 | 254,18 | 0,7618 | 256,88 | 0,75532 | 273,482 | 0,9795 | 263,54 |
| 0,8011 | 253,87 | 0,9366 | 256,53 | 0,8494 | 255,07 | 0,7784 | 256,22 | 0,79932 | 272,310 | 0,9840 | 260,18 |
| 0,8995 | 255,81 | 0,9684 | 257,28 | 0,8968 | 255,89 | 0,7946 | 255,17 | 0,80873 | 272,020 | | |
| 0,9790 | 257,69 | 1,0000 | 258,1 | 0,9239 | 256,37 | 0,8761 | 255,52 | 0,83764 | 270,794 | | |
| 1,0000 | 258,03 | | | 0,9648 | 257,31 | 0,8943 | 255,77 | 0,85836 | 269,836 | | |
| | | | | 1,0000 | 258,10 | 0,9204 | 256,30 | 0,88044 | 268,326 | | |
| | | | | | | 0,9364 | 256,55 | 0,88528 | 267,920 | | |
| | | | | | | 0,9456 | 256,78 | 0,88967 | 267,705 | | |
| | | | | | | 0,9597 | 257,08 | 0,90175 | 266,739 | | |
| | | | | | | 0,9736 | 257,33 | 0,91250 | 265,578 | | |
| | | | | | | 0,9802 | 257,55 | 0,91690 | 265,028 | | |
| | | | | | | 1,0000 | 258,10 | 0,94740 | 260,999 | | |
| | | | | | | | | 0,95238 | 259,798 | | |
| | | | | | | | | 0,96236 | 257,547 | | |
| | | | | | | | | 0,97279 | 257,768 | | |
| | | | | | | | | 0,98029 | 257,915 | | |
| | | | | | | | | 0,98339 | 257,984 | | |
| | | | | | | | | 0,98670 | 258,073 | | |
| | | | | | | | | 0,99067 | 258,139 | | |
| | | | | | | | | 1,00000 | 258,351 | | |

U tablici 2. nalaze se podatci o talištima pri atmosferskom tlaku, entalpijama taljenja pri atmosferskom tlaku, molarnim volumenima te molarnim masama svih komponenata.

Tablica 2. Osnovni proračunski podatci za čiste komponente⁹

| Komponenta | T^{talj} (K) | Δh^{talj} (kJ mol ⁻¹) | v (cm ³ mol ⁻¹) | M (g mol ⁻¹) |
|----------------------|-----------------------|--|--|----------------------------|
| <i>n</i> -oktanol | 258,10 ⁶ | 42,319 ⁶ | 158,37 | 130,231 |
| <i>n</i> -oktan | 216,3 | 20,74 | 163,53 | 114,232 |
| <i>n</i> -dekan | 243,3 | 28,7 | 195,95 | 142,286 |
| <i>n</i> -undekan | 247,4 | 22,18 | 212,24 | 156,313 |
| <i>n</i> -dodekan | 263,5 | 36,82 | 228,59 | 170,340 |
| <i>n</i> -tetradekan | 278,7 | 45,07 | 261,32 | 198,394 |
| <i>n</i> -heksadekan | 291,0 | 51,46 | 294,11 | 226,448 |

3.3. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA

Za svaki od primijenjenih modela upotrebljavaju se odgovarajuće formule za izračunavanje tališta dviju komponenata:

$$T_1^{\text{mod}} = \left[\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{R}{\Delta h_1^{\text{talj}}} \ln(x_1 \gamma_1) \right]^{-1}, \quad (101)$$

$$T_2^{\text{mod}} = \left[\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{R}{\Delta h_2^{\text{talj}}} \ln(x_2 \gamma_2) \right]^{-1}. \quad (102)$$

Za svaki model definira se i funkcija cilja koja predstavlja zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnog i računski određenog tališta.

$$OF_1 = \frac{1}{n_d} \sum_{i=1}^{n_d} [T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{mod}}]^2. \quad (103)$$

Funkcija cilja je funkcija parametara modela.

U programskom sustavu Wolfram Mathematica 10.4 izrađen je kod za određivanje optimalnih parametara modela i usporedbu eksperimentalnih i modelom izračunatih faznih dijagrama ravnoteže kapljevin-krutina. Za izračunavanje minimuma funkcije cilja, odnosno određivanja parametara tro- i četveroparametarskoga Redlich-Kisterova modela te dvoparametarskoga Wilsonova modela primijenjena je ugrađena naredba FindMinimum s definiranjem jedne početne vrijednosti parametra, što znači da se radi o gradijentnoj metodi optimiranja.

Što se tiče modela NRTL, optimirane su vrijednosti dvaju interakcijskih parametara modela dok je vrijednost parametra neslučajnosti α_{12} fiksirana na 0,3. Primijenjena je ista naredba FindMinimum.

Za model UNIQUAC optimirane su vrijednosti dvaju interakcijskih parametara modela. Ponovo je primijenjena naredba FindMinimum. Vrijednosti primijenjenih površinskih, q_i , odnosno volumnih parametara, r_i , navedene su u tablici 3.

Tablica 3. Volumni, r_i , i površinski, q_i , parametri čistih komponenata

| Komponenta | r_i | q_i |
|----------------------|---------|-------|
| <i>n</i> -oktanol | 6,6219 | 5,828 |
| <i>n</i> -oktan | 5,8486 | 4,936 |
| <i>n</i> -dekan | 7,1974 | 6,016 |
| <i>n</i> -undekan | 7,8718 | 6,556 |
| <i>n</i> -dodekan | 8,5462 | 7,096 |
| <i>n</i> -tetradekan | 9,8950 | 8,176 |
| <i>n</i> -heksadekan | 11,2438 | 9,256 |

Parametri su izračunati iz strukturno-grupnih doprinosa tabeliranih u literaturi¹⁰. Stoga je bilo nužno definirati broj svih raznovrsnih strukturnih grupa koje se javljaju u spojevima za koje se provodi proračun. U tablici 4. vidljive su te vrijednosti za komponente koje sudjeluju u ravnotežama.

Tablica 4. Pregled broja strukturnih grupa za svaku molekulu

| Komponenta | broj -CH ₃ skupina | broj -CH ₂ skupina | broj -OH skupina |
|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| <i>n</i> -oktanol | 1 | 7 | 1 |
| <i>n</i> -oktan | 2 | 6 | 0 |
| <i>n</i> -dekan | 2 | 8 | 0 |
| <i>n</i> -undekan | 2 | 9 | 0 |
| <i>n</i> -dodekan | 2 | 10 | 0 |
| <i>n</i> -tetradekan | 2 | 12 | 0 |
| <i>n</i> -heksadekan | 2 | 14 | 0 |

Svaka od tih grupa ima svoj doprinos površinskom, odnosno volumnom parametru komponente u smjesi. Brojčane vrijednosti doprinosa strukturnih grupa površinskim, odnosno volumnim parametrima komponente dane su u tablici 5.

Tablica 5. Volumni, R , i površinski, Q , doprinosi strukturnih grupa¹⁰

| Strukturna grupa | R | Q |
|------------------|--------|-------|
| -CH ₃ | 0,9011 | 0,848 |
| -CH ₂ | 0,6744 | 0,540 |
| -OH | 1,0000 | 1,200 |

Za model UNIFAC ne provodi se optimiranje, jer se radi o prediktivnome modelu. Za kombinatorni doprinos primjenjuju se isti parametri strukturnih grupa kao i za UNIQUAC. Za rezidualni doprinos primjenjuju se interakcijski parametri strukturnih grupa, također tabelirani u literaturi¹⁰. Navedeni su u tablici 6.

Tablica 6. Interakcijski parametri strukturnih grupa

| Strukturna grupa | -CH ₃ | -CH ₂ | -OH |
|------------------|------------------|------------------|-------|
| -CH ₃ | 0 | 0 | 328,2 |
| -CH ₂ | 0 | 0 | 328,2 |
| -OH | 644,6 | 644,6 | 0 |

Što se tiče modela NRTL-MK, pokušaj da se provede istodobna optimizacija sva četiri parametra, dvaju interakcijskih parametara A_{12} i A_{21} , dimerizacijske konstante K_d i multimerizacijske konstante K

nije uspio. Stoga su pripremljeni parovi vrijednosti $\{K_d, K\}$ prema formuli $n \cdot 10^m$, gdje je $n \in [1, 9]$, a $m \in [0, 8]$ za parametar K_d , dok je $n \in [1, 9]$, a $m \in [0, 5]$ za parametar K . Za svaki par vrijednosti određeni su optimalni interakcijski parametri A_{12} i A_{21} , a kao ukupni optimum odabran je onaj sustav s minimalnom vrijednošću funkcije cilja OF_1 .

4. REZULTATI I RASPRAVA

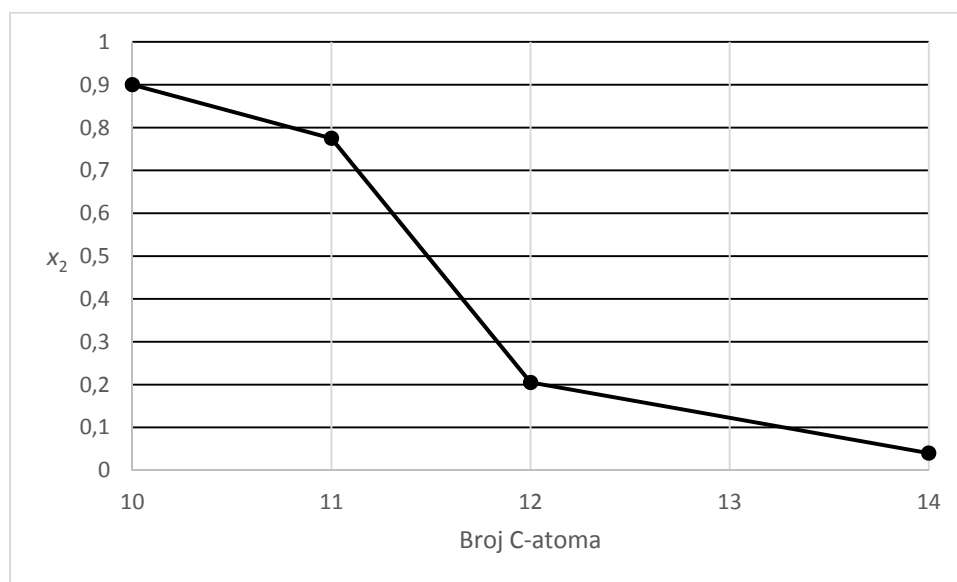
4.1. USPOREDBA SUSTAVA

Potrebno je osvrnuti se na sustave i usporediti ih, odnosno razmotriti kako se svojstva sustava mijenjaju s duljinom ugljikovodičnog lanca. Četiri od šest sustava pokazuju jasno izražena svojstva binarnog eutektika, dok u „rubnim“ sustavima eutektične točke nisu određene, jer se eutektični sastavi nalaze vrlo blizu čistim komponentama. U tablici 12. dane su informacije o eksperimentalnim eutektičnim sastavima i temperaturama sustava.

Tablica 12. Eutektični sastavi i temperature istraživanih sustava

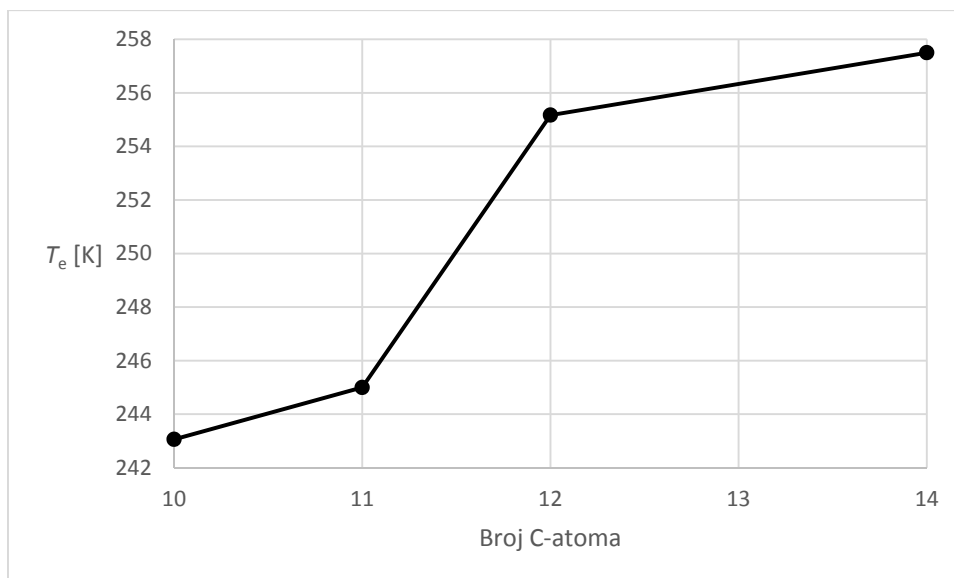
| Sustav | sastav, x_2 | temperatura, T_e [K] |
|--|---------------|------------------------|
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -oktan (2) | - | - |
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -dekan (2) | 0,90 | 243,06 |
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -undekan (2) | 0,775 | 245 |
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -dodekan (2) | 0,205 | 255,17 |
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -tetradekan (2) | 0,04 | 257,5 |
| <i>n</i> -oktanol (1) – <i>n</i> -heksadekan (2) | - | - |

Na slici 24. prikazan je dijagram ovisnosti eutektičnoga sastava o broju C-atoma u *n*-alkanu.



Slika 24. Ovisnost eutektičnoga sastava izraženoga molarnim udjelom *n*-alkana u sustavu o broju C-atoma

Na slici 25. prikazan je dijagram ovisnosti eutektične temperature o broju C-atoma u *n*-alkanu.



Slika 25. Ovisnost eutektične temperature, T_e , o broju C-atoma u n -alkanu

Na slici 24. može se vidjeti da s porastom C-atoma u ugljikovodičnom lancu n -alkana opada i udio n -oktanola, a raste udio n -alkana za postizanje eutektičnog sastava s minimumom tališta. Na slici 25. može se uočiti trend rasta eutektične temperature sa porastom C-atoma u ugljikovodičnom lancu n -alkana.

4.2. OPIS RAVNOTEŽE MODELIMA KOEFICIJENATA AKTIVNOSTI

U tablici 6 nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara troparametarskoga Redlich-Kisterova modela.

Tablica 6. Izračunati parametri troparametarskoga Redlich-Kisterova modela

| komponenta 2 | OF_1 | A_0 | A_1 | A_2 |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|
| n -oktan | 1,5543 | 0,3415 | -0,8323 | 0,4641 |
| n -dekan | 0,3244 | 0,6925 | -0,6035 | -0,3118 |
| n -undekan | 0,3646 | 1,2426 | -1,1088 | 0,3861 |
| n -dodekan | 0,2566 | 1,7772 | -0,4422 | 0,2520 |
| n -tetradekan | 0,0794 | 1,8982 | -0,3806 | 0,3357 |
| n -heksadekan | 0,2948 | 1,9842 | -0,4002 | 0,1792 |

U tablici 7 nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara četverparametarskoga Redlich-Kisterova modela.

Tablica 7. Izračunati parametri četverparametarskoga Redlich-Kisterova modela

| komponenta 2 | OF_1 | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| n -oktan | 0,4954 | 0,4335 | -0,5153 | -0,3942 | -1,2322 |
| n -dekan | 0,0963 | 0,8746 | -0,6275 | -0,0774 | -1,0229 |
| n -undekan | 0,0517 | 1,1131 | -0,7218 | 0,1299 | -0,9695 |
| n -dodekan | 0,0571 | 1,4980 | -0,5781 | -0,0671 | -0,9574 |
| n -tetradekan | 0,0599 | 1,8806 | -0,3668 | 0,4663 | -0,1840 |
| n -heksadekan | 0,0805 | 1,9331 | -0,3287 | 0,5463 | -0,4619 |

U tablici 8 nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara Wilsonova modela.

Tablica 8. Izračunati parametri Wilsonova modela

| komponenta 2 | OF_1 | A_0 | A_1 |
|----------------------|---------|---------|----------|
| <i>n</i> -oktan | 1,2079 | 6316,26 | -1536,86 |
| <i>n</i> -dekan | 0,6198 | 4773,39 | -1164,81 |
| <i>n</i> -undekan | 0,4437 | 3932,46 | -1146,37 |
| <i>n</i> -dodekan | 0,7743 | 4860,39 | -1427,1 |
| <i>n</i> -tetradekan | 3,3648* | 5478,11 | -2291,87 |
| <i>n</i> -heksadekan | 4,5269* | 5978,37 | -2837,85 |

U tablici 9 nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara modela NRTL.

Tablica 9. Izračunati parametri modela NRTL

| komponenta 2 | OF_1 | A_{12} | A_{21} |
|----------------------|--------|-----------|----------|
| <i>n</i> -oktan | 0,9800 | -307,27 | 869,558 |
| <i>n</i> -dekan | 0,4872 | -210,62 | 765,562 |
| <i>n</i> -undekan | 0,3029 | -156,06 | 927,883 |
| <i>n</i> -dodekan | 0,3924 | 34195,00* | 714,727* |
| <i>n</i> -tetradekan | 0,1803 | 172,37 | 490,758 |
| <i>n</i> -heksadekan | 0,3469 | 154,16 | 627,088 |

U tablici 10. nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara modela UNIQUAC.

Tablica 10. Izračunati parametri modela UNIQUAC

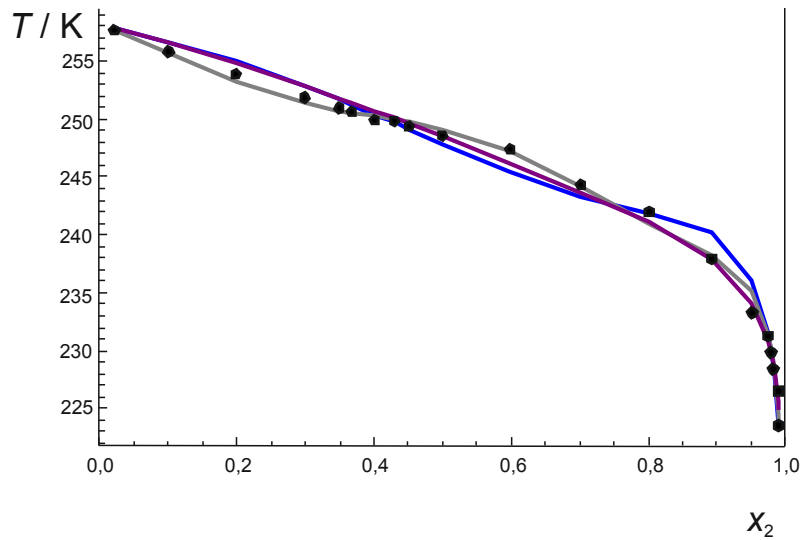
| komponenta 2 | OF_1 | A_{12} | A_{21} |
|----------------------|----------|----------|----------|
| <i>n</i> -oktan | 34,3549* | 170,512 | 257,595 |
| <i>n</i> -dekan | 2,6622* | 221,300 | 249,156 |
| <i>n</i> -undekan | 0,3146 | 502,581 | 52,4346 |
| <i>n</i> -dodekan | 0,3439 | 351,560 | 124,383 |
| <i>n</i> -tetradekan | 2,2088* | 225,464 | 244,787 |
| <i>n</i> -heksadekan | 7,5388* | 265,631 | 220,662 |

U tablici 11. nalaze se podatci o izračunatim vrijednostima parametara modela NRTL-MK.

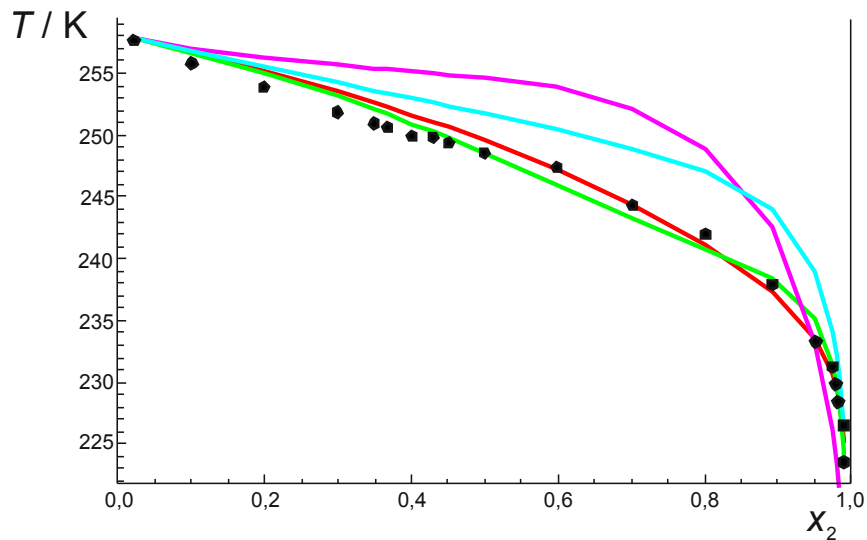
Tablica 11. Izračunati parametri modela NRTL-MK

| komponenta 2 | OF_1 | A_{12} | A_{21} | K_d | K |
|----------------------|---------|------------|----------|-----------------|-----------------|
| <i>n</i> -oktan | 0,5416 | 327,629 | -379,854 | 60 | 20 |
| <i>n</i> -dekan | 0,4497 | -334,107 | 716,499 | 9×10^8 | 1 |
| <i>n</i> -undekan | 0,3161 | -302,808 | 748,169 | 9×10^8 | 1 |
| <i>n</i> -dodekan | 0,1835 | 34188,500* | 278,940* | 6×10^8 | 1×10^3 |
| <i>n</i> -tetradekan | 0,01304 | 482,479 | -277,728 | 9×10^7 | 7×10^4 |
| <i>n</i> -heksadekan | 0,1851 | 291,384 | -192,010 | 1×10^4 | 800 |

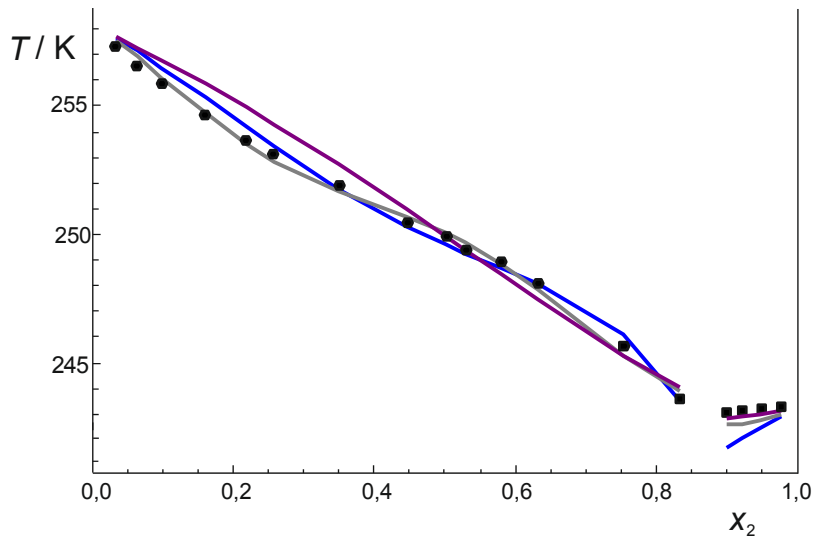
Na slikama 12 – 23 uspoređene su računске i eksperimentalne vrijednosti tališta sustava u ovisnosti o sastavu. Rezultati za svaki sustav odvojeni su na dvije slike, od kojih jedna pokazuje modele koji bolje opisuju eksperimentalne točke (Redlich-Kisterov troparametarski i četveroparametarski model, te NRTL-MK), a druga one koji to čine nešto lošije (Wilson, NRTL, UNIQUAC i UNIFAC).



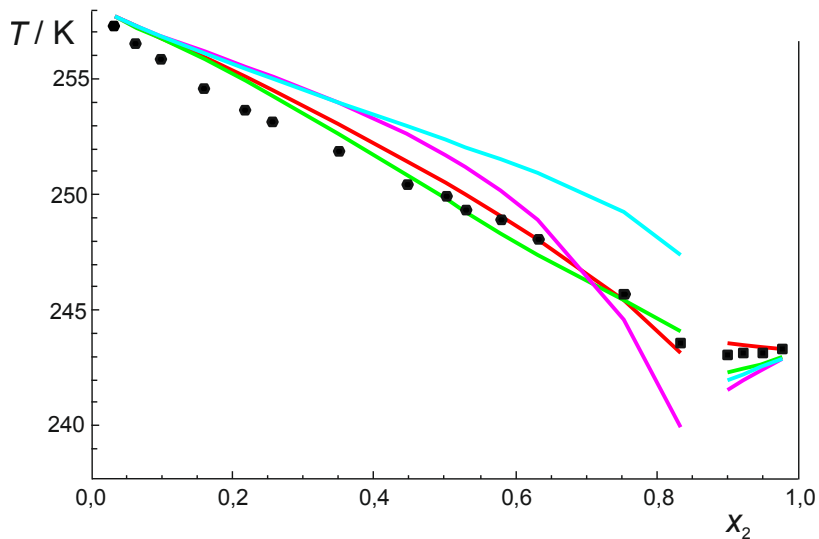
Slika 12. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu n -oktanol (1) – n -oktan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



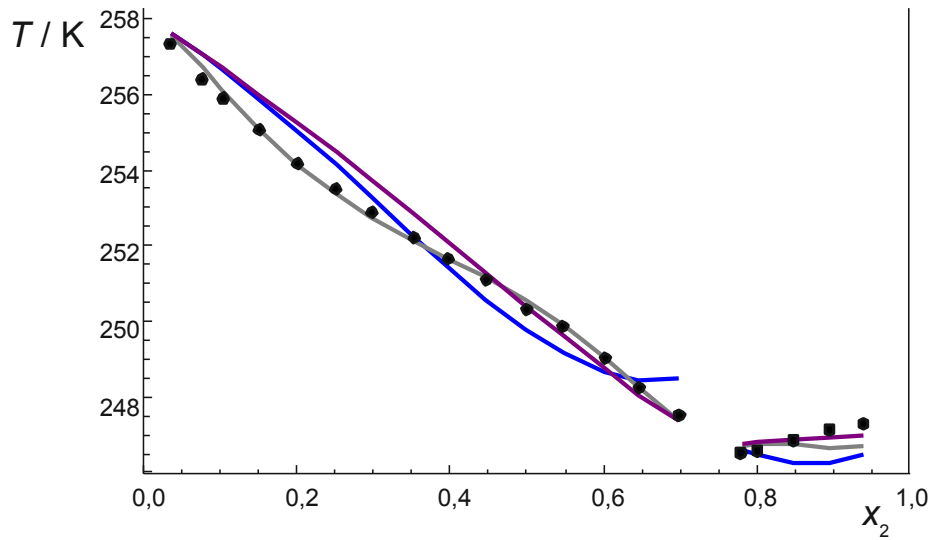
Slika 13. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu n -oktanol (1) – n -oktan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)



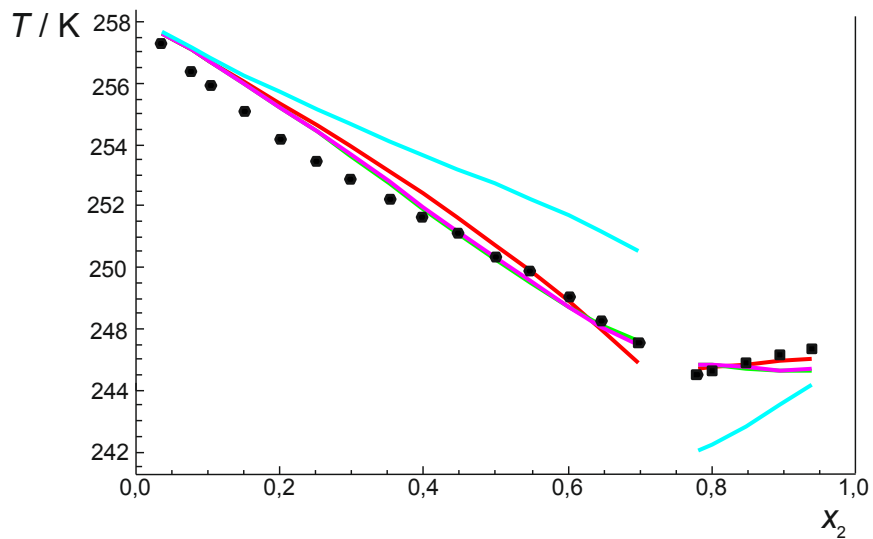
Slika 14. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-dekan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



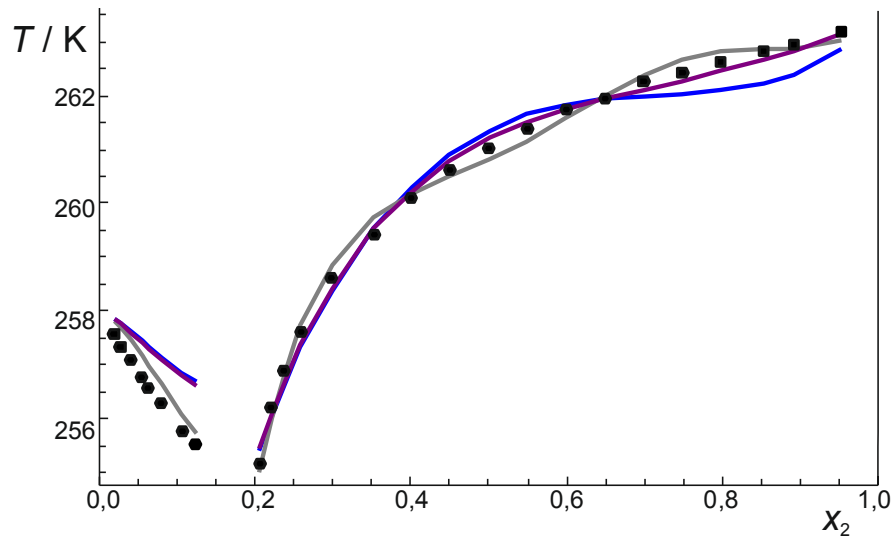
Slika 15. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-dekan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)



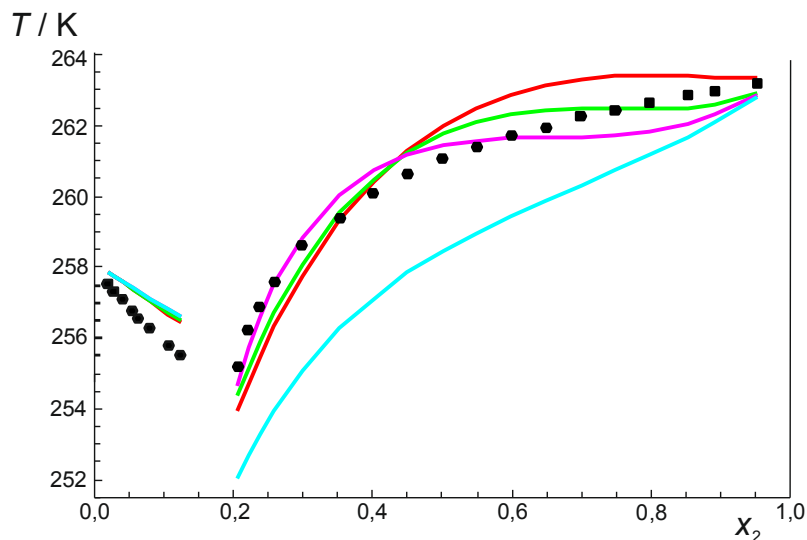
Slika 16. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu n -oktanol (1) – n -undekan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



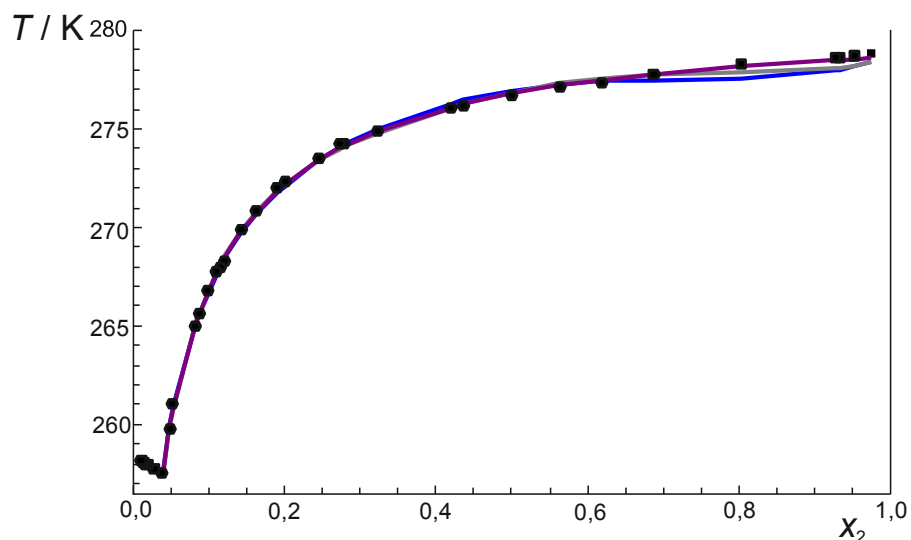
Slika 17. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu n -oktanol (1) – n -undekan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)



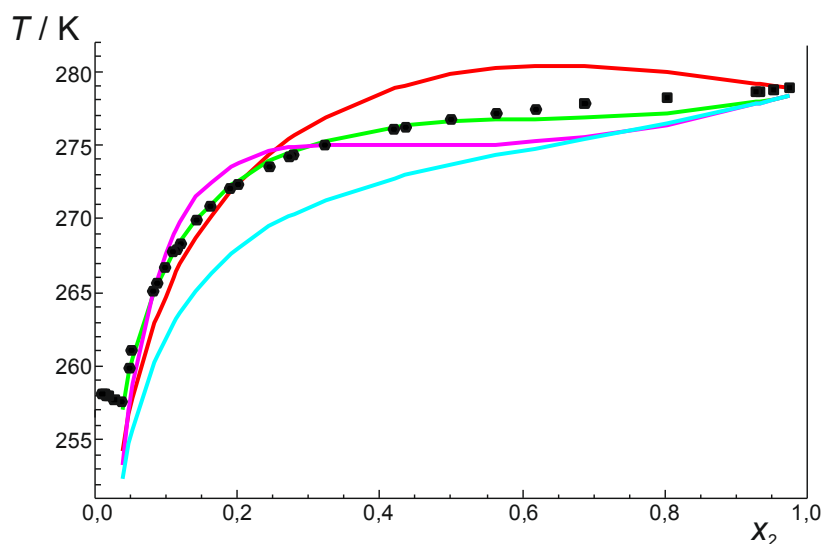
Slika 18. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-dodekan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



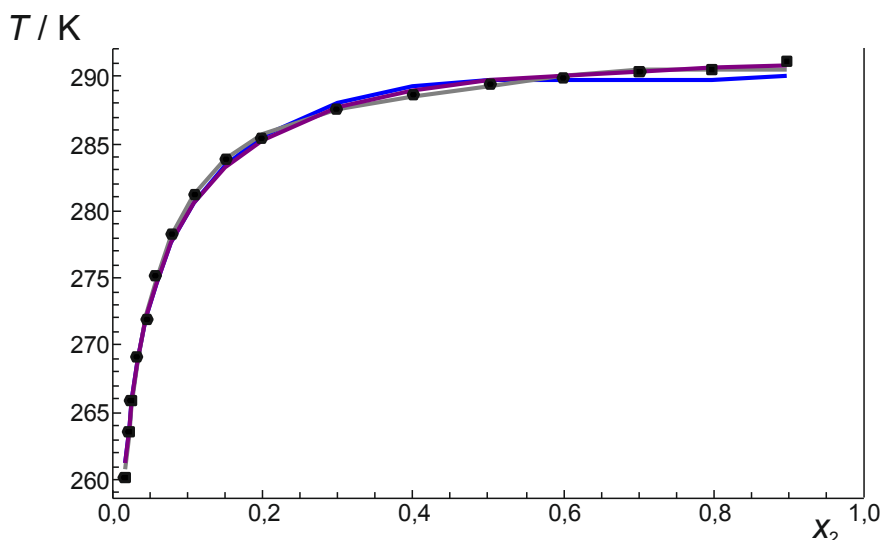
Slika 19. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-dodekan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)



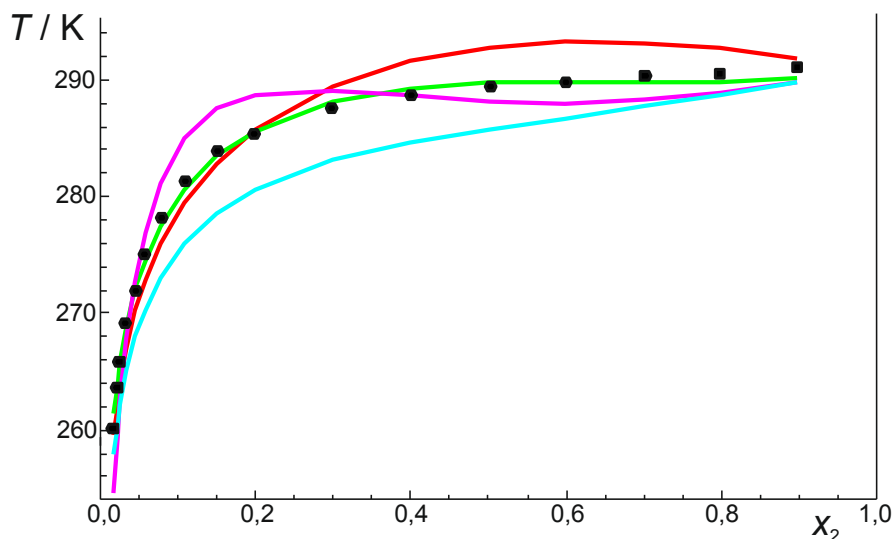
Slika 12. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-tetradekan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



Slika 21. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-tetradekan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)



Slika 22. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-heksadekan (2) za Redlich-Kisterov troparametarski model (plava krivulja), Redlich-Kisterov četveroparametarski model (siva krivulja) i NRTL-MK model (ljubičasta krivulja)



Slika 23. Ovisnost ravnotežne temperature taljenja o sastavu u sustavu *n*-oktanol (1) – *n*-heksadekan (2) za Wilsonov model (crvena krivulja), NRTL model (zelena krivulja), model UNIQUAC (ružičasta krivulja) i model UNIFAC (tirkizna krivulja)

Prethodno je spomenuto da neki modeli koeficijenta aktivnosti bolje opisuju eksperimentalno određene ravnoteže kapljevine-krutina u sustavima *n*-oktanol – *n*-alkan, a neki nešto lošije, pa je potrebno objasniti zašto je to tako.

Redlich-Kisterov model je jedan od modela koji dobro opisuju sustave u ovom radu. Radi se o polinomnom modelu koji može dobro opisati ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu u mnogim dvokomponentnim sustavima. Model je vrlo fleksibilan. U ovome radu primijenjeni su troparametarski i četveroparametarski oblici modela. Četveroparametarski je model još bolji u opisu ponašanja sustava, no treba naglasiti da ovakvi modeli nemaju nikakvu teorijsku utemeljenost, pa parametri nemaju fizičkoga značenja. Stoga se parametri određeni pri jednim uvjetima ne mogu prenositi u druge uvjete, parametri iz dvokomponentnih sustava neprenosivi su u trokomponentne i slično. Stoga se u posljednje vrijeme u kemijskom inženjerstvu znatno češće primjenjuju modeli s čvršćom teorijskom podlogom.

Prema rezultatima, Wilsonov model je jedan od onih koji ne opisuju sustave istražene u ovom radu baš najbolje. Model je primjenljiv za opis neidealnosti kapljevitih otopina vrlo različitih svojstava, uključujući sustave s polarnim komponentama. Glavna mana modela je što ne može predvidjeti djelomičnu mješljivost komponentata. Wilsonov model je dvoparametarski, a ti parametri kombinirane su entalpijsko-entropijske prirode i karakteristični su za svaki pojedini sustav (par komponentata) i temperaturu. Wilsonov model opisuje isključivo binarne interakcije (interakcije dviju čestica). Treba obratiti pozornost na vrijednosti istaknute zvjezdicom (*) u tablici 8. Vrijednosti funkcije cilja (OF) znatno su veće nego u ostalim sustavima što znači da je Wilsonov model osobito neprikladan za opis tališta u sustavima n -oktanol (1) – n -tetradekan (2) i n -oktanol (1) – n -heksadekan (2). Razloge odstupanja Wilsonova modela od eksperimenta treba tražiti u činjenici da model opisuje isključivo binarne interakcije, a poznato je da su dugolančani alkoholi komponente sklone dimerizaciji i multimerizaciji uslijed znatne polarnosti i razlike u fizičkim svojstvima njihove hidrofilne hidroksilne skupine – „glave“ – i hidrofobnog ugljikovodičnog „repa“. Takvu vrstu interakcija Wilsonov model načelno ne može opisati. Stoga je i fizikalni smisao parametara određenih u sustavima s dobrim opisom dvojen – i Wilsonov model ovdje funkcionira kao svojevrsni „polinomni“ model.

Model NRTL je poprilično dobro opisao eksperimentalne podatke, no ipak ne tako dobro kao Redlich-Kisterov model i model NRTL-MK. Troparametarski empirijski model NRTL vrlo je fleksibilan pri opisu ovisnosti ekscesne Gibbsove energije o sastavu. Može opisati negativne, pozitivne i ekscesne Gibbsove energije koje mijenjaju predznak. Model NRTL prikladan je za primjenu u širokom rasponu sustava, uključujući potpuno i djelomično mješljive kapljevine smjese, sustave s polarnim i nepolarnim komponentama, te je jedan od najčešćih modela kojima se u industrijskoj primjeni opisuju ravnoteže. Svi su parametri modela NRTL korelativni, tj. određuju se iz eksperimenata i vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova. Bitna razlika i prednost toga modela u odnosu na Wilsonov model je da je u svome osnovnome obliku troparametarski i stoga fleksibilniji. Ipak, u ovom je radu vrijednost parametra neslučajnosti α_{12} fiksirana kako se to najčešće radi zbog male pouzdanosti njegove procjene (male parametarske osjetljivosti). Potrebno je napomenuti da je model NRTL najbolji iz skupine modela s lošijim opisom eksperimentalnih podataka. U tablici 9 treba obratiti pozornost na parametre istaknute zvjezdicom, određene u sustavu oktanol (1) – n -dodekan (2). One znatno odstupaju od ostalih što vjerojatno znači da se ne radi uistinu o optimalnim interakcijskim parametrima binarnih međudjelovanja s fizikalnim smislom već o parametrima s empirijskim značenjem. Općenito, lošiji opis eksperimentalnih podataka u istraženim sustavima može se protumačiti činjenicom na ni NRTL ne može opisati dimerizaciju i multimerizaciju dugolančanih alkohola.

Model UNIQUAC loše je opisao eksperimentalne podatke. U osnovi modela UNIQUAC razabire se načelo rastavljanja na kombinatorni i rezidualni doprinos. Kombinatorni doprinos je entropijske prirode. UNIQUAC je, kao i NRTL, u načelu primjenjiv kako za mješljive, tako i za djelomično mješljive kapljevine. Također, može se primjenjivati i za polarne i za nepolarne smjese. Model UNIQUAC ima jednu prednost pred modelom NRTL, što se u ovim sustavima prema rezultatima ne može vidjeti. Naime, detaljno opisuje kombinatorni entropijski doprinos i stoga bi trebao bolje prikazivati smjese molekula različitih veličina. U istraženim sustavima to možda i nije toliko izraženo, jer molekule ni veličinom niti oblikom nisu jako različite. Što se tiče rezidualnog, interakcijskog dijela, on ima dva interakcijska parametra koji se određuju iz eksperimentalnih podataka. U tablici 10 treba obratiti pozornost na iznose funkcije cilja istaknute zvjezdicom. Razmjerno veliki brojevi pokazuju da model nije uspio opisati čak četiri od šest sustava. U sustavima n -oktanol (1) – n -oktan i n -oktanol (1) – n -heksadekan (2) modelom izračunata tališta znatno odstupaju od eksperimentalnih. Odstupanja u sustavima n -oktanol (1) – n -dekan (2) i n -oktanol (1) – n -tetradekan (2) znatno su manja, ali još uvijek prevelika da bi se model uzeo kao prikladan za opis tih sustava. Niti UNIQUAC u svom osnovnom obliku ne može opisati dimerizaciju i multimerizaciju.

Model UNIFAC je model koji je najgore opisao eksperimentalne podatke. Kombinatorni entropijski doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji, odnosno koeficijentu aktivnosti, po iznosu je potpuno jednak za modele UNIFAC i UNIQUAC. Bitna novost kod modela UNIFAC je način promatranja međudjelovanja komponenata, odnosno računanja rezidualnog doprinosa. Koeficijent aktivnosti svake pojedine komponente zbroj je koeficijenata aktivnosti pripadajućih strukturnih grupa. Niti UNIFAC ne može opisati dimerizaciju i multimerizaciju dugolančanih alifatskih alkohola. Dobivene procjene koeficijenta aktivnosti treba uzimati s oprezom. Naime, kao potpuno prediktivan model nakon popunjavanja tablica interakcijskih parametara, UNIFAC može dati pretpostavke faznog ponašanja za vrlo veliki broj sustava. Ipak, za provođenje pravih kemijsko-inženjerskih proračuna potrebno je provesti eksperimente u konkretnom sustavu i modelirati ih.

Posljednji model primijenjen za opis eksperimentalnih podataka bio je NRTL-MK, koji se ujedno ispostavio kao i najbolji model za opis eksperimentalnih podataka. Prema modelu, pretpostavlja se da termodinamička ekscesna funkcija može biti razdvojena na dva doprinosa. Jedan doprinos potječe od asocijacije jedne od komponenata, a drugi od doprinosa ostalih neasocijativnih interakcija. Model ima puno dodatnih varijabli i četveroparametarski je, a ti parametri imaju fizikalno značenje. Stoga se ispostavio kao jako dobar model za opis eksperimentalnih podataka u ovome radu. Ipak, treba obratiti pozornost na vrijednosti parametara označene zvjezdicom u tablici 11. Vrijednosti parametara (A_{12} i A_{21}) modela NRTL-MK za sustav oktanol (1) – n -dodekan (2) znatno odstupaju od ostalih, što se ne bi očekivalo s obzirom na sličnost komponenata sustava. Slično je dobiveno kod običnog modela NRTL i dovodi u sumnju fizikalni smisao interakcijskih parametara, ili pak upućuje ne moguću sustavnu pogrešku eksperimentalnih podataka, nepoznata podrijetla. Nadalje, vrijednosti parametara K_d i K – konstante dimerizacije odnosno konstante multimerizacije – međusobno se znatno razlikuju od sustava do sustava, iako bi za slične molekule trebale primati slične vrijednosti. To znači da ih se u konkretnom slučaju može smatrati ugodivim parametrima bez pravoga fizičkoga smisla, prikladnima za opis konkretnoga skupa eksperimentalnih podataka.

5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu opisane neke metode za eksperimentalno određivanje fazne ravnoteže kapljevina-krutina, a iz stručne su literature odabrani eksperimentalni podatci za provedbu proračuna, modeliranja i opisa fazne ravnoteže u sustavima: *n*-oktanol (1) – *n*-oktan (2); *n*-oktanol (1) – *n*-dekan (2); *n*-oktanol (1) – *n*-undekan (2); *n*-oktanol (1) – *n*-dodekan (2); *n*-oktanol (1) – *n*-tetradekan (2); *n*-oktanol (1) – *n*-heksadekan (2)). Za korelaciju eksperimentalnih podataka i za konstrukciju dijagrama temperature tališta u ovisnosti o sastavu primijenjeni su sljedeći modeli: Redlich-Kisterov troparametarski i četveroparametarski model, Wilsonov model, model NRTL, model NRTL-MK, model UNIQUAC i model UNIFAC. Od sedam modela boljima su se pokazali Redlich-Kisterov troparametarski i četveroparametarski model te model NRTL-MK. Od ukupno sedam modela pet ima parametre sa fizikalnim smislom (Wilsonov model, model NRTL, model NRTL-MK, model UNIQUAC, model UNIFAC), a samo je jedan od tih pet u modelima koji pokazuju bolji opis eksperimentalnih podataka – model NRTL-MK. Većina modela testiranih u proračunima ima teškoća s opisom dimerizacije i multimerizacije dugolančanih alifatskih alkohola. Usprkos činjenici da bi svi sustavi u radu trebali pokazivati ponašanje binarnog eutektika sa minimumom vrelišta u sustavima *n*-oktanol (1) – *n*-oktan (2) i *n*-oktanol (1) – heksadekan (2) nema vidljivih pojava eutektične točke, dok u svim drugim postoji eutektična točka. Razlog tome je blizina eutektičnog sastava čistim komponentama.

6. LITERATURA

1. M. Rogošić, predavanja iz kolegija 'Kemijsko inženjerska termodinamika', interna skripta, FKIT, Zagreb, 2013
2. M. Yang, E. Terakawa, Y. Tanaka, T. Sotani, S. Matsuo, Solid–liquid phase equilibria in binary (1-octanol + *n*-alkane) mixtures under high pressure, Part 1. (1-octanol + *n*-tetradecane or *n*-hexadecane) systems, *Fluid Phase Equilibria*, **194–197** (2002) 1119–1129
3. M. Yang, T. Narita, Y. Tanaka, T. Sotani, S. Matsuo, Solid–liquid phase equilibria in binary (1-octanol + *n*-alkane) mixtures under high-pressure, Part 2. (1-octanol + *n*-octane, *n*-dodecane) systems, *Fluid Phase Equilibria*, **204** (2003) 55–64
4. Z. Plesnar, P. Gierycz, A. Bylicki, Vapour–liquid equilibrium and solid–liquid equilibrium in the system formed by 1-octanol and *n*-octane, *Thermochimica Acta*, **128** (1988) 93-98
5. Z. Plesnar, P. Gierycz, J. Gregorowicz, A. Bylicki, Vapour–liquid equilibrium and solid–solid equilibrium in the system formed by octan-1-ol and *n*-decane: Measurement and calculation, *Thermochimica Acta*, **150** (1989) 101-109
6. Z. Plesnar, P. Gierycz, A. Bylicki, (Solid + liquid) equilibria in (*n*-octan-1-ol + *n*-hexadecane or *n*-dodecane or *n*-undecane), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **22** (1990) 393-398
7. A. Liu, K. Pusicha, A. M. Demiriz, F. Kohler, Model for alkanol + alkane mixtures: extension and experimental verification, *Journal of Solution Chemistry*, **20** (1991) 39-56
8. K. Moorthi, P. Gierycz, I. Nagata, Prediction and correlation of excess enthalpy and excess Gibbs energy of the 1-alkanol + *n*-alkane systems, *Fluid Phase Equilibria*, **64** (1991) 13-32
9. E. S. Domalski, E. D. Hearing, Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume III, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **25** (1996) 1-525
10. T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, UNIFAC parameter table for prediction of liquid–liquid equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **20** (1981) 331–339
11. G. M. Wilson, Vapor–Liquid Equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *Journal of the American Chemical Society*, **86** (1964) 127-130
12. O. Redlich, A. T. Kister, Thermodynamics of nonelectrolyte solutions – *x-y-t* relations in a binary system, *Industrial & Engineering Chemistry*, **40** (1948) 345
13. H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal*, **14** (1968) 135–144
14. D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE Journal*, **21** (1975) 116–128
15. A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE Journal*, **21** (1975) 1086–1099

7. POPIS SIMBOLA

| | |
|----------------------|--|
| a | Aktivnost |
| A_0, A_1, A_2, A_3 | Parametri Redlich-Kisterova modela |
| A_{12}, A_{21} | Parametri modela NRTL |
| f | Fugacitivnost |
| f^\bullet | Parcijalna fugacitivnost |
| \hat{f} | Parcijalna fugacitivnost |
| \hat{f}^L | Parcijalna fugacitivnost kapljevine |
| f^{L° | Fugacitivnost čiste kapljevine |
| f^S | Fugacitivnost krutine |
| \hat{f}^S | Parcijalna fugacitivnost krutine |
| f^{S° | Fugacitivnost čiste krutine |
| f^{SCL° | Fugacitivnost čiste pothlađene kapljevine |
| f_{tt} | Fugacitivnost u trojnoj točki |
| G_{12}, G_{21} | Pomoćni parametri modela NRTL |
| H^F | Ukupna entalpija tvari u sustavu |
| H^L | Entalpija kapljevine |
| H^S | Entalpija krutine |
| h^S | Molarna entalpija krutine |
| $h^{V,id}$ | Molarna entalpija idealne pare |
| K | Konstanta multimerizacije modela NRTL-MK |
| K_d | Konstanta dimerizacije modela NRTL-MK |
| K_{21} | Omjer molarnih volumena komponenata |
| l_i | Pomoćna varijabla kod modela UNIQUAC i UNIFAC |
| n^F | Ukupna množina tvari u sustavu |
| n_k | Ukupan broj komponenata |
| n^L | Množina tvari u kapljevitofazi |
| n^S | Množina tvari u krutoj fazi |
| OF | Funkcija cilja |
| p^\bullet | Ravnotežni tlak para |
| PF | Poyntingov faktor |
| p^L | Tlak kapljevine |
| p^S | Tlak krutine |
| p_{tt} | Tlak u trojnoj točki |
| q_i | Volumni parametar komponente kod modela UNIQUAC; ukupna relativna površina čestice komponente kod modela UNIFAC |
| Q_k | Relativna površina strukturne grupe |
| r | Omjer molarnih volumena inertne komponente i monomera kod modela NRTL-MK |
| R | Opća plinska konstanta |
| r_i | Površinski parametar komponente kod modela UNIQUAC modela; Ukupni relativni volumen komponente kod modela UNIFAC |

| | |
|---------------------------------|--|
| R_k | Relativni volumen strukturne grupe |
| S | Entropija |
| T | Termodinamička temperatura |
| T^θ | Temperatura okoline |
| T^L | Temperatura kapljevine |
| T^{mod} | Temperatura proračunata modelom |
| T^S | Temperatura krutine |
| v^L | Molarni volumen kapljevine |
| v^S | Molarni volumen krutine |
| v^{SCL} | Molarni volumen pothlađene kapljevine |
| X^E | Termodinamička ekscesna funkcija |
| X^{Echem} | Asocijativni doprinos termodinamičkoj ekscesnoj funkciji |
| X^{Ephys} | Neasocijativni doprinos termodinamičkoj ekscesnoj funkciji |
| X^L | Množinski udio u kapljevitj fazi |
| X^S | Množinski udio u krutoj fazi |
| Z | Koordinacijski broj rešetke |
| α_{12}, α_{21} | Parametri neslučajnosti modela NRTL |
| γ | Koeficijent aktivnosti |
| γ^L | Koeficijent aktivnosti u kapljevine |
| γ^S | Koeficijent aktivnosti u krutini |
| Γ_k | Koeficijent aktivnosti strukturne grupe k |
| Γ_k^i | Koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u standardnom stanju |
| $\Delta c_{p,tt}^{\text{talj}}$ | Razlika toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine u trojnoj točki |
| ΔH° | Entalpija koraka uzastopne multimerizacije |
| ΔH_d° | Entalpija dimerizacije |
| Δh^{subl} | Molarna entalpija sublimacije |
| $\Delta h_{tt}^{\text{talj}}$ | Entalpija taljenja u trojnoj točki |
| ΔS° | Entropija koraka uzastopne multimerizacije |
| ΔS_d° | Entropija dimerizacije |
| $\Delta S_{tt}^{\text{talj}}$ | Entropija taljenja u trojnoj točki |
| Δv^{talj} | Molarna entalpija taljenja |
| θ | Površinski udio komponente |
| Θ | Površinski udio strukturne grupe |
| $\lambda_{12}, \lambda_{21}$ | Interakcijski parametri Wilsonova modela |
| $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$ | Parametri Wilsonova modela |
| μ^L | Kemijski potencijal kapljevine |
| μ^S | Kemijski potencijal krutine |
| ν_k | Brojnost grupe k u čestici |
| τ_{12}, τ_{21} | Interakcijski parametri modela NRTL i UNIQUAC |
| $\hat{\phi}_i$ | Parcijalni koeficijent fugacitivnosti |
| ϕ_{A1} | Volumni udio monomera |
| ϕ_i | Volumni udio |

| | |
|-------------|--|
| φ^* | Ravnotežni koeficijent fugacivnosti |
| χ | Srednji stupanj asocijacije |
| ψ_k | Parametar međudjelovanja strukturnih grupa |

8. PRILOG

Ispis koda izrađenoga u programskom paketu Wolfram-Mathematica 10.4 za proračun parametara modela koeficijenta aktivnosti i usporedbu eksperimentalnih i modelom izračunatih ravnotežnih dijagrama kapljovina-krutina u sustavu n -oktanol – n -oktan.

```
(*Sustav n-oktanol (1) - oktan (2)*)

(*podaci*)
ClearAll["Global`*"];
x1 = {0.0097, 0.0104, 0.0172, 0.0202, 0.0259, 0.0486, 0.1078, 0.1977, 0.2979,
      0.4017, 0.5002, 0.5485, 0.571, 0.5986, 0.6328, 0.6506, 0.7015, 0.8011, 0.8995, 0.979};
T = {223.53, 226.48, 228.45, 229.82, 231.2, 233.28, 237.89, 241.94, 244.29,
     247.4, 248.59, 249.36, 249.81, 249.89, 250.63, 250.91, 251.79, 253.87,
     255.81, 257.69};
x2 = 1 - x1;

podaci00 = Transpose[{x2, T}];
slika00 = ListPlot[podaci00, PlotStyle -> Black];

nd = Length[x1];
nd2 = 0;

RR = 8.314;

Δh1 = 42.319 * 1000;
Tm1 = 258.10;
Δh2 = 20.74 * 1000;
Tm2 = 216.3;

(*Redlich Kister*)

lnγ2RK := x1[[i]]^2 (A0 + 5 A2 + 4 A2 x1[[i]] (-4 + 3 x1[[i]]) + A1 (-3 + 4 x1[[i]]));
lnγ1RK := x2[[i]]^2 (A0 + 5 A2 + A1 (3 - 4 x2[[i]]) + 4 A2 x2[[i]] (-4 + 3 x2[[i]]));

T2RK = Table[ $\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{Δh2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma2RK)\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1RK = Table[ $\left(\frac{1}{Tm1} - \frac{RR}{Δh1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma1RK)\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TmodRK = Flatten[{T2RK, T1RK}];

OF1 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodRK[[i]])^2$ ;

sol01 = FindMinimum[OF1, {{A0, 1}, {A1, 1}, {A2, 1}}];
Print[sol01];
A0 = sol01[[2, 1, 2]];
A1 = sol01[[2, 2, 2]];
A2 = sol01[[2, 3, 2]];
```



```

lnγ2RK = Table[x1[[i]]^2 (A0 + 5 A2 + 4 A2 x1[[i]] (-4 + 3 x1[[i]]) + A1 (-3 + 4 x1[[i]])),
  {i, 1, nd2}];
lnγ1RK = Table[x2[[i]]^2 (A0 + 5 A2 + A1 (3 - 4 x2[[i]]) + 4 A2 x2[[i]] (-4 + 3 x2[[i]])),
  {i, nd2 + 1, nd}];
lnγRK = Flatten[{lnγ2RK, lnγ1RK}];
T2RK = Table[ $\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma RK[[i]])\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1RK = Table[ $\left(\frac{1}{Tm1} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma RK[[i]])\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TRK = Flatten[{T2RK, T1RK}];

podaci01 = Transpose[{x2, TRK}];
slika01 = ListPlot[podaci01, Joined -> True, PlotStyle -> Blue];
Show[slika00, slika01, PlotRange -> {{0, 1}, Automatic}]

```

(*Redlich Kister IV*)

```
Clear[A0, A1, A2];
```

```

lnγ2RKIV :=
  x1[[i]]^2
  (A0 + A1 (-3 + 4 x1[[i]]) +
   (-1 + 2 x1[[i]]) (A2 (-5 + 6 x1[[i]]) + A3 (-1 + 2 x1[[i]]) (-7 + 8 x1[[i]])));
lnγ1RKIV :=
  x2[[i]]^2
  (A0 + A1 (3 - 4 x2[[i]]) +
   (-1 + 2 x2[[i]]) (A2 (-5 + 6 x2[[i]]) + A3 (-7 + 2 (11 - 8 x2[[i]]) x2[[i]])));

```

```

T2RKIV = Table[ $\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma 2RKIV)\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1RKIV = Table[ $\left(\frac{1}{Tm1} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma 1RKIV)\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];

```

```
TmodRKIV = Flatten[{T2RKIV, T1RKIV}];
```

$$OF2 = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodRKIV[[i]])^2;$$

```
sol02 = FindMinimum[OF2, {{A0, 1}, {A1, 1}, {A2, 1}, {A3, 1}}];
```

```
Print[sol02];
```

```
A0 = sol02[[2, 1, 2]];
```

```
A1 = sol02[[2, 2, 2]];
```

```
A2 = sol02[[2, 3, 2]];
```

```
A3 = sol02[[2, 4, 2]];
```

```

lnγ2RKIV =
Table[
  x1[[i]]2
  (A0 + A1 (-3 + 4 x1[[i]]) +
   (-1 + 2 x1[[i]]) (A2 (-5 + 6 x1[[i]]) + A3 (-1 + 2 x1[[i]]) (-7 + 8 x1[[i]]))),
  {i, 1, nd2}];
lnγ1RKIV =
Table[
  x2[[i]]2
  (A0 + A1 (3 - 4 x2[[i]]) +
   (-1 + 2 x2[[i]]) (A2 (-5 + 6 x2[[i]]) + A3 (-7 + 2 (11 - 8 x2[[i]]) x2[[i]]))),
  {i, nd2 + 1, nd}];

lnγRKIV = Flatten[{lnγ2RKIV, lnγ1RKIV}];

T2RKIV = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{RKIV}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1RKIV = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{RKIV}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TRKIV = Flatten[{T2RKIV, T1RKIV}];

podaci02 = Transpose[{x2, TRKIV}];
slika02 = ListPlot[podaci02, Joined -> True, PlotStyle -> Gray];
Show[slika00, slika02, PlotRange -> {{0, 1}, Automatic}]

(*Wilson*)

v2 = 163.53 / 1000000;
v1 = 158.37 / 1000000;
K21 =  $\frac{v2}{v1}$ ;

Δ12 := K21 Exp[ $-\frac{\lambda_{12}}{RR T[[i]]}$ ];
Δ21 :=  $\frac{1}{K21}$  Exp[ $-\frac{\lambda_{21}}{RR T[[i]]}$ ];

lnγ2W := Log[Δ21 x1[[i]] + (1 - x1[[i]])] -
  x1[[i]]  $\left(\frac{\Delta_{12}}{x1[[i]] + \Delta_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])}\right)$ ;
lnγ1W := -Log[x1[[i]] + Δ12 (1 - x1[[i]])] +
  (1 - x1[[i]])  $\left(\frac{\Delta_{12}}{x1[[i]] + \Delta_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])}\right)$ ;

```

```

T2W = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{2W})\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1W = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{1W})\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TmodW = Flatten[{T2W, T1W}];

OF3 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodW[[i]])^2$ ;
sol03 = FindMinimum[OF3, {{λ12, 10}, {λ21, 10}}];
Print[sol03];
λ12 = sol03[[2, 1, 2]];
λ21 = sol03[[2, 2, 2]];

lnγ2W =
Table[ $\text{Log}[\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])] -$ 
 $x1[[i]] \left( \frac{\Lambda_{12}}{x1[[i]] + \Lambda_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])} \right)$ , {i, 1, nd2}];
lnγ1W =
Table[- $\text{Log}[x1[[i]] + \Lambda_{12} (1 - x1[[i]])] +$ 
 $(1 - x1[[i]]) \left( \frac{\Lambda_{12}}{x1[[i]] + \Lambda_{12} (1 - x1[[i]])} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x1[[i]] + (1 - x1[[i]])} \right)$ ,
{i, nd2 + 1, nd}];

lnγW = Flatten[{lnγ2W, lnγ1W}];

T2W = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{2W}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1W = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{1W}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TW = Flatten[{T2W, T1W}];

podaci03 = Transpose[{x2, TW}];
slika03 = ListPlot[podaci03, Joined → True, PlotStyle → Red];
Show[slika00, slika03, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

(*NRTL*)

α12 = 0.3;
τ12 := A12 / T[[i]];
τ21 := A21 / T[[i]];
G12 := Exp[-α12 τ12];
G21 := Exp[-α12 τ21];
lnγ2NRTL :=  $x1[[i]]^2 \left( \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x1[[i]] G_{12} + (1 - x1[[i]])} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x1[[i]] + (1 - x1[[i]]) G_{21})^2} \right)$ ;
lnγ1NRTL :=
 $(1 - x1[[i]])^2 \left( \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x1[[i]] + (1 - x1[[i]]) G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x1[[i]] G_{12} + (1 - x1[[i]])^2} \right)$ ;

```

```

T2NRTL = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{2NRTL})\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1NRTL = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{1NRTL})\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TmodNRTL = Flatten[{T2NRTL, T1NRTL}];

OF4 =  $\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodNRTL[[i]])^2$ ;
sol04 = FindMinimum[OF4, {{A12, 1000}, {A21, 1000}}];
Print[sol04];
A12 = sol04[[2, 1, 2]];
A21 = sol04[[2, 2, 2]];

ln $\gamma_{2NRTL}$  =
Table[ $x1[[i]]^2 \left( \tau_{12} \left( \frac{G12}{x1[[i]] G12 + (1 - x1[[i])} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G21}{(x1[[i]] + (1 - x1[[i])) G21} \right)^2$ ,
{i, 1, nd2}];
ln $\gamma_{1NRTL}$  =
Table[ $(1 - x1[[i]])^2 \left( \tau_{21} \left( \frac{G21}{x1[[i]] + (1 - x1[[i])} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G12}{(x1[[i]] G12 + (1 - x1[[i]))} \right)^2$ ,
{i, nd2 + 1, nd}];
ln $\gamma_{NRTL}$  = Flatten[{ln $\gamma_{2NRTL}$ , ln $\gamma_{1NRTL}$ ];

T2NRTL = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{NRTL}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1NRTL = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{NRTL}[[i]])\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TNRTL = Flatten[{T2NRTL, T1NRTL}];

podaci04 = Transpose[{x2, TNRTL}];
slika04 = ListPlot[podaci04, Joined -> True, PlotStyle -> Green];
Show[slika00, slika04, PlotRange -> {{0, 1}, Automatic}]

(*UNIQUAC*)

z = 10;
Clear[A12, A21];
 $\tau_{12} := A12 / T[[i]]$ ;
 $\tau_{21} := A21 / T[[i]]$ ;
r1 = 6.6219;
r2 = 5.8486;
q1 = 5.828;
q2 = 4.936;
l1 =  $\frac{z}{2} (r1 - q1) - (r1 - 1)$ ;
l2 =  $\frac{z}{2} (r2 - q2) - (r2 - 1)$ ;

```

$$\begin{aligned}\theta_1 &:= \frac{x1[[i]] q1}{x1[[i]] q1 + x2[[i]] q2}; \\ \theta_2 &:= 1 - \theta_1; \\ \phi_1 &:= \frac{x1[[i]] r1}{x1[[i]] r1 + x2[[i]] r2}; \\ \phi_2 &:= 1 - \phi_1;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln\gamma_2\text{UNIQUEAC} &:= \frac{z}{2} q2 \text{Log}\left[\frac{\theta_2}{\phi_2}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi_2}{x2[[i]]}\right] + 12 - \frac{(11 x1[[i]] + 12 x2[[i]]) \phi_2}{x2[[i]]} + \\ & q2 \left(1 - \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1 \tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \text{Log}[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]\right); \\ \ln\gamma_1\text{UNIQUEAC} &:= \frac{z}{2} q1 \text{Log}\left[\frac{\theta_1}{\phi_1}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi_1}{x1[[i]]}\right] + 11 - \frac{(11 x1[[i]] + 12 x2[[i]]) \phi_1}{x1[[i]]} + \\ & q1 \left(1 - \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \text{Log}[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}]\right);\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{T2UNIQUEAC} &= \text{Table}\left[\left(\frac{1}{\text{Tm}2} - \frac{\text{RR}}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_2\text{UNIQUEAC})\right)^{-1}, \{i, 1, \text{nd}2\}\right]; \\ \text{T1UNIQUEAC} &= \text{Table}\left[\left(\frac{1}{\text{Tm}1} - \frac{\text{RR}}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_1\text{UNIQUEAC})\right)^{-1}, \{i, \text{nd}2 + 1, \text{nd}\}\right]; \\ \text{TmodUNIQUEAC} &= \text{Flatten}\{\text{T2UNIQUEAC}, \text{T1UNIQUEAC}\};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{OF5} &= \frac{1}{\text{nd}} \sum_{i=1}^{\text{nd}} (\text{T}[[i]] - \text{TmodUNIQUEAC}[[i]])^2; \\ \text{sol105} &= \text{FindMinimum}[\text{OF5}, \{\{A12, 10\}, \{A21, 50\}\}]; \\ \text{Print}[\text{sol105}]; \\ A12 &= \text{sol105}[[2, 1, 2]]; \\ A21 &= \text{sol105}[[2, 2, 2]];\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln\gamma_2\text{UNIQUEAC} &= \\ & \text{Table}\left[\frac{z}{2} q2 \text{Log}\left[\frac{\theta_2}{\phi_2}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi_2}{x2[[i]]}\right] + 12 - \frac{(11 x1[[i]] + 12 x2[[i]]) \phi_2}{x2[[i]]} + \right. \\ & \left. q2 \left(1 - \frac{\theta_2}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1 \tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \text{Log}[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]\right), \{i, 1, \text{nd}2\}\right]; \\ \ln\gamma_1\text{UNIQUEAC} &= \\ & \text{Table}\left[\frac{z}{2} q1 \text{Log}\left[\frac{\theta_1}{\phi_1}\right] + \text{Log}\left[\frac{\phi_1}{x1[[i]]}\right] + 11 - \frac{(11 x1[[i]] + 12 x2[[i]]) \phi_1}{x1[[i]]} + \right. \\ & \left. q1 \left(1 - \frac{\theta_2 \tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\theta_1}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \text{Log}[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}]\right), \{i, \text{nd}2 + 1, \text{nd}\}\right]; \\ \ln\gamma\text{UNIQUEAC} &= \text{Flatten}\{\ln\gamma_2\text{UNIQUEAC}, \ln\gamma_1\text{UNIQUEAC}\};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{T2UNIQUEAC} &= \text{Table}\left[\left(\frac{1}{\text{Tm}2} - \frac{\text{RR}}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma\text{UNIQUEAC}[[i]])\right)^{-1}, \{i, 1, \text{nd}2\}\right]; \\ \text{T1UNIQUEAC} &= \text{Table}\left[\left(\frac{1}{\text{Tm}1} - \frac{\text{RR}}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma\text{UNIQUEAC}[[i]])\right)^{-1}, \{i, \text{nd}2 + 1, \text{nd}\}\right]; \\ \text{TUNIQUEAC} &= \text{Flatten}\{\text{T2UNIQUEAC}, \text{T1UNIQUEAC}\};\end{aligned}$$

```

podaci05 = Transpose[{x2, TUNIQUAC}];
slika05 = ListPlot[podaci05, Joined → True, PlotStyle → Magenta];
Show[slika00, slika05, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

(*UNIFAC*)

(*definiranje naziva komponenata i grupa*)
komp = {"n-oktanol", "oktan"};
grupe = {"CH3", "CH2", "OH"};

(*definiranje broja grupa i broja komponenata*)
ng = 3;
nk = 2;

(*interakcijski parametri*)
a = {{0, 0, 644.6}, {0, 0, 644.6}, {328.2, 328.2, 0}};
ψ = Table[Exp[- $\frac{a}{T[[zz]]}$ ], {zz, 1, nd}];

(*koordinacijski broj resetke*)
z = 10;

(*povrsinski i volumni parametri grupa*)
Q = {0.848, 0.540, 1.200};
R = {0.9011, 0.6744, 1.0000};

(*brojnost grupa po komponentama*)
(*grupe - redak, komponente-stupac*)
v = {{1, 2}, {7, 6}, {1, 0}};
r = {}; q = {};

(*volumni i povrsinski parametri komponenata*)
Do[AppendTo[r,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,i]} R_{[k]}$ ]; AppendTo[q,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,i]} Q_{[k]}$ ], {i, 1, nk}];

(*pomocne varijable proracuna*)
l = {};
Do[AppendTo[l,  $\frac{z}{2} (r_{[i]} - q_{[i]}) - (r_{[i]} - 1)$ ], {i, 1, nk}];

```

(*izracunavanje volumnih i povrskih udjela komponenata u sustavu*)

$$\theta_1 = \frac{q_{[1]} x_1}{q_{[1]} x_1 + q_{[2]} x_2};$$

$$\theta_2 = \frac{q_{[2]} x_2}{q_{[1]} x_1 + q_{[2]} x_2};$$

$$\varphi_1 = \frac{r_{[1]} x_1}{r_{[1]} x_1 + r_{[2]} x_2};$$

$$\varphi_2 = \frac{r_{[2]} x_2}{r_{[1]} x_1 + r_{[2]} x_2};$$

$$\ln \gamma_{C1} = \text{Log} \left[\frac{\varphi_1}{x_1} \right] + \frac{z}{2} q_{[1]} \text{Log} \left[\frac{\theta_1}{\varphi_1} \right] + l_{[1]} - \frac{\varphi_1}{x_1} (x_1 l_{[1]} + x_2 l_{[2]});$$

$$\ln \gamma_{C2} = \text{Log} \left[\frac{\varphi_2}{x_2} \right] + \frac{z}{2} q_{[2]} \text{Log} \left[\frac{\theta_2}{\varphi_2} \right] + l_{[2]} - \frac{\varphi_2}{x_2} (x_1 l_{[1]} + x_2 l_{[2]});$$

(*brojcani udio grupa u čistim komponentama*)

X = {};

Do[Do[AppendTo[X, $\frac{V_{[1,i]}}{\sum_{m=1}^{ng} V_{[m,i]}}$], {1, 1, ng}], {i, 1, nk}];

X = Transpose[Partition[X, ng]];

(*površinski udio grupa u čistim komponentama*)

ee = {};

Do[Do[AppendTo[ee, $\frac{X_{[1,i]} Q_{[1]}}{\sum_{m=1}^{ng} X_{[m,i]} Q_{[m]}}$], {1, 1, ng}], {i, 1, nk}];

ee = Transpose[Partition[ee, ng]];

(*logaritam rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti grupa u čistim komponentama*)

lnΓI = {};

Do[Do[Do[AppendTo[lnΓI, $Q_{[k]} \left(1 - \text{Log} \left[\sum_{m=1}^{ng} \theta_{[m,i]} \psi_{[m,m,k]} \right] - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\theta_{[1,i]} \psi_{[m,k,l]}}{\sum_{m=1}^{ng} \theta_{[m,i]} \psi_{[m,m,l]}} \right)$], {k, 1, ng}], {i, 1, nk}], {zz, 1, nd}];

lnΓI1 = Partition[lnΓI, ng];

lnΓI2 = Partition[lnΓI1, nk];

lnΓI = {};

Do[lnΓI3 = Transpose[lnΓI2[{zz}]]; AppendTo[lnΓI, lnΓI3], {zz, 1, nd}];

(*petlja za izracunavanje rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti za razlicite sastave otopine,x1*)

lnγR1 = {};

lnγR2 = {};

```

Do[
  (*brojcani udio grupa u sustavu*)
  XX = {};
  Do[AppendTo[XX,  $\frac{v_{[m,1]} x1[[zz]] + v_{[m,2]} x2[[zz]]}{x1[[zz]] \sum_{j=1}^{ng} v_{[j,1]} + x2[[zz]] \sum_{j=1}^{ng} v_{[j,2]}}$ ], {m, 1, ng}];

  (*povrsinski udio grupa u sustavu*)
  eeee = {};
  Do[AppendTo[eeee,  $\frac{XX_{[m]} Q_{[m]}}{\sum_{l=1}^{ng} XX_{[l]} Q_{[l]}}$ ], {m, 1, ng}];

  (*logaritam rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti grupa u sustavu*)
  lnGamma = {};
  Do[AppendTo[lnGamma,  $Q_{[k]} \left( 1 - \text{Log} \left[ \sum_{m=1}^{ng} eeeee_{[m]} \psi_{[m,k,1]} \right] - \sum_{l=1}^{ng} \frac{eeee_{[l]} \psi_{[m,k,1]}}{\sum_{m=1}^{ng} eeeee_{[m]} \psi_{[m,m,1]}} \right)$ ], {k, 1, ng}];

  (*izracunavanje rezidualnog doprinosa koeficijentu aktivnosti*)
  AppendTo[lnGammaR1,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,1]} (\ln\Gamma_{[k]} - \ln\Gamma_{[m,k,1]})$ ];
  AppendTo[lnGammaR2,  $\sum_{k=1}^{ng} v_{[k,2]} (\ln\Gamma_{[k]} - \ln\Gamma_{[m,k,2]})$ ];

  (*kraj petlje*)
  , {zz, 1, nd}];

lnGamma2UNIFAC = Table[lnGammaC2[[i]] + lnGammaR2[[i]], {i, 1, nd2}];
lnGamma1UNIFAC = Table[lnGammaC1[[i]] + lnGammaR1[[i]], {i, nd2 + 1, nd}];
lnGammaUNIFAC = Flatten[{lnGamma2UNIFAC, lnGamma1UNIFAC}];

T2UNIFAC = Table[ $\left( \frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\GammaUNIFAC[[i]]) \right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1UNIFAC = Table[ $\left( \frac{1}{Tm1} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\GammaUNIFAC[[i]]) \right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TUNIFAC = Flatten[{T2UNIFAC, T1UNIFAC}];

podaci06 = Transpose[{x2, TUNIFAC}];
slika06 = ListPlot[podaci06, Joined -> True, PlotStyle -> Cyan];
Show[slika00, slika06, PlotRange -> {{0, 1}, Automatic}]

```


(*NRTL-MK*)

```
Clear[Kd, K, α12, τ12, τ21, G12, G21, φ1, φ2, lny2NRTL, lny1NRTL];
Kdlist = Flatten[Table[Table[nn*10mm, {nn, 1, 9}], {mm, 0, 8}]];
Kdlength = Length[Kdlist];
Klist = Flatten[Table[Table[nn*10mm, {nn, 1, 9}], {mm, 0, 5}]];
Klength = Length[Klist];
listsol = {};
```

```
Do[
  Do[
```

```
    Clear[A12, A21];
```

```
    Kd = Kdlist[[mm]];
    K = Klist[[nn]];

```

```
    α12 = 0.3;
```

```
    τ12 := A12 / T[[i]];
    τ21 := A21 / T[[i]];
    G12 := Exp[-α12 τ12];
    G21 := Exp[-α12 τ21];
```

```
    lny2NRTL := x1[[i]]2  $\left( \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1[[i]] G_{12} + (1 - x_1[[i])} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1[[i]] + (1 - x_1[[i])) G_{21}} \right)^2$ ;
```

```
    lny1NRTL :=
```

```
      (1 - x1[[i]])2  $\left( \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1[[i]] + (1 - x_1[[i])) G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1[[i]] G_{12} + (1 - x_1[[i]))^2} \right)^2$ ;
```

```
    φ1 :=  $\frac{v_1 x_1[[i]]}{v_1 x_1[[i]] + v_2 x_2[[i]]}$ ;
```

```
    φ2 :=  $\frac{v_2 x_2[[i]]}{v_1 x_1[[i]] + v_2 x_2[[i]]}$ ;
```

```
    φA1 :=  $\frac{2 \phi_1}{1 + K E \phi_1 + ((1 + K E \phi_1)^2 + 4 (Kd - K) E \phi_1)^{0.5}}$ ;
```

```
    X :=  $\frac{1 + \frac{Kd E \phi A1}{1 - K E \phi A1}}{1 - \frac{Kd}{K} \left( 1 + \frac{\log(1 - K E \phi A1)}{K E \phi A1} \right)}$ ;
```

```

phiA10 := 
$$\frac{2}{1 + K E + ((1 + K E)^2 + 4 (Kd - K) E)^{0.5}}$$
;
chi0 := 
$$\frac{1 + \frac{Kd E \phi A10}{1 - K E \phi A10}}{1 - \frac{Kd}{K} \left(1 + \frac{\text{Log}[1 - K E \phi A10]}{K E \phi A10}\right)}$$
;
gamma2MK := 
$$\frac{\phi 2}{x2[[i]]} \text{Exp}\left[1 - \phi 2 \frac{\chi x2[[i]] + x1[[i]]}{\chi x2[[i]]}\right]$$
;
gamma1MK := 
$$\frac{\phi A1}{x1[[i]] \phi A10} \text{Exp}\left[\frac{1}{\chi 0} - \phi 1 \left(\frac{1}{\chi} + \frac{x2[[i]]}{x1[[i]]}\right)\right]$$
;

lngamma2MK := Log[gamma2MK];
lngamma1MK := Log[gamma1MK];

lngamma2NRTLKM := lngamma2NRTL + lngamma2MK;
lngamma1NRTLKM := lngamma1NRTL + lngamma1MK;

T2NRTLKM = Table[
$$\left(\frac{1}{Tm2} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \text{lngamma2NRTLKM})\right)^{-1}$$
, {i, 1, nd2}];
T1NRTLKM = Table[
$$\left(\frac{1}{Tm1} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \text{lngamma1NRTLKM})\right)^{-1}$$
, {i, nd2 + 1, nd}];
TmodNRTLKM = Flatten[{T2NRTLKM, T1NRTLKM}];

OF7 = 
$$\frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} (T[[i]] - TmodNRTLKM[[i]])^2$$
;
sol07 = FindMinimum[OF7, {{A12, 1000}, {A21, 1000}}];
A12 = sol07[[2, 1, 2]];
A21 = sol07[[2, 2, 2]];

AppendTo[listsol, {Kd, K, sol07[[1]], sol07[[2, 1, 2]], sol07[[2, 2, 2]]}];

, {nn, 1, Klength}];
Print[mm];
, {mm, 1, Kdlength}];

OFvrijed = Transpose[listsol][[3]];
minimum = Min[OFvrijed];
pozicija = Position[OFvrijed, minimum][[1, 1]];
rjesenje = listsol[[pozicija]];
Print[rjesenje];
Kd = rjesenje[[1]];
K = rjesenje[[2]];
A12 = rjesenje[[4]];
A21 = rjesenje[[5]];

```

```

T2NRTLМК = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{RR}{\Delta h2} (\text{Log}[x2[[i]]] + \ln\gamma_{2NRTLМК})\right)^{-1}$ , {i, 1, nd2}];
T1NRTLМК = Table[ $\left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{RR}{\Delta h1} (\text{Log}[x1[[i]]] + \ln\gamma_{1NRTLМК})\right)^{-1}$ , {i, nd2 + 1, nd}];
TNRTLМК = Flatten[{T2NRTLМК, T1NRTLМК}];

podaci07 = Transpose[{x2, TNRTLМК}];
slika07 = ListPlot[podaci07, Joined → True, PlotStyle → Purple];
Show[slika00, slika07, PlotRange → {{0, 1}, Automatic}]

Show[slika00, slika01, slika02, slika07]
Show[slika00, slika03, slika04, slika05, slika06]

```