

Ово дело је заштићено лиценцом Креативне заједнице Ауторство – некомерцијално – без прерада¹.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



¹ Опис лиценци Креативне заједнице доступан је на адреси creativecommons.org.rs/?page_id=74.

"Сва права задржава издавач. Забрањена је свака употреба или трансформација електронског документа осим оних који су експлицитно дозвољени Creative Commons лиценцом која је наведена на почетку публикације."

"Sva prava zadržava izdavač. Zabranjena je svaka upotreba ili transformacija elektronskog dokumenta osim onih koji su eksplicitno dozvoljeni Creative Commons licencom koja je navedena na početku publikacije."



Универзитет у Новом Саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију и
заштиту животне средине



Бранко Кордић

Практикум из физичке хемије површина

Нови Сад, 2025



Универзитет у Новом Саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију и
заштиту животне средине



Бранко Кордић

Практикум из физичке хемије површина

Нови Сад, 2025

Назив практикума: Практикум из физичке хемије површина

Аутор: Бранко Кордић

Рецензенти: Др Бранислав Јовић, редовни професор Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду
Др Душан Димић, ванредни професор Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду

Издавач: Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 3

Главни и одговорни уредник: Др Срђан Рончевић, редовни професор, декан Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду

Практикум је одобрен за употребу одлуком Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Новом Саду на седници одржаној 11. 7. 2025. године (решење број 0602-07-230/25-6 од 14. 7. 2025).

© Природно-математички факултет, Нови Сад, 2025. Сва права задржава издавач. Није дозвољено да књига или њени делови буду репродуковани на било који начин без дозволе издавача или аутора.

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

544(075.8)(076)

КОРДИЋ, Бранко, 1988-

Практикум из физичке хемије површина [Електронски извор] / Бранко Кордић. - Нови Сад : Природно-математички факултет Департман за хемију, биохемију и заштиту животне средине, 2025

Начин приступа

(URL): https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/kordic_praktikum_iz_fizicke_hemije_povrsina.pdf. - Opis zasnovan na stanju na dan 29.7.2025. - Насл. са насловног екрана. - Библиографија.

ISBN 978-86-7031-722-2

а) Физичка хемија - Практикуми

COBISS.SR-ID 173047561

ISBN 978-86-7031-722-2

Тираж: електронско издање. Редактор: Анадол Гегих.

Предговор

Практикум из физичке хемије површина намењен је извођењу рачунарских вежби у оквиру изборног предмета Физичка хемија површина, који се реализује на студијском програму Мастер академских студија хемије. С обзиром на то да су се студенти Мастер студија већ упознали са извођењем адсорпционих експеримената током основних студија хемије, акценат вежби у овом практикуму је на рачунарску обраду експерименталних података. Циљ практикума је да оспособи студенте за самосталну обраду експерименталних података добијених из кинетичких и равнотежних адсорпционих експеримената, као и за интерпретацију добијених резултата.

У овом практикуму ће као најдоступнији софтвер за обраду података бити коришћен програм Мајкрософт Ексел (Microsoft Excel, Microsoft Corporation). Принципи и закључци који су представљени у оквиру вежби су општег карактера, те ће студенти који савладају материјал овог практикума бити у могућности да се лако упознају са применом других рачунарских алата за обраду података. За успешан рад у оквиру практикума неопходно је да студенти имају основно знање о раду на рачунару и познавање основа рада у програму Ексел. Прва вежба има уводни карактер и служи за упознавање студената са методом фитовања података, која ће бити коришћена и у већем броју каснијих вежби. Практикум је осмишљен тако да се вежбе изводе у хронолошком редоследу, при чему се неке од њих надовезују једна на другу, користећи исти сет података.

Желим да се искрено захвалим свом ментору, др Браниславу Јовићу, редовном професору Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду, који ме је увео у ову област физичке хемије, као и на рецензији самог практикума. Дубоко се захваљујем и др Душану Димићу, ванредном професору Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, чије су сугестије и примедбе значајно допринеле побољшању коначне верзије овог практикума.

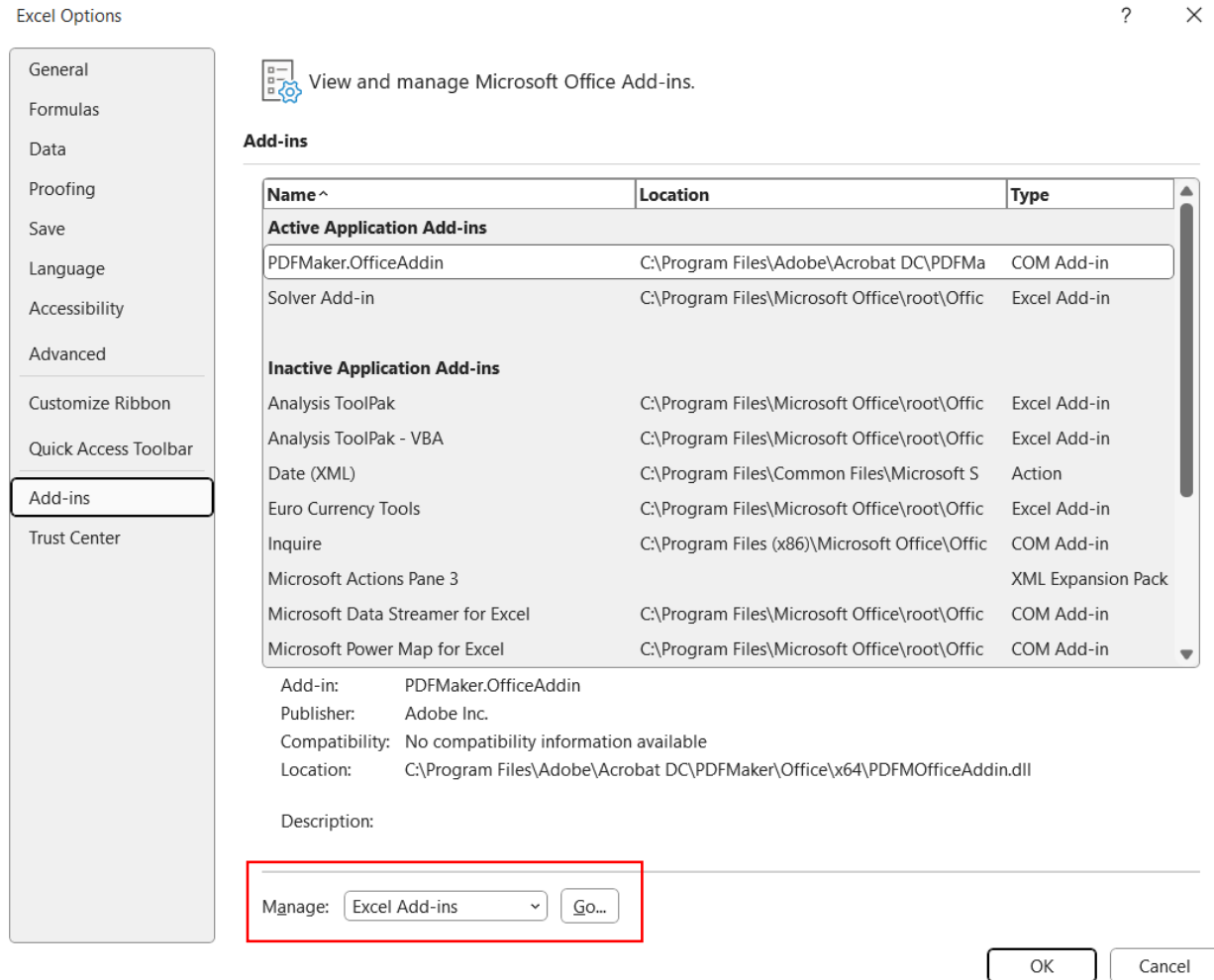
Посебну захвалност дугујем др Крису Хозу (Dr Chris Hawes), предавачу на Школи за хемијске и физичке науке, Универзитета у Килу (School of Chemical and Physical Sciences, Keele University, United Kingdom) за помоћ и сугестије око поставке прорачуна за одређивања промене енталпије адсорпције гасова на металоорганским умреженим полимерима.

Садржај

Вежба 1. Фитовање експерименталних података коришћењем програмског додатка Решавач у програму Microsoft Excel	1
Вежба 2. Фитовање кинетичких података адсорпције моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда.....	12
Вежба 3. Одређивање коефицијента транспорта масе кроз гранични слој, k_f	24
Вежба 4. Фитовање равнотежних података адсорпције моделима изотерми по Ленгмиру и Фројндлиху	32
Вежба 5. Фитовање равнотежних података адсорпције моделом Сипсове тро-параметарске изотерме.....	40
Вежба 6. Одређивање коефицијента површинске дифузије, D_s	45
Вежба 7. Одређивање специфичне површине адсорбента применом БЕТ изотерме	54
Вежба 8. Одређивање промене енталпије адсорпције угљен-диоксида на металоорганској умреженој структури Клаузијус-Клапејроновим приступом, коришћењем Сипсове изотерме.....	65
Вежба 9. Одређивање промене енталпије адсорпције угљен-диоксида на металоорганском умреженом полимеру коришћењем виријалне једначине	74
Вежба 10. Одређивање промене енталпије адсорпције из водене средине	84
Литература	92
Прилог	93

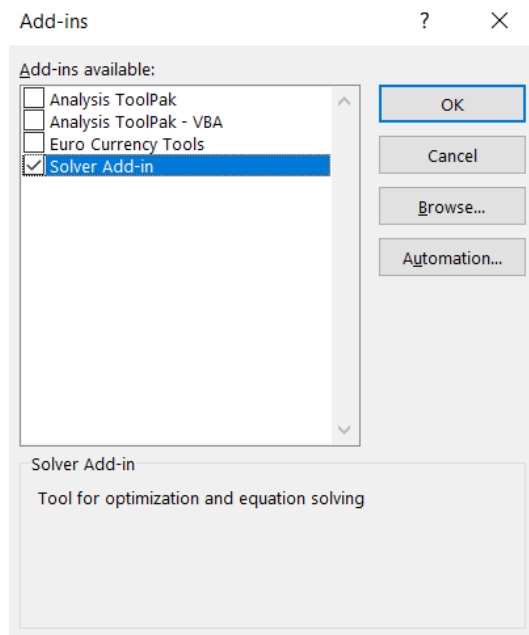
Вежба 1. Фитовање експерименталних података коришћењем програмског додатка Решавач у програму Microsoft Excel

Како би програм Мајкрософт Ексел (MS Excel) могао да се користи за фитовање експерименталних података применом једначина које су дате у овом практикуму, неопходно је инсталирати програмски додаток Решавач (Solver, назив на српском преузет са сајта Microsoft Office 365, <https://www.microsoft.com/sr-latn-rs/>). Да би се то постигло, потребно је отворити програм MS Excel (Слика 1.1), а затим приступити картици Опције (File > Options). У прозору који се отвори, потребно је да одаберете картицу Додаци (Add-Ins) и у кутији за управљање (Manage box) изаберете опцију Ексел додаци (Excel Add-Ins), након чега треба кликнути на дугме Иди (Go).



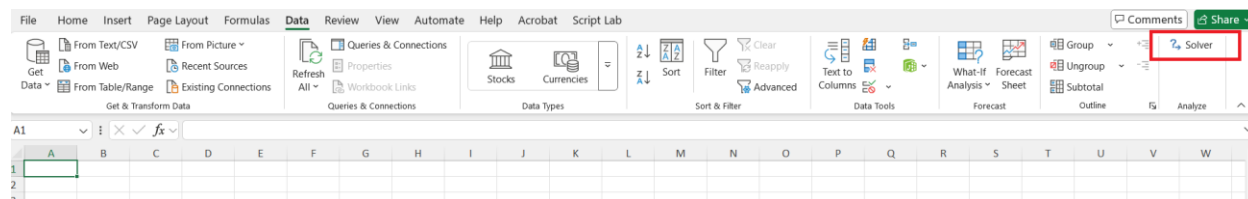
Слика 1.1 Опције за додатке у Екселу.

Након овога, отвориће се прозор са списком доступних додатака (Add-Ins available), где је потребно да се означи кутија испред опције Решавач (Solver), а затим притиснете дугме ОК (Слика 1.2).



Слика 1.2 Одабир додатака у Екселу

Када се додаток учита, опција Решавач ће бити доступна у групи Анализирај (Analyze) на картици Подаци (Data tab) у оквиру основног прозора Ексела (Слика 1.3).



Слика 1.3 Положај опције Решавач у кутији са алатима

Како би се применио додаток Решавач за фитовање података, неопходно је користити алгоритам за нелинеарну итеративну методу најмањих квадрата. Ова метода је једна од најједноставнијих за анализу главних компоненти (*eng.* Principal Component Analysis (ПЦА)) и често се користи у аналитичким истраживањима.

Ако сет података садржи N вредности, означене као $y_1, y_2, y_3, \dots, y_N$, при чему је свака вредност повезана са одговарајућом вредношћу коју предвиђа модел који се користи за фитовање, $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \dots, \hat{y}_N$, разлика између експерименталне и предвиђене вредности представља остатак, ε_i :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (1)$$

За утврђивање квалитета модела који описује експерименталне податке, најчешће се користи коефицијент детерминације, R^2 . Ако је средња вредност експерименталних података дата као

аритметичка средина $\bar{y}$, варијансу датог сета података могуће је одредити применом две суме квадрата.

Да би се одредио коефицијент детерминације R^2 , потребно је прво израчунати суму квадрата остатака, RSS (eng. Residual Sum of Squares), као и укупну суму квадрата, TSS (eng. Total Sum of Squares):

$$RSS = \sum_i \varepsilon_i^2 \quad (2)$$

$$TSS = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (3)$$

Коефицијент детерминације се добија из израза:

$$R^2 = 1 - \frac{RSS}{TSS} \quad (4)$$

Фитовање података коришћењем додатка Решавач у програму Ексел биће испитано на сету података који су добијени праћењем процеса адсорпције сирћетне киселине на дрвеном угљу (Табела 1.1). У овом примеру, користимо експоненцијални модел Фројндлихове изотерме:

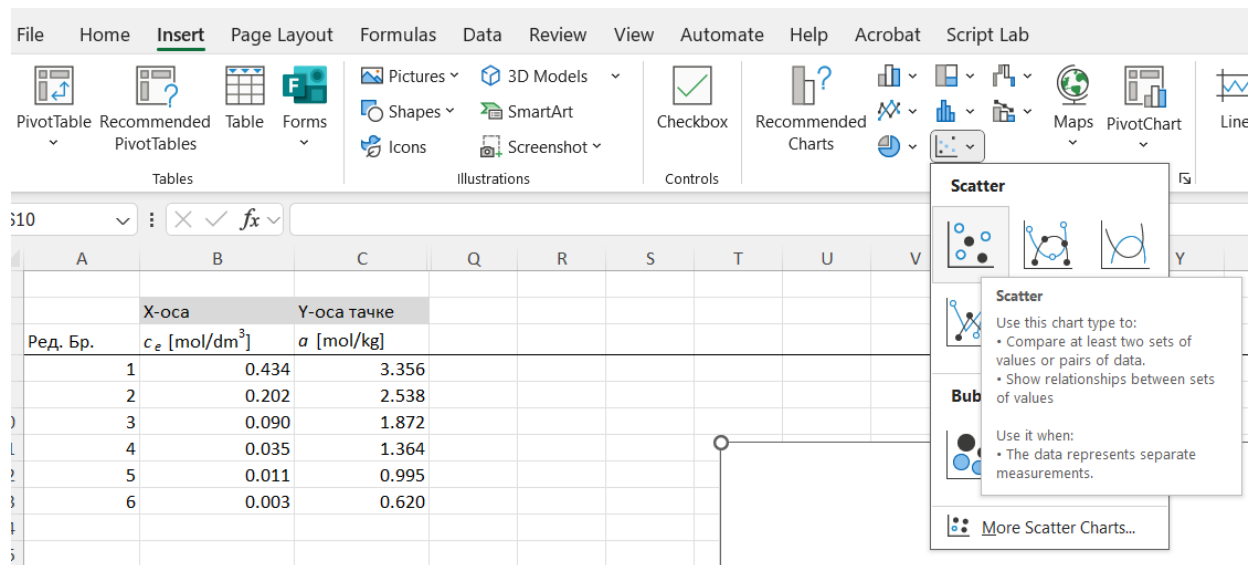
$$a = Kc_e^n \quad (5)$$

Где је a (mol/kg), адсорбована количина која представља број молова сирћетне киселине који се адсорбовао по килограму дрвеног угља, а c_e (mol/dm³), концентрација сирћетне киселине у раствору у стању равнотеже. О самом моделу и његовој примени на експерименталним подацима биће речи у вежби 4. За сада је важно напоменути да је вредност адсорбоване количине експоненцијално зависна од равнотежне концентрације, при чему модел предвиђа две константе у овој зависности, K и n .

Табела 1.1 Експериментални подаци добијени за адсорпцију сирћетне киселине на дрвеном угљу.

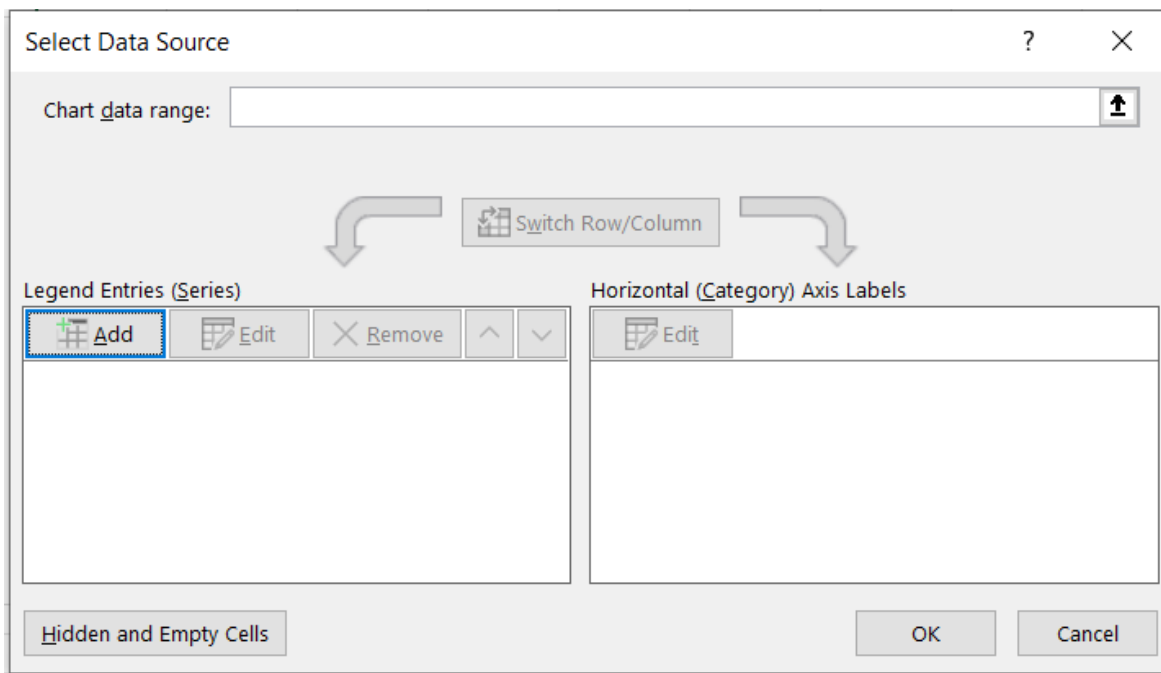
Бр. узорка	Концентрација у стању равнотеже, c_e [mol/dm ³]	Адсорбована количина, a [mol/kg]
1	0,434	3,356
2	0,202	2,538
3	0,09	1,872
4	0,035	1,364
5	0,011	0,995
6	0,003	0,62

Податке из Табеле 1.1 потребно је унети у Екселов радни лист. Под картицом Уметни (Insert), у групи за графике (Charts), потребно је одабрати тип који представља тачке података (Scatter) (Слика 1.4).



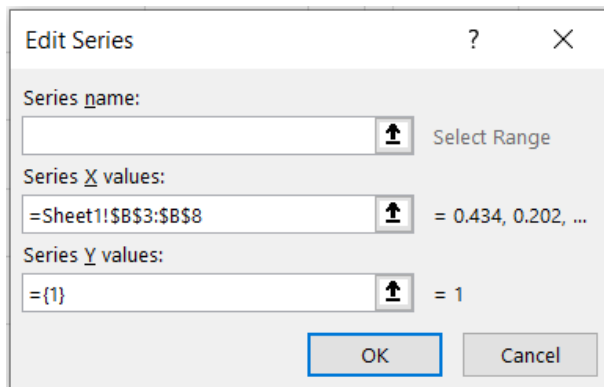
Слика 1.4 Цртање графика са тачкама података

Појавиће се празан, бели прозор који треба да буде означен. Под картицом Дизајн графика (Chart Design), у групи за податке (Data), затим отворите прозор за унос података у график (Слика 1.5), одабиром опције Одабери податке (Select Data).



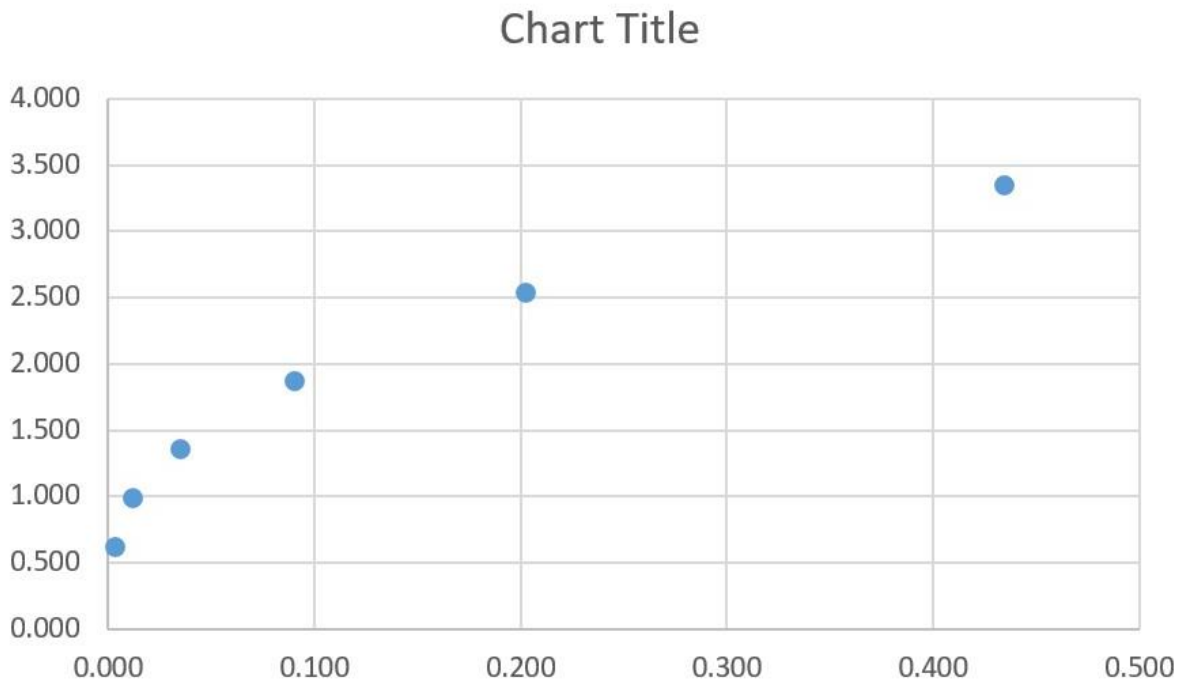
Слика 1.5 Уношење података за цртање графика

Даље је потребно ићи на опцију Додај (Add), којом се отвара прозор за одабир података (Слика 1.6).



Слика 1.6 Уношење података за цртање графика

У прозору означити поље за унос податак за независно променљиву (Series X values:) и означити све ћелије у колони за равнотежну концентрацију, c_e . У пољу независно променљиве (Series Y values:) означити податке за адсорбовану количину, a и притиснути ОК, након чега је опет потребно притиснути ОК у прозору за одабир извора података. Добија се график на коме су експериментални подаци дати тачкама (Слика 1.7).



Слика 1.7 Изглед графика са тачкама

Сада је на график потребно додати фитоване податке. Поред експерименталних података који су унети у Ексел, уносе се и колоне које ће се користити за прорачун фитованих података. Као на слици 1.8, изнад табеле, уносе се поља за прорачун вредности RSS , TSS и R^2 , као и параметара који ће се мењати у току фита, K и n . За вредности параметара K и n могу се одмах унети почетна вредност 1.

	A	B	C	D	E	F
1						
2		RSS =	20.2857	$K =$	1.0000	
3		TSS =	5.2010	$n =$	1.0000	
4		$R^2 =$	-2.9004			
5						
6		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит		
7	Ред. Бр.	c_e [mol/dm ³]	a [mol/kg]	$a_{\text{фит}}$ [mol/kg]	ϵ_i^2	$(a_i - \bar{a})^2$
8	1	0.434	3.356	0.434	8.538	2.450
9	2	0.202	2.538	0.202	5.457	0.558
10	3	0.090	1.872	0.09	3.176	0.007
11	4	0.035	1.364	0.035	1.766	0.182
12	5	0.011	0.995	0.011	0.968	0.633
13	6	0.003	0.620	0.003	0.381	1.371
14						

Слика 1.8 Табела за фитовање експерименталних подата функцијом Фројндлихове адсорпционе изотерме

Како би се добиле вредности у колонама $a_{\text{фит}}$, ϵ_i^2 и $(a_i - \bar{a})^2$, потребно је користити одговарајуће једначине. Вредности $a_{\text{фит}}$ (Слика 1.9, под а)) представљају вредности добијене коришћењем модела изотерме, тако да је за њихово израчунавање потребно користи израз дат једначином (5). Ћелије фиксирани знаком \$ (\$D\$11 и \$D\$12), ћелије су у којима ће се одредити вредности константи K и n , а у које смо унели почетну вредност 1. За одређивање квадрата остатка, ϵ_i (Слика 1.9, под б)), користи се израз (1), стављен на квадрат. За последњу колону, квадрат разлике адсорбованих количина a_i и њихове аритметичке средине, $\bar{a}$, користи се израз (3) (Слика 1.9, под в)).

Када се попуни табела, потребно је унети формуле за израчунавање вредности RSS , TSS и R^2 . За израчунавање RSS , користи се једначина (2), где је потребно применити Екселову функцију SUM за суму већ израчунатих вредности ϵ_i^2 . За израчунавање TSS , користи се једначина (3), која подразумева суму вредности колоне $(a_i - \bar{a})^2$. Вредност коефицијента детерминације R^2 одређује се према једначини (5).

Како би се графички приказао фитован модел на експерименталним подацима, потребно је на график додати податке који су добијени фитовањем, $a_{\text{фит}}$. За бољу прегледност, препоручује се уклањање наслова графика (Chart Title). Када је график означен, поновите поступак као код уноса експерименталних података. Отворите прозор за одабир података и додајте нови сет података (Add).

За вредности независно променљиве (Series X values) користе се исте вредности као и код експерименталних података, c_e , док се за вредности зависно променљиве (Series Y values) сада означавају ћелије $a_{\text{фит}}$.

а) AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $=\$E\$2*B8^{\$E\$3}$

	A	B	C	D	E	F
1						
2		RSS =	20.2857	K =	1.0000	
3		TSS =	5.2010	n =	1.0000	
4		R ² =	-2.9004			
5						
6		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит		
7	Ред. Бр.	c_e [mol/dm ³]	a [mol/kg]	$a_{\text{фит}}$ [mol/kg]	ϵ_i^2	$(a_i - \bar{a})^2$
8	1	0.434	3.356	$=\$E\$2*B8^{\$E\$3}$	8.538	2.450

б) AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $=(C8-D8)^2$

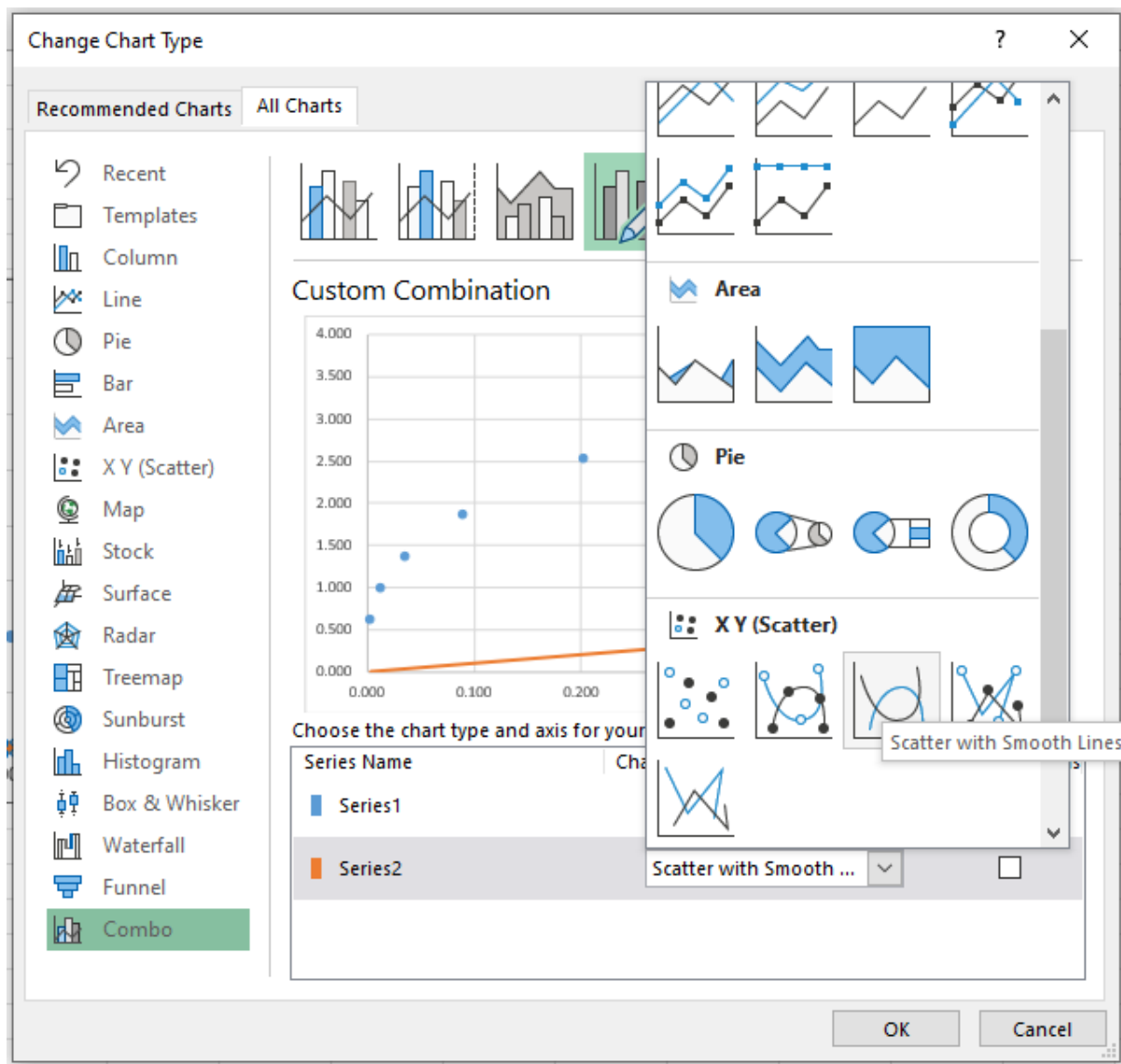
	A	B	C	D	E	F
1						
2		RSS =	20.2857	K =	1.0000	
3		TSS =	5.2010	n =	1.0000	
4		R ² =	-2.9004			
5						
6		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит		
7	Ред. Бр.	c_e [mol/dm ³]	a [mol/kg]	$a_{\text{фит}}$ [mol/kg]	ϵ_i^2	$(a_i - \bar{a})^2$
8	1	0.434	3.356	0.434	$=(C8-D8)^2$	2.450

в) AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $=(C8-AVERAGE(\$C\$8:\$C\$13))^2$

	A	B	C	D	E	F
1						
2		RSS =	20.2857	K =	1.0000	
3		TSS =	5.2010	n =	1.0000	
4		R ² =	-2.9004			
5						
6		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит		
7	Ред. Бр.	c_e [mol/dm ³]	a [mol/kg]	$a_{\text{фит}}$ [mol/kg]	ϵ_i^2	$(a_i - \bar{a})^2$
8	1	0.434	3.356	0.434	8.538	$=(C8-$
9	2	0.202	2.538	0.202	5.457	0.558
10	3	0.090	1.872	0.09	3.176	0.007
11	4	0.035	1.364	0.035	1.766	0.182
12	5	0.011	0.995	0.011	0.968	0.633
13	6	0.003	0.620	0.003	0.381	1.371

Слика 1.9 Изрази за израчунавање: а) $a_{\text{фит}}$, б) ϵ_i^2 и в) $(a_i - \bar{a})^2$ у табели

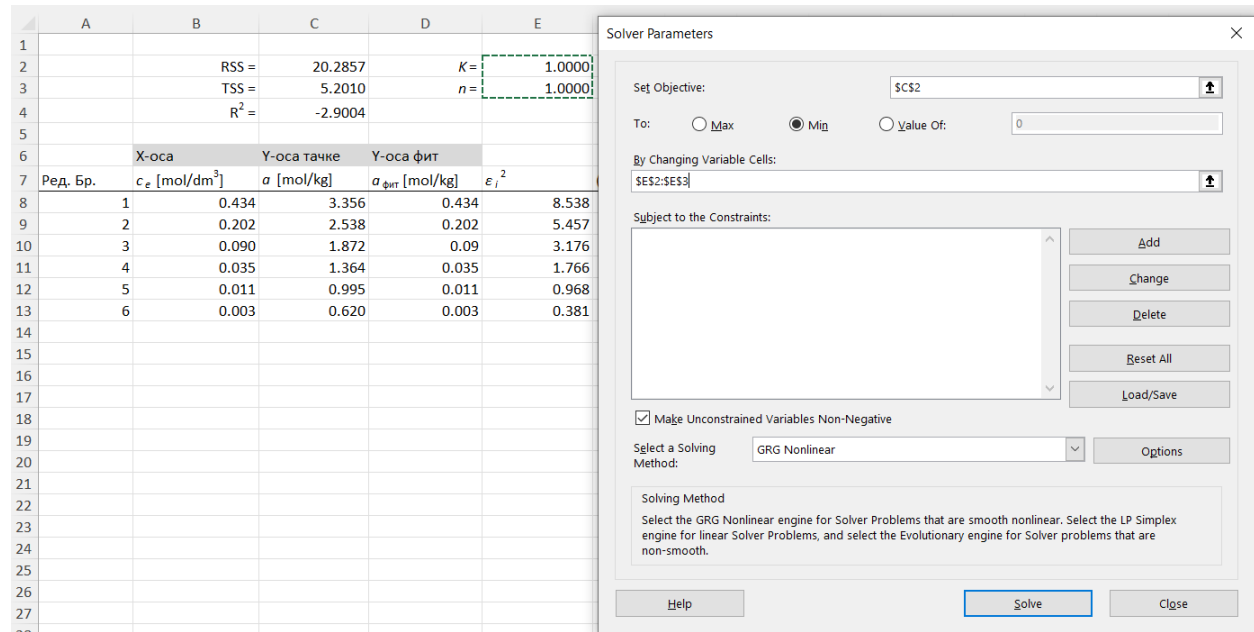
Да би се график боље приказао, препоручује се промена изгледа графика. За то је потребно означити тачке на графику и отићи на картицу Дизајн графика. У одељку за типове графика (Type), изаберите опцију за промену типа графика (Change Chart Type). У прозору који се отвори, понуђени су типови графика (Слика 1.10), где се могу уочити унете групе података као серија 1 (Series1) коју чине експериментални подаци и серија 2 (Series2) која представља фитоване податке. Изглед експерименталних података нећемо мењати на графику, док фитоване податке можемо да представимо у виду линије. За то је потребно да се у табели где су дате серије података, у колони за тип графика, из падајућег менија означи график са тачкама и са глатком линијом (Scatter with Smooth Lines).



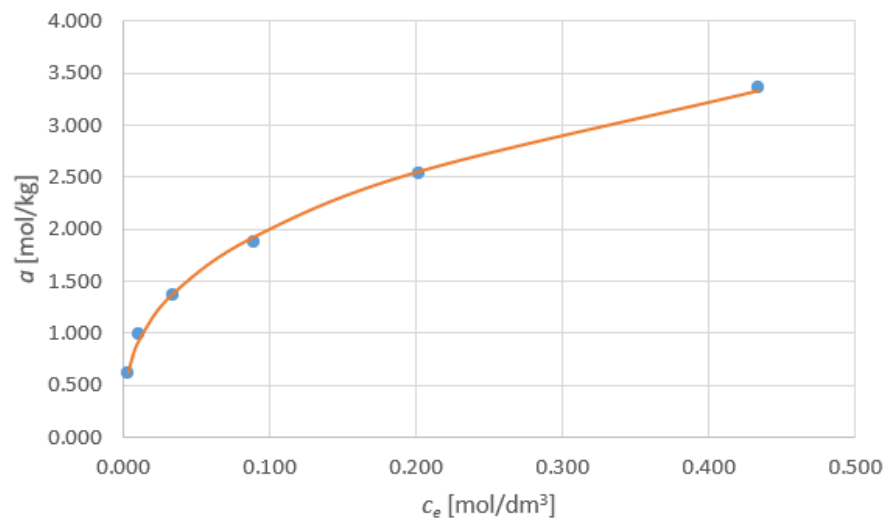
Слика 1.10 Одабир типа графика

За само фитовање података потребно је отворити прозор програмског додатка Решавач (Слика 1.11). Да би се подесио додаток за фитовање података, у менију за одабир циља (Set Objective) потребно је означити ћелију у којој се израчунава вредност RSS (ћелија C2). Процес фитовања ће

кренути од прво задатих вредности за коефицијената K и n , а затим итеративним мењањем њихових вредности доћи ће се до крајњих вредности које најбоље одговарају задатом услову. Циљ је минимизирање вредности RSS , па је потребно означити опцију Min. У менију за одабир варијабилних ћелија (By Changing Variable Cells), потребно је означити ћелије за почетним вредностима 1 за коефицијенте K и n и притиснути дугме Реши (Solve). Након решавања отвориће се прозор са резултатима решења и потребно је притиснути ОК. Добија се фитован график (Слика 1.12), док се у ћелијама где су биле почетне вредности 1 за K и n сада налазе њихове вредности добијене фитом (Слика 1.13).



Слика 1.11 Подешавање додатка Решавач за фитовање експерименталних података

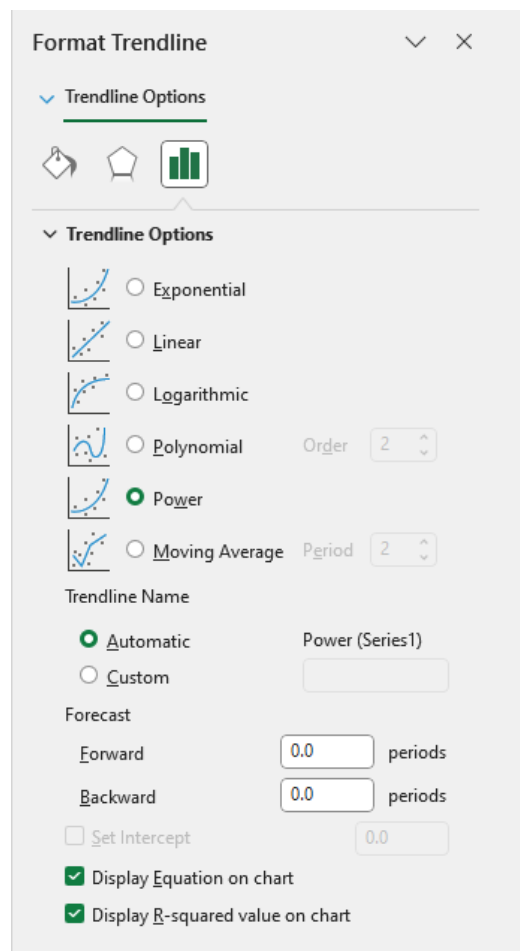


Слика 1.12 График фитованих експерименталних података (•) једначином Фројндлихове изотерме (—)

	A	B	C	D	E
1					
2		RSS =	0.0098	K =	4.4372
3		TSS =	5.2010	n =	0.3460
4		R ² =	0.9981		

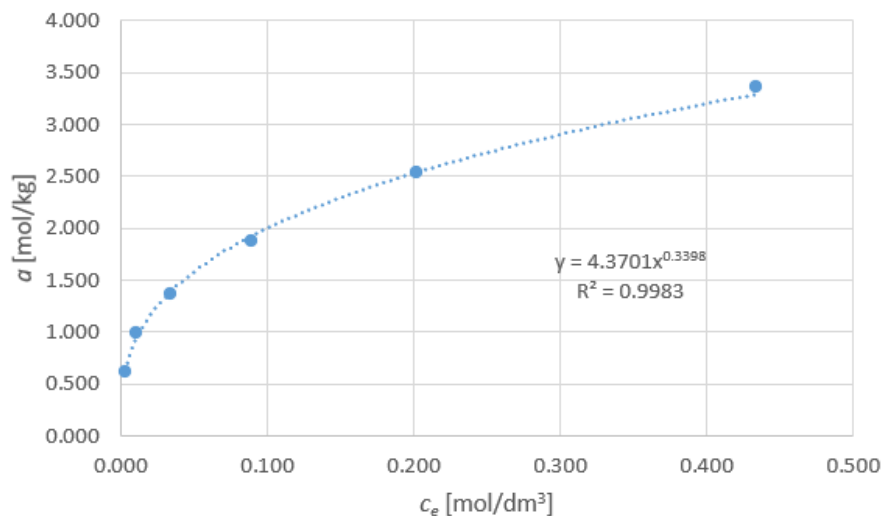
Слика 1.13 Вредности константи изотерме K и n , као и коефицијента детерминације, R^2 , добијени фитовањем додатком Решавач

Модел Фројндлихове изотерме је одабран из разлога што је фитовање овим моделом у Екселу могуће и коришћењем већ дефинисаних опција за фитовање података. Како би се проверила тачност ове методе за фитовање потребно је поново направити график са експерименталним подацима, као на слици 1.7, испод већ фитованог графика. Курсором одабрати неку од тачака графика и наднети курсор над њу док не промени облик у бели плус. Десним кликом отвара се мени у коме је потребно одабрати опцију са додавање фитоване линије (Add Trendline...). Отвориће се додатне опције са десне стране Екселовог прозора (Слика 1.14).



Слика 1.14 Екселове опције за фитовање података

У оквиру ових опција, потребно је означити експоненцијалну функцију (Power) у оквиру опција за фитоване линије (Trendline Options). Како би се приказали нумерички резултати фита, потребно је затим откачити кутије за приказивање једначине на графику (Display Equation on chart), као и приказивање вредности коефицијента детерминације на графику (Display R-squared value on chart). На графику ће се после овога, појавити испрекидана линија фита, а могу се очитати и вредности коефицијената K и n са графика (Слика 1.15).



Слика 1.15 График фитованих експерименталних података коришћењем Фројндлихове изотерме са вредностима константи K и n , као и коефицијента детерминације, R^2

Добијене вредности је потребно упоредити са онима које су израчунате коришћењем додатка Решавач и дискутовати о резултатима. На основу којих параметара се може проценити да ли метода фитовања коришћењем програмског додатка Решавач може успешно да се примењује за анализу експерименталних података и да даје резултате који се могу упоредити са резултатима добијеним директном применом Екселове опције за фитовање?

Вежба 2. Фитовање кинетичких података адсорпције моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда

Један од приступа за описивање кинетике адсорпционог процеса јесте примена једноставних модела заснованих на теорији кинетике хемијских реакција. Крајем XIX века шведски физикохемичар Стен Лагергрен (Sten Lagergren) први је предложио математички израз једначине првог реда за адсорпцију растворљивих супстанци. Ови једноставни модели налазе широку примену јер кинетику адсорпције описују на основу адсорбоване количине, занемарујући дифузионе процесе:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_1(q_e - \bar{q}) \quad (6)$$

Интеграљењем уз услов да је $\bar{q} = 0$, када је $t = 0$ добија се израз:

$$\ln\left(\frac{q_e - \bar{q}}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (7)$$

Према овом изразу, константа брзине псеудо-првог реда може се одредити графички, приказивањем зависности $\ln((q_e - \bar{q})/q_e)$ у односу на време t , при чему је нагиб једнак негативној вредности константе, k_1 . Након преуређивања израза добија се једначина која се чешће користи :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

где су q_e и q_t количине адсорбата адсорбованог по јединици масе адсорбента (mg/g) у стању равнотеже, тј. у неком тренутку времена t (min), док је k_1 (1/min) константа брзине псеудо-првог реда. Према почетном изразу може се закључити да је покретачка снага за адсорпцију према овом моделу разлика између адсорбоване количине на крају процеса (равнотежна адсорбована количина) и адсорбоване количине у датом тренутку времена t . Јасно је да је ова разлика највећа на почетку адсорпционог процеса, па је тиме и покретачка сила највећа када адсорбована количина адсорбата на површини адсорбента минимална.

Кинетички модел псеудо-другог реда често даје добре резултате при описивању адсорпције у различитим системима. Оригинално је објављен за описивање хемисорпције металних јона, међутим, велики број радова показује да се модел псеудо-другог реда успешно примењује и при описивању физисорпционих процеса, пре свега адсорпције органских једињења из водене средине. Једначина псеудо-другог реда је дата изразом:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (9)$$

У табелама 2.1 и 2.2 су дати експериментални подаци добијени за адсорпцију пара-нитрофенола на два различита активна угља. Одређене су адсорбоване количине пара-нитрофенола, q , у зависности од времена, t . Ове експерименталне податке потребно је фитовати применом кинетичких модела и утврдити који модел најбоље описује кинетику адсорпције.

Табела 2.1 Експериментални подаци добијени праћењем кинетике адсорпције пара-нитрофенола почетне концентрације 5 mg/dm^3 , на прашкастом активном угљу (ПАУ).

Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]
1	0	0
2	0,5	21,81
3	1	36,02
4	1,5	44,31
5	2	50,79
6	5	58,14
7	10	62,90
8	15	63,51
9	20	64,60
10	30	65,54
11	45	66,72
12	60	67,05
13	90	67,81
14	120	68,07
15	180	68,14

Табела 2.2 Експериментални подаци добијени праћењем кинетике адсорпције пара-нитрофенола почетне концентрације 5 mg/dm^3 , на гранулисаном активном угљу (ГАУ).

Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]
1	0	0
2	15	1,06
3	45	3,62
4	75	5,35
5	135	9,13
6	180	11,45
7	255	14,87
8	350	17,68
9	420	19,04
10	510	21,23
11	795	22,99
12	975	24,43
13	1155	26,09
14	1235	27,24
15	1355	28,44
16	1475	28,90
17	1595	29,18

За почетак је потребно унети експерименталне податке у Екселов радни лист. Податке из табеле 2.1 треба унети почев од десетог реда, као што је приказано на слици 2.1, остављајући празне ћелије које ће касније бити потребне за поставку прорачуна за фитовање.

	A	B	C
1			
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]
11	1	0	0.00
12	2	0.5	21.81
13	3	1	36.02
14	4	1.5	44.31
15	5	2.5	50.79
16	6	5	58.14
17	7	10	62.90
18	8	15	63.51
19	9	20	64.60
20	10	30	65.54
21	11	45	66.72
22	12	60	67.05
23	13	90	67.81
24	14	120	68.07
25	15	180	68.14
26			

Слика 2.1 Уношење података за адсорпцију пара-нитрофенола из табеле 2.1 у Екселов радни лист

Како би се експериментални подаци фитовали моделом псеудо-првог реда, потребно је направити колону у којој ће се рачунати вредности адсорбоване количине, $q_{ппр}$, предвиђене овим моделом (Слика 2.2). Потом је неопходно формирати поља за израчунавање RSS и TSS , као и коефицијента детерминације. Потребно је направити и две колоне за израчунавање квадрата разлика према изразима (2) и (3), који су неопходни за одређивање RSS и TSS . Вредности RSS и TSS израчунавају се коришћењем Екселове функције SUM . За више детаља погледати вежбу 1.

Модел псеудо-првог реда предвиђа две константе, q_e и k_1 , за чије почетне вредности ће се одабрати 1. Вредности адсорбоване количине предвиђене моделом рачунају се према једначини (8) (Слика 2.3).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2			ППР модел	$\bar{q} =$	53.69318		$q_{e \text{ ППР}} =$	1
3				RSS =	47458.58		$k_1 =$	1
4				TSS =	5731.159			
5				$R^2 =$	-7.2808			
6								
7								
8								
9	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит				
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q _{ППР} [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$	
11	1	0	0.00	0		0	2882.958035	
12	2	0.5	21.81	0.39346934		458.7009166	1016.488116	
13	3	1	36.02	0.63212056		1252.008386	312.4881076	
14	4	1.5	44.31	0.77686984		1895.366842	87.99384364	
15	5	2.5	50.79	0.917915		2486.961404	8.443822759	
16	6	5	58.14	0.99326205		3265.700344	19.77033318	
17	7	10	62.90	0.9999546		3831.2199	84.70660677	
18	8	15	63.51	0.99999969		3907.299175	96.33831361	
19	9	20	64.60	1		4045.366609	119.028368	
20	10	30	65.54	1		4165.664941	140.3935494	
21	11	45	66.72	1		4318.808219	169.63645	
22	12	60	67.05	1		4362.140284	178.3110661	
23	13	90	67.81	1		4463.723396	199.3156112	
24	14	120	68.07	1		4497.844262	206.5769553	
25	15	180	68.14	1		4507.774654	208.7094212	
26								
27								

Слика 2.2 Екселов радни лист за прорачун модела псеудо-првог реда

AVERAGE ✖ ✓ f_x =H\$2*(1-EXP(-H\$3*B11))								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2			ППР модел	$\bar{q} =$	53.69318		$q_{e \text{ ППР}} =$	1
3				RSS =	47458.58		$k_1 =$	1
4				TSS =	5731.159			
5				$R^2 =$	-7.2808			
6								
7								
8								
9	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит				
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q _{ППР} [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$	
11	1	0	0.00	=H\$2*(1-		0	2882.958035	
12	2	0.5	21.81	0.39346934		458.7009166	1016.488116	

Слика 2.3 Прорачун према једначини (8) за израчунавање адсорбоване количине, $q_{\text{ППР}}$.

a)

AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $= (C11 - D11)^2$

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			ППР модел	$\bar{q} =$	53.69318		$q_{e \text{ ППР}} =$
3				RSS =	90.92091		$k_1 =$
4				TSS =	5731.159		
5				$R^2 =$	0.984136		
6							
7							
8							
9	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит			
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q ППР [mg/g]		ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
11	1	0	0.00	0		$= (C11 - D11)^2$	2882.958035

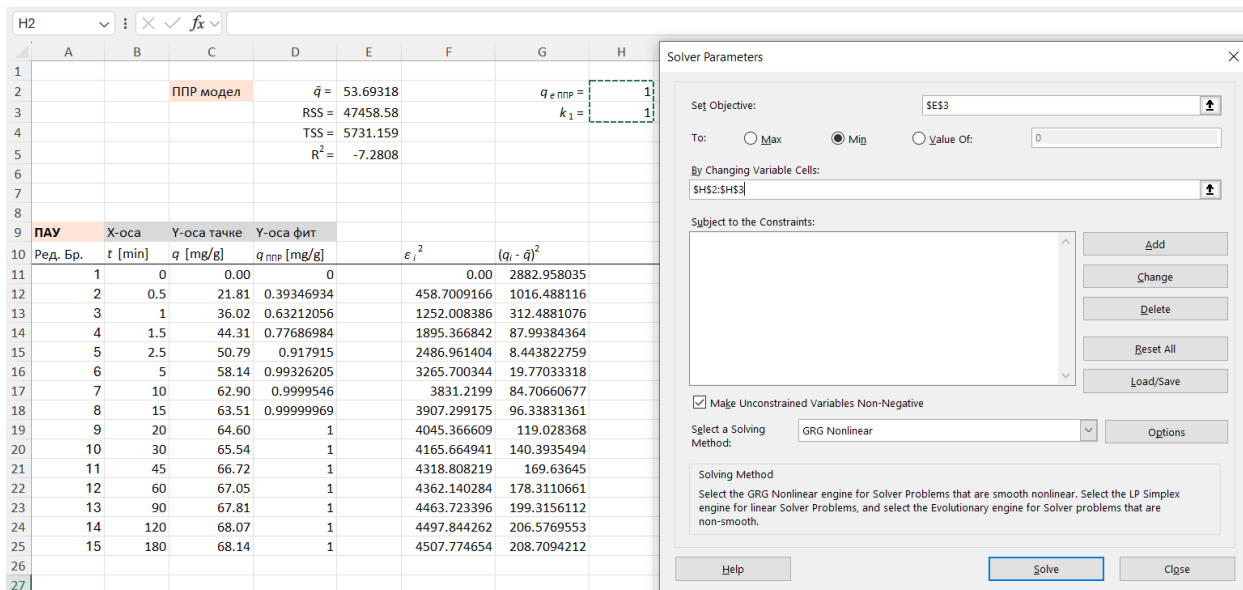
б)

AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $= (C11 - \$E\$2)^2$

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			ППР модел	$\bar{q} =$	53.69318		$q_{e \text{ ППР}} =$
3				RSS =	90.92091		$k_1 =$
4				TSS =	5731.159		
5				$R^2 =$	0.984136		
6							
7							
8							
9	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит			
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q ППР [mg/g]		ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
11	1	0	0.00	0		0.00	$= (C11 - \$E\$2)^2$

Слика 2.4 Прорачун за фит псеудо-првог реда за: а) израчунавање квадрата остатака, ε_i^2 и б) квадрата разлике експерименталних вредности и њихове средње вредности, $(q_i - \bar{q})^2$

Као и у Вежби 1, биће нацртан графикон на коме ће експериментални подаци бити представљени тачкама, а фит моделом ће бити представљен линијом. Како би фитовали експерименталне податке користимо алатку Решавач. Задаје се циљ да ћелија у којој се рачуна RSS постигне минималну вредност, мењањем параметара који представљају константе модела, q_e и k_1 (Слика 2.5).



Слика 2.5 Подешавање параметара за фит у додатку Решавач

Као резултат фитовања добијају се вредности константи модела и вредност коефицијента детерминације, који показује колико добро модел описује експерименталне податке (Слика 2.6). Вредности коефицијента детерминације су у опсегу од 0 до 1. Што крива модела боље одговара експерименталним подацима, тиме ће вредност коефицијента детерминације бити ближа вредности 1.

ППР модел	$\bar{q} =$	53.69318	$q_{e \text{ ппр}} =$	65.36605
	RSS =	90.92091	$k_1 =$	0.723769
	TSS =	5731.159		
	$R^2 =$	0.984136		

Слика 2.6 Резултати фита моделом псеудо-првог реда

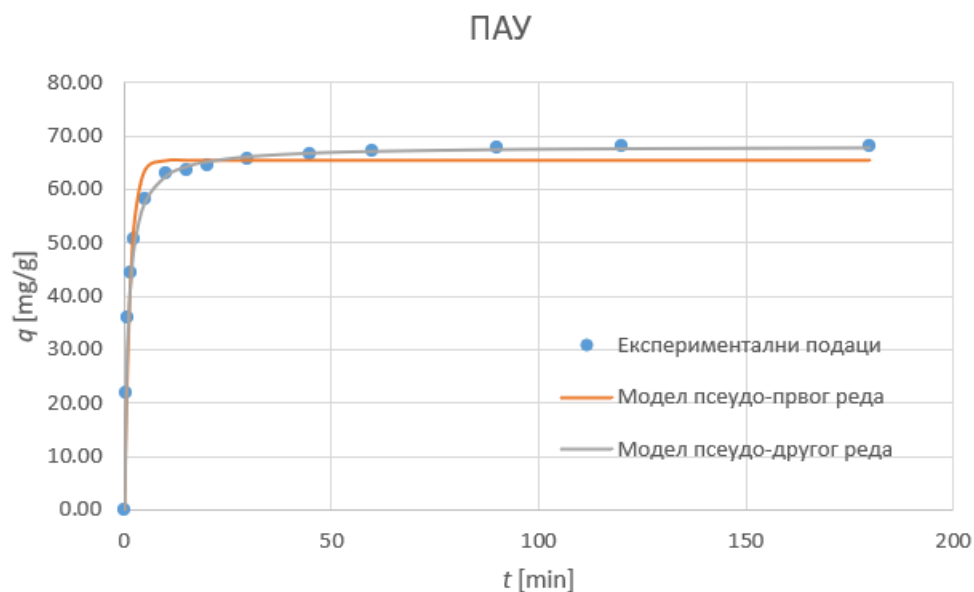
За фитовање моделом псеудо-другог реда користиће се исти поступак (Слика 2.7), с тим што се вредности адсорбоване количине рачунају према једначини (8). Модел псеудо-другог реда такође предвиђа две константе чије почетне вредности ће бити подешене на 1. Коришћењем алатке Решавач задаје се да вредност RSS постигне минимум, мењањем параметара који представљају константе модела, q_e и k_2 . На већ постојећи графикон додаје се и сет података за фит добијен применом модела псеудо-другог реда, где се за вредности на у-оси користе вредности адсорбоване количине предвиђене овим моделом. Резултат фитовања дат је на слици 2.8, док је графикон са оба фита приказан на слици 2.9.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1															
2			ПНР модел	$\bar{q} = 53.69318$		$q_{\epsilon \text{ ПНР}} = 65.36605$				ПДР модел	$\bar{q} = 53.69318$		$q_{\epsilon \text{ ПДР}} =$	1	
3				RSS = 90.92091		$k_1 = 0.723769$					RSS = 47562.25		$k_2 =$	1	
4				TSS = 5731.159							TSS = 5731.159				
5				$R^2 = 0.984136$							$R^2 = -7.29889$				
6															
7															
8															
9	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит						Y-оса фит					
10	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q _{ПНР} [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$				q _{ПДР} [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$			
11	1	0	0.00	0	0.00	2882.958035				0	0	2882.958035			
12	2	0.5	21.81	19.8475553	3.8542258	1016.488116				0.33333333	461.2804	1016.488116			
13	3	1	36.02	33.6686572	5.509319097	312.4881076				0.5	1261.376	312.4881076			
14	4	1.5	44.31	43.2931604	1.039421934	87.99384364				0.6	1910.798	87.99384364			
15	5	2.5	50.79	54.6624349	15.01621602	8.443822759				0.71428571	2507.313	8.443822759			
16	6	5	58.14	63.6133456	29.96223574	19.77033318				0.83333333	3284.005	19.77033318			
17	7	10	62.90	65.3190539	5.867297011	84.70660677				0.90909091	3842.477	84.70660677			
18	8	15	63.51	65.3647902	3.446212296	96.33831361				0.9375	3915.117	96.33831361			
19	9	20	64.60	65.3660166	0.581894392	119.028368				0.95238095	4051.426	119.028368			
20	10	30	65.54	65.3660503	0.030945144	140.3935494				0.96774194	4169.83	140.3935494			
21	11	45	66.72	65.3660503	1.826794838	169.63645				0.97826087	4321.666	169.63645			
22	12	60	67.05	65.3660503	2.823914134	178.3110661				0.98360656	4364.306	178.3110661			
23	13	90	67.81	65.3660503	5.978279257	199.3156112				0.98901099	4465.192	199.3156112			
24	14	120	68.07	65.3660503	7.289563335	206.5769553				0.99173554	4498.953	206.5769553			
25	15	180	68.14	65.3660503	7.69459236	208.7094212				0.99447514	4508.517	208.7094212			
26															

Слика 2.7 Поставка Екселовог радног листа за фитовање моделом псеудо-другог реда

ПДР модел	$\bar{q} = 53.69318$	$q_{\epsilon \text{ ПДР}} = 68.20537$
	RSS = 11.88941	$k_2 = 0.016233$
	TSS = 5731.159	
	$R^2 = 0.997925$	

Слика 2.8 Резултати фита модела псеудо-другог реда

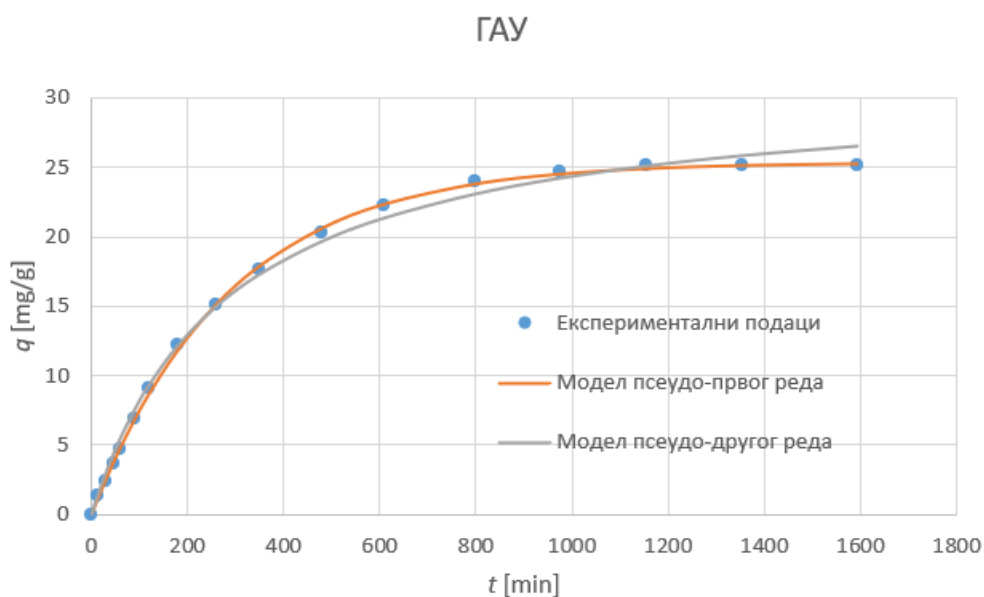


Слика 2.9 Графички приказ фитовања експерименталних података за адсорпцију на ПАУ моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда

Поступак прорачуна се понавља за податке добијене за адсорпцију пара-нитрофенола на гранулисаном активном угљу (табела 2.2). Након фитовања, за сет података из табеле 2.2 добијају се резултати приказани на слици 2.10. Потом је потребно направити графикон са експерименталним вредностима у виду тачака, као и линијама које описују моделе псеудо-првог и псеудо-другог реда, који ће бити приказани различитим бојама (слика 2.11).

V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ
		ППР моде	$\bar{q} =$	14.09765		$q_{\text{е ППР}} =$	25.3818		ПДР модел	$\bar{q} =$	14.09765		$q_{\text{е ПДР}} =$	31.21116
			RSS=	0.727656		$k_1 =$	0.003495			RSS=	6.689296		$k_2 =$	0.000114
			TSS=	1470.627						TSS=	1470.627			
			R ² =	0.999505						R ² =	0.995451			
ГЛУ	Х-оса	Y-оса тачн	Y-оса фит						Y-оса фит					
Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q _{ППР} [mg/g]		ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$			q _{ПДР} [mg/g]		ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$		
1	0	0	0		0	198.7437			0		0	198.7437		
2	15	1.36	1.296207		0.00407	162.2477			1.58015742		0.048469	162.2477		
3	30	2.43	2.526219		0.009258	136.134			3.00802468		0.334113	136.134		
4	45	3.62	3.693416		0.00539	109.7811			4.30460545		0.468685	109.7811		
5	60	4.65	4.801007		0.022803	89.25803			5.48721076		0.700922	89.25803		
6	90	6.87	6.849387		0.000425	52.23888			7.56575155		0.48407	52.23888		
7	120	9.13	8.693895		0.190187	24.67752			9.33350492		0.041414	24.67752		
8	180	12.25	11.85044		0.15965	3.4138			12.1792		0.005013	3.4138		
9	260	15.07	15.15057		0.006492	0.94547			14.9920873		0.00607	0.94547		
10	350	17.68	17.91151		0.053598	12.83325			17.3044034		0.141073	12.83325		
11	480	20.24	20.63894		0.159155	37.7285			19.6791941		0.314503	37.7285		
12	610	22.23	22.37058		0.019762	66.13516			21.3612213		0.754776	66.13516		
13	800	23.99	23.83161		0.025088	97.85865			23.092031		0.806348	97.85865		
14	975	24.73	24.5408		0.035795	113.0469			24.2230277		0.257021	113.0469		
15	1155	25.09	24.93345		0.024507	120.8318			25.0988072		7.76E-05	120.8318		
16	1355	25.14	25.15891		0.000358	121.9336			25.845911		0.49831	121.9336		
17	1595	25.18	25.28545		0.01112	122.8185			26.5321946		1.82843	122.8185		

Слика 2.10 Екселов радни лист са резултатима фита за ГАУ



Слика 2.11 Резултати фитовања моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда за адсорпцију на ГАУ

Након добијања резултата фитовања за оба типа активних угљева, задатак је да се упоређивањем коефицијената детерминације и визуелном анализом графика утврди који модел најбоље описује адсорпцију на датом угљу.

Знајући да ови реакциони модели не узимају у обзир дифузионе процесе, њихова примена често је предмет критике, уз наглашавање њиховог искључиво емпиријског карактера. Према неким ауторима, примена ових модела на целокупан сет података често резултује прекомерним фитовањем, што указује на погрешну примену модела. Препоручује се фитовање само почетног дела криве, пре успостављања платоа који одговара стању равнотеже. Укључивањем линеарног дела платоа у анализу може се добити лажно добар резултат фитовања код оба модела.

Један од приступа који је предложен у литератури за избегавање овог проблема подразумева фитовање података за адсорбоване количине мање од 85% равнотежне вредности. На овај начин се елиминишу подаци који припадају платоу криве. Како би се проверило да ли се код испитиваних података јавља ефекат претерано доброг фита, биће поновљено фитовање за само одређени број тачака експерименталних података за адсорпцију на ПАУ и ГАУ.

За поновно фитовање користиће се већ направљени Екселов радни лист. Неопходно је одредити вредност равнотежне адсорбоване количине. Ово је могуће урадити читавањем са графика, тако што се линија паралелна са x -осом постави тако да одговара тачкама платоа и затим се чита вредност са y -осе. Једноставнији приступ који може да се користи јесте одређивање средње вредности тачака које се налазе на платоу кинетичке криве.

Како би ово било урађено, означаће се поља у којима ће се рачунати вредност равнотежне адсорбоване количине, q_e , као и 85% од њене вредности (Слике 2.12 и 2.13). На основу визуелне инспекције графика, као и малих разлика између вредности, може се претпоставити да се последње четири тачке у оба сета података налазе на платоу.

AVERAGE		:	X	✓	fx	=AVERAGE(C23:C26)
	A	B	C	AVERAGE(number1, [num		
1						
2			ППР модел	$\bar{q}$ =	30.585	
3				RSS =	1.0025	
4	q_e	E(C23:		TSS =	1638.5	
5	85% q_e =	57.60		R^2 =	0.9993	
6						
7				$q_{e \text{ ППР}}$ =	55.214	
8				k_1 =	1.0452	
9						
10	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит		
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	$q_{\text{ППР}}$ [mg/g]		
12	1	0	0	0		
13	2	0.5	21.8107735	22.4741989		
14	3	1	36.0158511	35.8007067		
15	4	1.5	44.3126809	43.7029155		
16	5	2.5	50.7873586	51.1671972		
17	6	5	58.1395685	54.9182427		
18	7	10	62.8968035	55.2133895		
19	8	15	63.5083925	55.2149757		
20	9	20	64.6031965	55.2149842		
21	10	30	65.5419626	55.2149843		
22	11	45	66.7176401	55.2149843		
23	12	60	67.0465009	55.2149843		
24	13	90	67.8111023	55.2149843		
25	14	120	68.0659695	55.2149843		
26	15	180	68.1399632	55.2149843		

Слика 2.12 Одређивање вредности 85% од равнотежне адсорбоване количине за адсорпцију на ПАУ

AVERAGE fx =AVERAGE(X25:X28)				
	V	W	X	AVERAGE(number1, [num
3				RSS= 0.329896
4	q_e	E(X25:		TSS= 481.089
5	85% q_e			R^2 = 0.999314
6				
7				$q_{e\text{ ппр}}$ = 24.11035
8				k_1 = 0.003809
9				
10	ГЛУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q ппр [mg/g]
12	1	0	0	0
13	2	15	1.36	1.339073
14	3	30	2.43	2.603775
15	4	45	3.62	3.798237
16	5	60	4.65	4.926358
17	6	90	6.87	6.998116
18	7	120	9.13	8.846136
19	8	180	12.25	11.965
20	9	260	15.07	15.15552
21	10	350	17.68	17.75469
22	11	480	20.24	20.237
23	12	610	22.23	21.7498
24	13	800	23.99	22.96569
25	14	975	24.73	23.52265
26	15	1155	25.09	23.8143
27	16	1355	25.14	23.97216
28	17	1595	25.18	24.05496
29				

Слика 2.13 Одређивање вредности 85% од равнотежне адсорбоване количине за адсорпцију на ГЛУ

Коришћењем Екселове функције за аритметичку средину (AVERAGE) одређује се вредност q_e . Овако добијену вредност потребно је у новој ћелији помножити са 0,85, како би се добила гранична вредност адсорбоване количине за експерименталне податке. Затим се бојом означи све вредности q које су мање од ове вредности. Фитовање моделом псеудо-првог и псеудо-другог реда ће се поновити на означеним сетовима података (Слике 2.14 и 2.15). Важно је напоменути да је потребно променити опсеге података који се користе у прорачуну код средње вредности адсорбоване количине, као и код RSS и TSS . Приликом смањивања опсега вредности које ће се користити у прорачуну Ексел ће избацити упозорење да у прорачуну постоји грешка (Formula Omits Adjacent Cells), што је последица тога што у колони остају ћелије са вредностима које се не користе у прорачуну. Ово упозорење се може игнорисати. Вредностима константи модела потребно је поново задати вредност 1 и затим поновити фитовање коришћењем алатке Решавач. Могу се нацртати и нови графици за фитоване вредности на овим мањим сетовима података.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2			ППР модел	$\bar{q} =$	30.58533					ПДР модел	$\bar{q} =$	30.58533	
3				RSS =	1.002512						RSS =	11.88941	
4		$q_e =$	67.77		TSS =	1638.508					TSS =	13740.75	
5		85% $q_e =$	57.60		R ² =	0.999388					R ² =	0.999135	
6													
7				$q_{e \text{ ППР}} =$	55.21498						$q_{e \text{ ПДР}} =$	68.20537	
8				$k_1 =$	1.045226						$k_2 =$	0.016233	
9													
10	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит						Y-оса фит			
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q ППР [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$			q ПДР [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
12	1	0	0	0		0	935.4625829			0		0	935.4625829
13	2	0.5	21.8107735	22.4741989		0.44013324	76.99289137			24.3035525		6.213947	76.99289137
14	3	1	36.0158511	35.8007067		0.046287095	29.49052883			35.8372522		0.031898	29.49052883
15	4	1.5	44.3126809	43.7029155		0.371813774	188.4400849			42.5716378		3.031231	188.4400849
16	5	2.5	50.7873586	51.1671972		0.144277398	408.1218458			50.1038871		0.467133	408.1218458
17	6	5	58.1395685	54.9182427		10.3769399	759.2359063			57.7698524		0.13669	759.2359063
18	7	10	62.8068025	55.2122805		50.02485018	1044.021126			62.5552822		0.116568	1044.021126

Слика 2.14 Резултати фита модела псеудо-првог и псеудо-другог реда за адсорбоване количине мање од 85% равнотежне за ПАУ

	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH
1													
2			ППР модел	$\bar{q} =$	8.481818					ПДР модел	$\bar{q} =$	8.481818	
3				RSS =	0.329896						RSS =	0.930354	
4		$q_e =$	25.04		TSS =	481.089					TSS =	481.089	
5		85% $q_e =$	21.28		R ² =	0.999314					R ² =	0.998066	
6													
7				$q_{e \text{ ППР}} =$	24.11035						$q_{e \text{ ПДР}} =$	35.6817	
8				$k_1 =$	0.003809						$k_2 =$	7.59E-05	
9													
10	ГАУ	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит						Y-оса фит			
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	q ППР [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$			q ПДР [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
12	1	0	0	0		0	71.94124			0		0	71.94124
13	2	15	1.36	1.339073		0.000438	50.72029			1.3924356		0.001052	50.72029
14	3	30	2.43	2.603775		0.030198	36.6245			2.68027662		0.062638	36.6245
15	4	45	3.62	3.798237		0.031768	23.63728			3.8748816		0.064965	23.63728
16	5	60	4.65	4.926358		0.076374	14.68283			4.98602186		0.112911	14.68283
17	6	90	6.87	6.998116		0.016414	2.597958			6.99061237		0.014547	2.597958
18	7	120	9.13	8.846136		0.080579	0.42014			8.74943227		0.144832	0.42014
19	8	180	12.25	11.965		0.081223	14.19919			11.6908095		0.312694	14.19919
20	9	260	15.07	15.15552		0.007314	43.40414			14.7402694		0.108722	43.40414
21	10	350	17.68	17.75469		0.005579	84.60655			17.3602017		0.102271	84.60655
22	11	480	20.24	20.237		9.02E-06	138.2548			20.1643565		0.005722	138.2548
23	12	610	22.23	21.7498		0.230595	189.0125			22.2240815		3.5E-05	189.0125
24	13	800	23.99	22.96569		1.049206	240.5037			24.4106645		0.176959	240.5037

Слика 2.15 Резултати фита модела псеудо-првог и псеудо-другог реда за адсорбоване количине мање од 85% равнотежне за ГАУ

Овако добијени резултати упоређују се са резултатима добијеним применом модела на целокупне сетове података. Приликом поређења резултата за ПАУ и ГАУ, треба приметити да код ГАУ знатно већи број тачака испуњава услов да су вредности мање од 85% равнотежне количине, што резултује поузданијим фитовањем. Ово је последица велике разлике у кинетикама адсорпционих процеса на овим активним угљевима. У случају ПАУ, стање равнотеже се постиже већ након сат времена, што ограничава број могућих узорковања у току експеримента за почетни део кинетике. Код ГАУ, за постизање равнотеже било је потребно више од 16 сати, што даје могућност узимања већег броја узорака у почетном делу кинетичке криве.

Резултати вежбе потврђују да је за правилно моделирање кинетике адсорпције потребно пажљиво бирати део података који се користи за фитовање. Наглашавају, такође и значај критичког приступа у примени емпиријских кинетичких модела и неопходност разумевања њихових ограничења.

Вежба 3. Одређивање коефицијента транспорта масе кроз гранични слој, k_F

У појединим случајевима адсорпциони процеси могу се одвијати изузетно брзо (Вежба 2), што као последицу има ограничен број могућих експерименталних узорковања у иницијалној фази развоја кинетичке криве. Ово представља значајно ограничење у прецизном праћењу динамике адсорпције, нарочито у критичном почетном интервалу када је систем далеко од равнотежног стања.

У најранијој фази процеса адсорпције, доминантни механизам транспорта адсорбата до површине адсорбента представља спољна, тј. филм дифузија. Овај процес обухвата пренос молекула адсорбата из течне фазе до саме површине адсорбента. Према моделу филм дифузије, молекули адсорбата морају да превазиђу гранични слој дебљине δ који окружује честицу адсорбента. Све док се не успостави стање равнотеже у адсорпционом систему постојаће разлика у концентрацији адсорбата у раствору, c , и на површини адсорбента, c_s . Будући да ће у току процеса концентрација на површини увек бити мања од концентрације у раствору, унутар граничног слоја се формира градијент концентрације, који се математички описује као $dc/d\delta$. Овај концентрацијски градијент представља покретачку силу за пренос материје према површини адсорбента. Почетак кинетичке криве је од битне важности за одређивање коефицијента спољашње дифузије, јер у овој фази транспорт адсорбата није ограничен другим процесима.

Уколико се систем са формираним концентрацијским градијентом посматра у условима стања мировања (одсуство спољашњих механичких утицаја као што је мешање), концентрацијски флукс молекула адсорбата може се описати применом првог Фиковог закона дифузије. Према овом закону, концентрацијски флукс се одвија из области више концентрације ка области ниже концентрације и пропорционалан је самом концентрацијском градијенту, што се може математички изразити на следећи начин:

$$J = -D_L \frac{dc}{d\delta} \quad (10)$$

где је J ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ или $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) флукс, а D_L (m^2/s) коефицијент дифузије у течной фази. Што је већа вредност коефицијента D_L брже ће молекули адсорбата пролазити кроз гранични слој. Интеграцијом наведеног израза, уз претпоставку да се концентрациони градијент линеарно мења дуж дебљине граничног слоја δ , добија се следећа једначина:

$$J = k_F(c - c_s) \quad (11)$$

где је

$$k_F = \frac{D_L}{\delta} \quad (12)$$

k_F (m/s) представља коефицијент транспорта масе кроз гранични слој. Овај коефицијент је директно пропорционалан коефицијенту дифузије у течной фази, а обрнуто пропорционалан

дебљини граничног слоја. Коефицијент дифузије у течної фази, D_L , а тако и коефицијент k_F зависе од температуре. Вредности ових коефицијената се повећавају са повећањем температуре. Будући да узима у обзир и дебелину граничног слоја, k_F се најчешће користи за описивање спољашње дифузије.

У почетној фази адсорпције, када је утицај дифузије унутар честице на укупну брзину процеса може бити занемарљив и уз претпоставке да је концентрација у самом раствору униформна и да су честице адсорбенса сферног облика могуће је извести следећи израз транспорт масе:

$$-\frac{dc}{dt} = k_F a_m \frac{m_A}{V_L} (c - c_S) \quad (13)$$

где је m_A (g) маса адсорбента a_m (m²/g) укупна површина по јединици масе адсорбента која је доступна за адсорпцију, а V_L (m³) запремина течне фазе у систему. За почетни период адсорпције, када је $t = 0$, може се направити апроксимација да је $c_t = c_0$, а да се вредност c_S толико мала да се овај параметар може занемарити:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -\frac{m_A}{V_L} k_F a_m t \quad (14)$$

Користећи овај израз могуће је одредити вредност коефицијента k_F из нагиба графика зависности $\ln(c_t/c_0)$ у функцији времена, t . Добијену вредност нагиба је потребно помножити са вредношћу запремине течне фазе, V_L , и поделити са производом $m_A \cdot a_m$, који представља укупну површину адсорбента доступну адсорбату.

Како би се избегао проблем ограниченог броја тачака за почетни део кинетичке криве, употребиће се кинетичке криве добијене применом реакционих модела из вежбе 2, за које се показало да добро описују експерименталне податке.

За ПАУ, према резултатима добијеним фитовањем, модел псеудо-другог реда боље одговара експерименталним подацима. Приликом анализе само оних вредности адсорбованих количина које су мање од 85% од равнотежне вредности, добијене су боље вредности коефицијената детерминације. Имајући у виду да модел псеудо-првог реда предвиђа значајно нижу вредност платоа, а модел псеудо-другог реда пуно вишу вредност платоа у односу на експериментално добијену вредност платоа, користиће се константе добијене фитовањем модела псеудо-другог реда на целом сету података. У случају ГАУ, најбоље се показао фит добијен коришћењем модела псеудо-првог реда на почетном делу кинетичке криве, испод 85% равнотежне адсорбоване количине. Адсорпције на овим активним угљевима, у складу с тим биће описане вредностима датим у табели 3.1.

Табела 3.1 Вредности константи реакционих кинетичких модела које ће се користити за описивање адсорпције на ПАУ и ГАУ.

Тип активног угља	Кинетички модел	Једначина модела	Константе модела	Вредности константи
ПАУ	псеудо-другог реда	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	q_e [mg/g] k_2 [g/(mg·min)]	68,21 0,016
ГАУ	псеудо-првог реда	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e [mg/g] k_1 [1/min]	24,11 0,0038

Да би се омогућило израчунавање вредности адсорбованих количина применом одабраних кинетичких модела, потребно је најпре задати конкретне вредности за време t . Ако је потврђено да је за прецизно одређивање коефицијента транспорта масе k_F неопходна анализа нагиба у почетном, линеарном делу адсорпционог процеса, задате вредности ће обухватити првих 0,5 min кинетике. Вредности времена ће се у том циљу кретати у интервалу од 0 до 0,5 min, са кораком од 0,02 min (Слика 3.1). Коришћењем једначина за моделе (приказане у табели 3.1), на основу задатих вредности t израчунавају се адсорбоване количине за ПАУ и ГАУ, $q_{\text{ПАУ}}$ и $q_{\text{ГАУ}}$ (Слике 3.1 и 3.2).

AVERAGE f_x $=($D$3^2* D4*B7)/(1+D3* D4*B7)$							
	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			ПАУ			ГАУ	
3			$q_{e\text{ ПДР}} =$	68.2054		$q_{e\text{ ППР}} =$	24.1104
4			$k_2 =$	0.0162		$k_1 =$	0.0038
5		задате вредности					
6	Ред. Бр.	t [min]	$q_{\text{ПАУ}}$ [mg/g]	$q_{\text{ГАУ}}$ [mg/g]			
7	1	0	$=($D3^2*	0			
8	2	0.02	1.4775899	0.0018369			
9	3	0.04	2.8925169	0.0036736			
10	4	0.06	4.2486842	0.0055102			
11	5	0.08	5.5496779	0.0073466			
12	6	0.1	6.7987976	0.0091829			
13	7	0.12	7.9990853	0.011019			
14	8	0.14	9.1533496	0.0128551			
15	9	0.16	10.264188	0.0146909			
16	10	0.18	11.334005	0.0165267			
32	26	0.5	24.303552	0.0458795			
33							

Слика 3.1 Израчунавање вредности адсорбоване количине на ПАУ према моделу псеудо-другог реда за задате вредности t

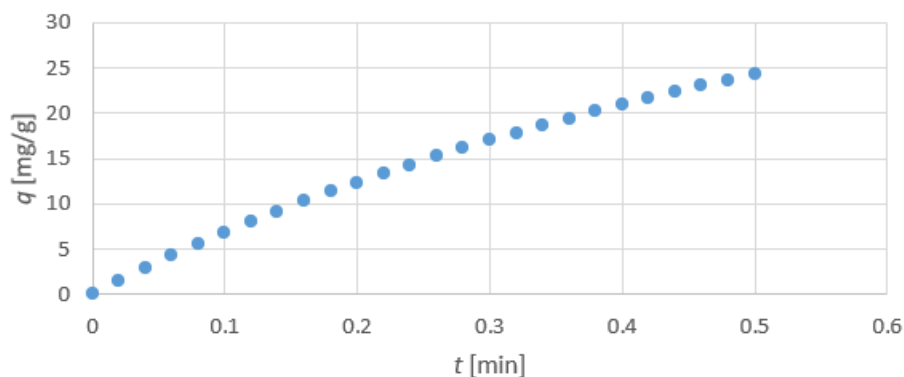
AVERAGE ⌵ : ✖ ✓ f_x ⌵ $=\$G\$3*(1-EXP(-\$G\$4*B7))$							
	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			ПАУ			ГАУ	
3			$q_{e\text{ ПДР}} =$	68.2054		$q_{e\text{ ППР}} =$	24.1104
4			$k_2 =$	0.0162		$k_1 =$	0.0038
5		задате вредности					
6	Ред. Бр.	t [min]	$q_{\text{ПАУ}}$ [mg/g]	$q_{\text{ГАУ}}$ [mg/g]			
7	1	0	0	$=\$G\$3*(1-$			
8	2	0.02	1.4775899	0.0018369			
9	3	0.04	2.8925169	0.0036736			
10	4	0.06	4.2486842	0.0055102			
11	5	0.08	5.5496779	0.0073466			
12	6	0.1	6.7987976	0.0091829			
13	7	0.12	7.9990853	0.011019			
14	8	0.14	9.1533496	0.0128551			
15	9	0.16	10.264188	0.0146909			
16	10	0.18	11.334005	0.0165267			
32	26	0.5	24.303552	0.0458795			
33							

Слика 3.2 Израчунавање вредности адсорбоване количине на ГАУ према моделу псеудо-првог реда за задате вредности t

На основу добијених вредности за $q_{\text{ПАУ}}$ и $q_{\text{ГАУ}}$ могуће је конструисати графике (Слика 3.3). Са графика се може уочити да у случају ПАУ, будући да је кинетика процеса бржа, већ у првих 0,5 min адсорпције зависност $q_{\text{ПАУ}}$ од t није линеарна.

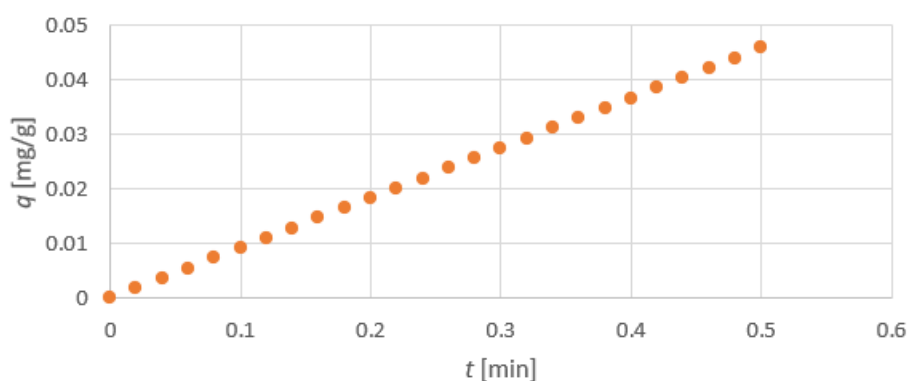
а)

ПАУ



б)

ГАУ

Слика 3.3 Графици зависности $q_{\text{ПАУ}}$ и $q_{\text{ГАУ}}$ од t за адсорпцију на а) ПАУ и б) ГАУ

Да би се могле одредити вредности коефицијента k_F потребно је израчунати вредности концентрација у времену t за оба активна угља, како би се применом израза (14) могао конструисати график. Експериментални подаци за адсорпцију пара-нитрофенола на ПАУ и ГАУ потребни за даљи прорачун дати су у табели 3.2. Израчунавање тренутних концентрација базирано је на примени једначине материјалног биланса за адсорпциони процес, која гласи:

$$c_t = c_0 - \frac{q_t m}{V_L} \quad (15)$$

где су c_0 и c_t (mg/dm^3), почетна концентрација пара-нитрофенола, односно концентрација у времену t , m (g) маса активног угља у реактору, V_L (dm^3) запремина течне фазе. Концентрација се израчунава на основу вредности $q_{\text{ПАУ}}$ и $q_{\text{ГАУ}}$ добијених на основу предвиђања модела псеудо-првог и псеудо-другог реда (Слика 3.4).

Табела 3.2 Експериментални подаци за адсорпцију пара-нитрофенола на ПАУ и ГАУ.

Експериментални податак	ПАУ	ГАУ
a_M [m ² /g]	864	398
m [g]	0.035	
V_L [dm ³]	0.50	
c_0 [mg/dm ³]	5.0	

AVERAGE ⌵ : ✗ ✓ f_x ⌵ =M7-C7*\$Z\$9/\$Z\$11									
	C	D	M	N	O	P	Q	Y	Z
5									
6	$q_{\text{ПАУ}}$ [mg/g]	$q_{\text{ГАУ}}$ [mg/g]	c_0 [mg/dm ³]	$c_{\text{ПАУ}}$ [mg/dm ³]	$c_{\text{ГАУ}}$ [mg/dm ³]	$\ln(c/c_0)_{\text{ПАУ}}$	$\ln(c/c_0)_{\text{ГАУ}}$		
7	0	0	5	=M7-C7*	5	0	0		
8	1.4775899	0.0018369	5	4.896568704	4.99987142	-0.020903	-2.57E-05	ПАУ	
9	2.8925169	0.0036736	5	4.797523818	4.99974285	-0.041338	-5.14E-05	m [g] =	0.035
10	4.2486842	0.0055102	5	4.702592103	4.999614289	-0.061324	-7.71E-05	c_0 [mg/dm ³] =	5
11	5.5496779	0.0073466	5	4.61152255	4.999485739	-0.08088	-0.000103	V_L [dm ³] =	0.5
12	6.7987976	0.0091829	5	4.524084169	4.999357198	-0.100023	-0.000129	a_M [m ² /g] =	864
13	7.9990853	0.011019	5	4.440064028	4.999228667	-0.118769	-0.000154		
14	9.1533496	0.0128551	5	4.359265526	4.999100145	-0.137134	-0.00018		
15	10.264188	0.0146909	5	4.281506854	4.998971634	-0.155133	-0.000206		
16	11.334005	0.0165267	5	4.206619631	4.998843132	-0.172779	-0.000231		
17	12.365033	0.0183623	5	4.134447688	4.99871464	-0.190084	-0.000257		
18	13.359343	0.0201977	5	4.064845975	4.998586158	-0.207062	-0.000283		
19	14.318863	0.0220331	5	3.997679598	4.998457686	-0.223724	-0.000309		
20	15.245387	0.0238682	5	3.932822935	4.998329223	-0.24008	-0.000334		
21	16.140588	0.0257033	5	3.870158862	4.998200771	-0.256142	-0.00036	ГАУ	
22	17.006028	0.0275382	5	3.809578041	4.998072328	-0.271919	-0.000386	m [g] =	0.035
23	17.843167	0.0293729	5	3.750978283	4.997943894	-0.287421	-0.000411	c_0 [mg/dm ³] =	5
24	18.653372	0.0312076	5	3.694263979	4.997815471	-0.302657	-0.000437	V_L [dm ³] =	0.5
25	19.43792	0.033042	5	3.639345571	4.997687057	-0.317634	-0.000463	a_M [m ² /g] =	398

 Слика 3.4 Израчунавање вредности концентрација у времену t за ПАУ и ГАУ

Након што су израчунате вредности концентрација пара-нитрофенола, потребно је израчунати вредности члана $\ln(c_t/c_0)$ (Слика 3.5). Треба и графички приказати зависност $\ln(c_t/c_0)$ од t , за оба активна угља и одредити вредности нагиба. Иако Ексел пружа могућност директног израчунавања нагиба за дати сет података применом функције за нагиб (SLOPE), без потребе за визуелизацијом података, ипак се препоручује конструисање графика. Код графика на слици 3.3, као што је поменуто, линеарни део криве неће бити у истим почетним временским опсезима за оба угља. Због тога је неопходно независно анализирати податке за сваки угаљ и одабрати одговарајуће временске опсеге који задовољавају услов линеарности. Конструисане графике је потребно фитовати Екселовом опцијом за линеарни фит (Add Trendline) и одредити опсеге тачака

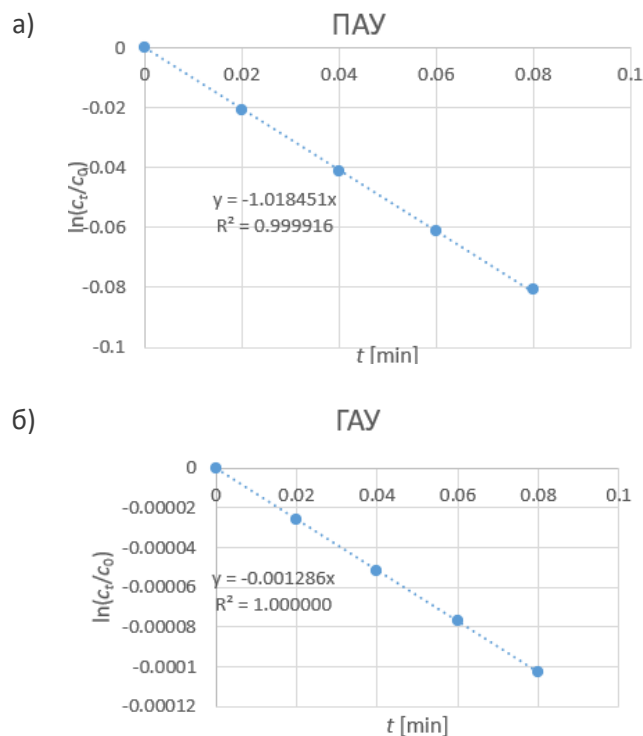
посматрањем изгледа графика (да ли је линеаран) и на основу вредности коефицијента детерминације R^2 (Слика 3.6).

AVERAGE ⌵ : ✖ ✓ fx ⌵ =LN(N7/M7)							
	C	D	M	N	O	P	Q
5							
6	$q_{\text{ПАУ}} [\text{mg/g}]$	$q_{\text{ГАУ}} [\text{mg/g}]$	$c_0 [\text{mg/dm}^3]$	$c_{\text{ПАУ}} [\text{mg/dm}^3]$	$c_{\text{ГАУ}} [\text{mg/dm}^3]$	$\ln(c_t/c_0)_{\text{ПАУ}}$	$\ln(c_t/c_0)_{\text{ГАУ}}$
7	0	0	5	5	5	=LN(N7/	0
8	1.4775899	0.0018369	5	4.896568704	4.99987142	-0.020903	-2.57E-05
9	2.8925169	0.0036736	5	4.797523818	4.99974285	-0.041338	-5.14E-05
10	4.2486842	0.0055102	5	4.702592103	4.999614289	-0.061324	-7.71E-05

Слика 3.5 Израчунавање вредности $\ln(c_t/c_0)$ за ПАУ и ГАУ

За ГАУ, широк опсег почетних тачака показује добру линеарност, док код ПАУ то није био случај. Одабрано је првих пет тачака, које одговарају времену до 0,08 min као опсег за одређивање нагиба из почетног, линеарног дела криве.

По одређивању вредности нагиба из графика за сваки активни угаљ, прелази се на коначно израчунавање коефицијента транспорта масе кроз гранични слој, k_f . Израчунава се применом израза (14), који повезује нагиб добијен из графика са вредностима запремине течне фазе и укупне површине активног угља (Слика 3.7). Добијене су вредности од $1,68 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ за ПАУ и $4,62 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ за ГАУ.



Слика 3.6 Линеарни фит зависности $\ln(c_t/c_0)$ од t за а) ПАУ и б) ГАУ

AVERAGE ⌵ : ✖ ✓ f_x ⌵ $= -Z11*10^{-3}*AC13/(Z12*Z9)$					
	Y	Z	AA	AB	AC
7					
8	ПАУ				
9	$m [g] =$	0.035			
10	$c_0 [mg/dm^3] =$	5			
11	$V_L [dm^3] =$	0.5			
12	$a_M [m^2/g] =$	864			
13				нагиб =	-1.018451
14				$k_f =$	$= -Z11*10^{-3}*$
15					

Слика 3.7 Израчунавање вредности k_f , на основу нагиба линеарног фита

Добијене вредности указују на значајну разлику у брзини транспорта адсорбата до површине адсорбента између два проучавана угља. Вредност коефицијента k_f за ПАУ је више редова величине већа од оне за ГАУ, што је закључак да ПАУ поседује повољније услове за спољашњу дифузију пара-нитрофенола. Ова разлика се може приписати различитој морфологији и структурним карактеристикама активних угљева, као што су порозност, величина пора, специфична површина и хемијска природа површине.

Вежба 4. Фитовање равнотежних података адсорпције моделима изотерми по Ленгмиру и Фројндлиху

Једначине адсорпционих изотерми које су развили Ленгмир и Фројндлих представљају два најчешће коришћена модела за описивање адсорпционих процеса и у групи су такозваних двопараметарских модела. Иако су уопштено били развијени за потребе праћења адсорпције гасова на чврстим површинама, с временом нашли су веома широку примену и у описивању адсорпционих процеса који се одвијају у воденим системима, тј. адсорпције растворених врста на чврстим адсорбентима.

Ленгмирова изотерма јесте теоријски модел са следећим претпоставкама о природи адсорпционог процеса:

- Површину адсорбента чини одређени број адсорпционих места и сви су једнаких енергија.
- Када се адсорбат веже за адсорпционо место, даља адсорпција на том месту није могућа. Адсорпција се обавља само у једном слоју на површини адсорбента.
- Не постоје интеракције између адсорбованих врста везаних за суседна адсорпциона места.
- Адсорпција је повратан процес; истовремено се одвијају адсорпција и десорпција док је стање равнотеже дефинисано изједначавањем брзина ова два процеса.

Теоријске претпоставке на основу којих је овај модел изведен често у пракси нису испуњене, поготову у случају адсорпције на активном угљу из водене средине. То не спречава коришћење овог модела у датим условима, али је тада потребно критички приступити тумачењу резултата фита.

Ленгмирова адсорпциона изотерма за адсорпцију из водене средине је дата изразом:

$$q_e = \frac{Q_{max}K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (16)$$

где је q_e (mg/g) адсорбована количина у стању равнотеже, Q_{max} (mg/g) адсорпциони капацитет за максималну једнослојну покривеност површине адсорбента, c_e (mg/dm³) је равнотежна концентрација адсорбата, а K_L (dm³/mg) је Ленгмирова константа која је повезана са афинитетом између адсорбента и адсорбата.

При ниским равнотежним концентрацијама ($K_L c_e \ll 1$), Ленгмиров модел се своди на линеарну Хенријеву изотерму:

$$q_e = Q_{max}K_L c_e = K_H c_e \quad (17)$$

При високим вредностима равнотежне концентрације ($K_L c_e \gg 1$) адсорбована количина постаје константна вредност засићења:

$$q_e = Q_{max} = const \quad (18)$$

Фројндлихова изотерма је емпиријски изведена једначина која описује адсорпциону равнотежу на хетерогеним површинама. Има експоненцијални облик:

$$q_e = K_F c_e^n \quad (19)$$

K_F ((mg/g)/(mg/dm³)ⁿ) Фројндлихова константа, а n (без јединице) параметар интензитета. Фројндлихова константа је повезана са јачином адсорпције. Што је већа вредност K_F , могуће је постићи већи адсорпциони капацитет. Фројндлихов параметар интензитета одређује закривљеност изотерме и повезан је са енергетском хетерогеношћу површине адсорбента. Што је мања вредност n изотерма добије више конкаван облик у односу на осу концентрације. Ако је вредност Фројндлиховог параметра интензитета 1, изотерма постале линеарна. Када је вредност параметра интензитета мања од 1, изотерма показује релативно високе адсорбоване количине при нижим концентрацијама. Овакав случај се дефинише као повољна изотерма, док се изотерма са параметром интензитета већим од 1 карактерише као неповољна.

За разлику од Ленгмирове изотерме, Фројндлихова не може да опише линерни опсег при ниским вредностима равнотежних концентрација, као ни линеарни опсег услед ефекта засићења који се јавља при високим равнотежним концентрацијама.

Равнотежни подаци добијени за адсорпцију пара-нитрофенола на прашкастом активном угљу (ПАУ) и гранулисаном активном угљу (ГАУ) на собној температури су дати у табелама 4.1 и 4.2.

Табела 4.1 Равнотежни подаци добијени за адсорпцију пара-нитрофенола на ПАУ.

Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]
1	0,234	36,049
2	0,286	51,488
3	0,378	65,247
4	0,569	79,339
5	0,881	89,696
6	1,426	97,125
7	1,908	103,584
8	2,363	108,971
9	2,851	114,756

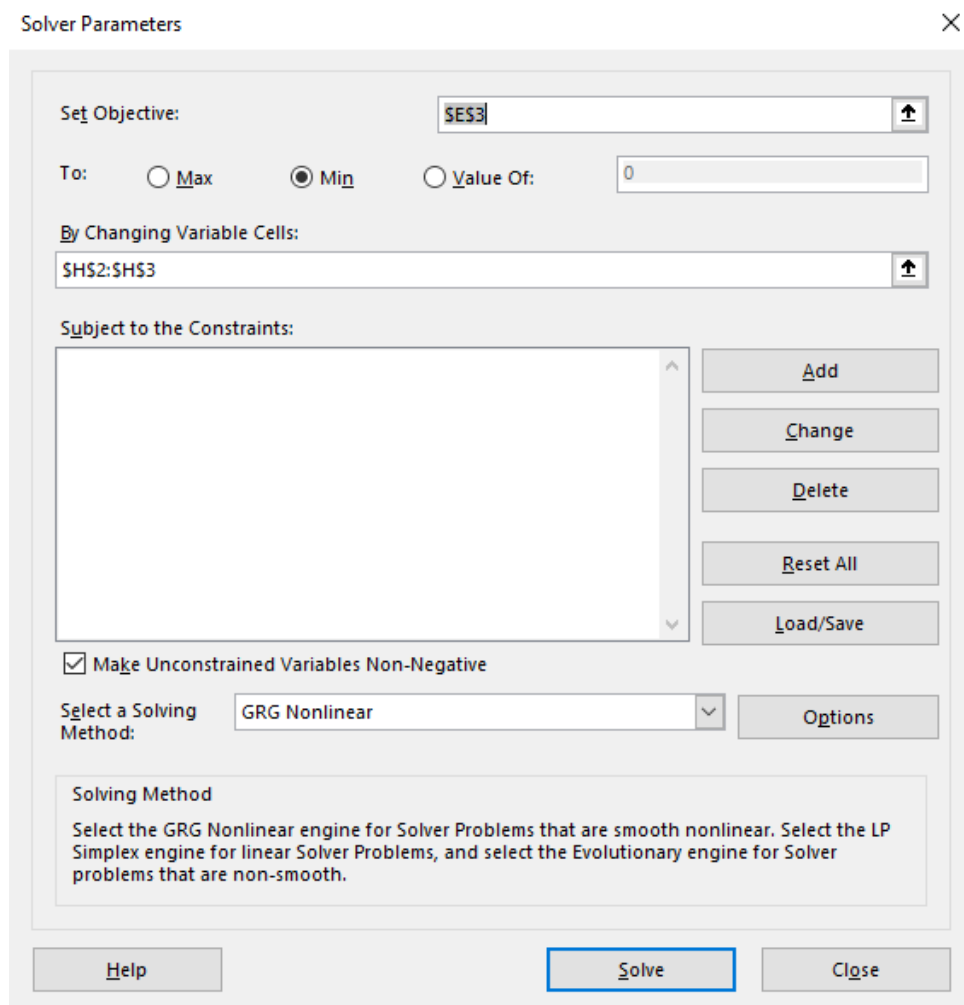
Табела 4.2 Равнотежни подаци добијени за адсорпцију пара-нитрофенола на ГАУ.

Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]
1	0,157	19,392
2	0,194	24,457
3	0,283	28,323
4	0,462	33,936
5	0,912	40,445
6	1,457	44,591
7	1,959	47,361
8	2,501	49,902
9	2,964	52,135

Најпре је потребно унети вредности из табела 4.1 и 4.2 у Екселов радни лист. Препоручује се да се унос података започне од 10. реда како би остао простор изнад за потребне прорачуне и унос формула за фитовање модела. Након уноса вредности за ПАУ, потребно је подесити колону у којој ће се израчунати вредности адсорбованих количина према Ленгмировом моделу, користећи једначину (16). Зато је потребно означити ћелије у којима ће се прорачунати константи модела, K_L и Q_{max} (Слика 4.1). За почетне вредности константи задати вредност 1. Означити ћелије у којима ће се извршавати прорачун параметара за фитовање. Према примеру са слике 4.1, направити колоне за израчунавање квадрата разлика ε_i^2 и $(q_i - \bar{q})^2$ према једначинама (1) и (3) из вежбе 1. Коришћењем Екселове функције за суму (SUM), израчунава се сума вредности за ε_i^2 , означену као RSS и сума вредности за $(q_i - \bar{q})^2$, означену као TSS . Према једначини (4), поставити прорачун за одређивање коефицијента детерминације R^2 . Потребно је и покренути додаток Решавач и задати критеријум минимизације вредности RSS , мењањем вредности константи изотерме, Q_{max} и K_L (Слика 4.2).

AVERAGE f_x $=($H$2*$H$3*B11)/(1+$H$3*B11)$								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2			Ленгмиров модел	$\bar{q} =$	82.917233		$Q_{max} =$	1
3				RSS=	66969.561		$K_L =$	1
4				TSS=	5876.9284			
5				$R^2 =$	-10.395334			
6								
7								
8								
9	ПАУ	Х-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит				
10	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]	$q_{\text{Ланг}}$ [mg/g]		ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$	
11	1	0.2343	36.0487	$=($H$2*$		1285.859	2196.659	
12	2	0.2856	51.4879	0.22215308		2628.177	987.803	
13	3	0.3783	65.2471	0.27446855		4221.443	312.2336	
14	4	0.5692	79.3394	0.3627326		6237.314	12.80089	
15	5	0.881	89.6958	0.46836789		7961.535	45.94897	
16	6	1.4256	97.1254	0.58773087		9319.522	201.872	
17	7	1.9081	103.5838	0.65613287		10594.1	427.107	
18	8	2.3627	108.9712	0.70261992		11722.09	678.8092	
19	9	2.8514	114.7558	0.74035416		12999.52	1013.694	

Слика 4.1 Поставка прорачуна за фит експерименталних података за адсорпцију на ПАУ Ленгмировим моделом



Слика 4.2 Коришћење алатке Решавач за фитовање Ленгмирове изотерме на експерименталним подацима за адсорпцију на ПАУ

Исти поступак поновити и за фитовање Фројндлиховом изотермом. За израчунавање адсорбоване количине према овом моделу, користи се једначина изотерме (19). Потребно је поставити прорачун за фитовање на исти начин као у случају Ленгмирове изотерме, с тим што ће се сада, током процеса фитовања, мењати вредности константи n и K_F (Слика 4.3).

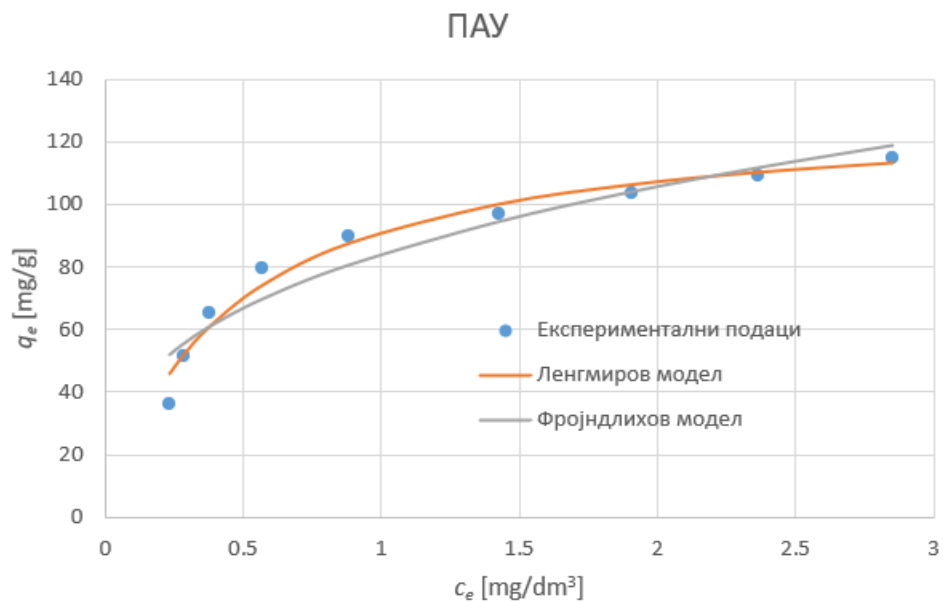
AVERAGE ⌵ : ✖ ✓ f_x ⌵ $=\$O\$3*B11^{\$O\$2}$									
	A	B	I	J	K	L	M	N	O
1									
2				Фројндлихов модел	$\bar{q} =$	82.91723		$n =$	1
3					RSS=	65589.49		$K_F =$	1
4					TSS=	5876.928			
5					$R^2 =$	-10.1605			
6									
7									
8									
9	ПАУ	X-оса		Y-оса фит					
10	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]		$q_{\text{Фројн}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$			
11	1	0.2343		$=\$O\$3*B11^{\$O\$2}$	1282.671	2196.659			
12	2	0.2856		0.2856	2621.676	987.803			
13	3	0.3783		0.3783	4207.961	312.2336			
14	4	0.5692		0.5692	6204.744	12.80089			
15	5	0.881		0.8810	7888.069	45.94897			
16	6	1.4256		1.4256	9158.452	201.872			
17	7	1.9081		1.9081	10337.95	427.107			
18	8	2.3627		2.3627	11365.37	678.8092			
19	9	2.8514		2.8514	12522.59	1013.694			

Слика 4.3 Поставка прорачуна за фит експерименталних података за адсорпцију на ПАУ
Фројндлиховим моделом

Коришћењем алатке Решавач ради се фитовање експерименталних података Фројндлиховом моделу. Резултати фитовања дати су на слици 4.4. Добијене резултате потребно је представити и графички, на начин приказан на слици 4.5. Цео поступак поновити за податке који се односе на адсорпцију на ГАУ из табеле 4.2.

Ленгмиров модел	$\bar{q} =$	82.917233	$Q_{\text{max}} =$	130.1898	Фројндлихов модел	$\bar{q} =$	82.91723	$n =$	0.33167
	RSS=	166.93726	$K_L =$	2.305358		RSS=	495.5473	$K_F =$	84.04193
	TSS=	5876.9284				TSS=	5876.928		
	$R^2 =$	0.9715945				$R^2 =$	0.915679		

Слика 4.4 Резултати фита Ленгмирове и Фројндлихове изотерме на експерименталним подацима
за адсорпцију на ПАУ

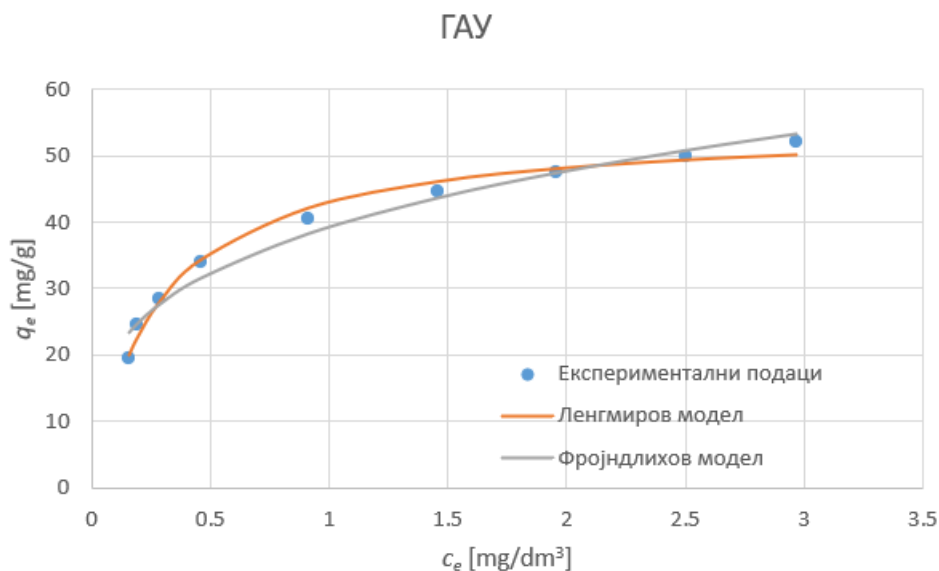


Слика 4.5 График фита Ленгмирове и Фројндлихове изотерме за ПАУ

Резултати фитовања за ГАУ дати су на слици 4.6, док је графички приказ фитовања на слици 4.7.

Ленгмиров модел	$\bar{q} =$	37.83796	$Q_{max} =$	54.66549	Фројндлихов модел	$\bar{q} =$	37.83796	$n =$	0.280442
	RSS=	13.66013	$K_L =$	3.65929		RSS=	29.58158	$K_F =$	39.29835
	TSS=	1118.094				TSS=	1118.094		
	$R^2 =$	0.987783				$R^2 =$	0.973543		

Слика 4.6 Резултати фита Ленгмирове и Фројндлихове изотерме на експерименталним подацима за адсорпцију на ГАУ



Слика 4.7 График фита Ленгмирове и Фројндлихове изотерме за ГАУ

Након обраде свих података, потребно је упоредити добијене резултате фитовања за оба модела и утврдити који модел боље описује експерименталне податке, као и продискутовати добијене резултате.

Како би се испитао утицај опсега експерименталних података на резултате фитовања, вежбу поновити са смањеним бројем података. У већ креираном Екселовом радном листу, ограничити сет података на вредности које одговарају редним бројевима од 4 до 8 (слике 4.8 и 4.9).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2			Ленгмиров модел	$\bar{q} =$	95.74312				Фројндлихов модел	$\bar{q} =$	95.74312
3				RSS=	10.379568					RSS=	3.791804
4			$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	TSS=	544.02117					TSS=	544.0212
5				R ² =	0.9809207					R ² =	0.99303
6											
7				$q_m =$	120.82395					$n =$	0.213689
8				$K_L =$	3.2626386					$K_F =$	90.52484
9											
10	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке		Y-оса фит				Y-оса фит		
11	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]		$q_{\text{Ланг}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$		$q_{\text{Фројн}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
12	1	0.2343	36.0487		78.53484	0.647317	269.082		80.2547	0.8378	269.082
13	2	0.2856	51.4879		89.63862	0.00327	36.57008		88.1069	2.5247	36.57008
14	3	0.3783	65.2471		99.443784	5.374904	1.910698		97.6507	0.2759	1.910698
15	4	0.5692	79.3394		104.10193	0.268457	61.47626		103.9272	0.1179	61.47626
16	5	0.881	89.6958		106.94991	4.085621	174.9821		108.7830	0.0354	174.9821
17	6	1.4256	97.1254								
18	7	1.9081	103.5838								
19	8	2.3627	108.9712								
20	9	2.8514	114.7558								

Слика 4.8 Фит суженог опсега експерименталних података за ПАУ

	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
1											
2			Ленгмиров модел	$\bar{q} =$	43.24698				Фројндлихов модел	$\bar{q} =$	43.24698
3				RSS=	2.843644					RSS=	0.451294
4				TSS=	157.5556					TSS=	157.5556
5				R ² =	0.981951					R ² =	0.997136
6											
7				$q_m =$	54.72383					$n =$	0.223843
8				$K_L =$	3.344221					$K_F =$	40.81032
9											
10	ГАУ	X-оса	Y-оса тачке		Y-оса фит				Y-оса фит		
11	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]		$q_{\text{Ланг}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$		$q_{\text{Фројн}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
12	1	0.1572	19.3917		33.20746	0.531057	86.69062		34.32394481	0.150346	86.69062
13	2	0.1939	24.4574		41.21489	0.592265	7.849411		39.9803974	0.216134	7.849411
14	3	0.2833	28.3226		45.40522	0.663607	1.805315		44.39757875	0.037257	1.805315
15	4	0.4615	33.9362		47.47564	0.013073	16.92763		47.43730662	0.005777	16.92763
16	5	0.9123	40.4453		48.87991	1.043643	44.28264		50.10589924	0.041779	44.28264
17	6	1.457	44.5906								
18	7	1.9586	47.3613								
19	8	2.5011	49.9015								
20	9	2.9644	52.135								

Слика 4.9 Фит суженог опсега експерименталних података за ГАУ

Упоредити свакако, на крају, резултате фитовања добијене за комплетне сетове експерименталних података са резултатима фитовања за сужене сетове података (редни бројеви од 4 до 8). Упоређивањем добијених параметара модела и коефицијената детерминације, R² анализирати и

на који начин избор опсега експерименталних података утиче на поузданост и тачност фитовања? Посебно пазити на промене вредности константи и облика добијених кривих, као и на то који модел боље описује податке у ограниченом опсегу концентрација.

Вежба 5. Фитовање равнотежних података адсорпције моделом Сипсове тро-параметарске изотерме

Будући да и Фројндлихова и Ленгмирова изотерма имају своја ограничења, често се користи комбиновани модел изотерме који има три константе и компензује недостатке оба модела. Тро-параметарску изотерму је могуће добити из Ленгмирове изотерме, увођењем експонента n , аналогног експоненту у Фројндлиховој изотерми. Једна од најчешће коришћених тро-параметарских изотерми заснованих на Ленгмир-Фројндлих комбинацији јесте изотерма коју је предложио Сипс (1948):

$$q_e = \frac{Q_{max}bc_e^n}{1 + bc_e^n} \quad (20)$$

Ова једначина добро описује сатурацију површине адсорбента ($q_e = Q_{max}$) при високим равнотежним концентрацијама ($bc_e^n \gg 1$). При ниским вредностима равнотежних концентрација ($bc_e^n \ll 1$), ова једначина се не своди на линеарну изотерму, већ поприма форму Фројндлихове изотерме:

$$q_e = Q_{max}bc_e^n = K_Fc_e^n \quad (21)$$

Како бисмо проценили предности Сипсове изотерме у односу на класичне моделе по Ленгмиру и Фројндлиху, користимо податке из табела 4.1 и 4.2, из Вежбе 4. Потребно је унети податке из табеле 4.1, за адсорпцију на прашкастом активном угљу (ПАУ) у Екселов радни лист. Користећи једначину (20), треба поставити ћелије за израчунавање равнотежне адсорбоване количине, q_e , уз означавање ћелија у којима ће се одређивати вредности константи изотерме. За вредности константи потребно је задати почетну вредност 1 (Слика 5.1). Како би могли да се фитују подаци, поставити ћелије за израчунавање средње вредности адсорбоване количине, као и квадрата разлика потребних за одређивање RSS и TSS коришћењем једначина (1), (2) и (3).

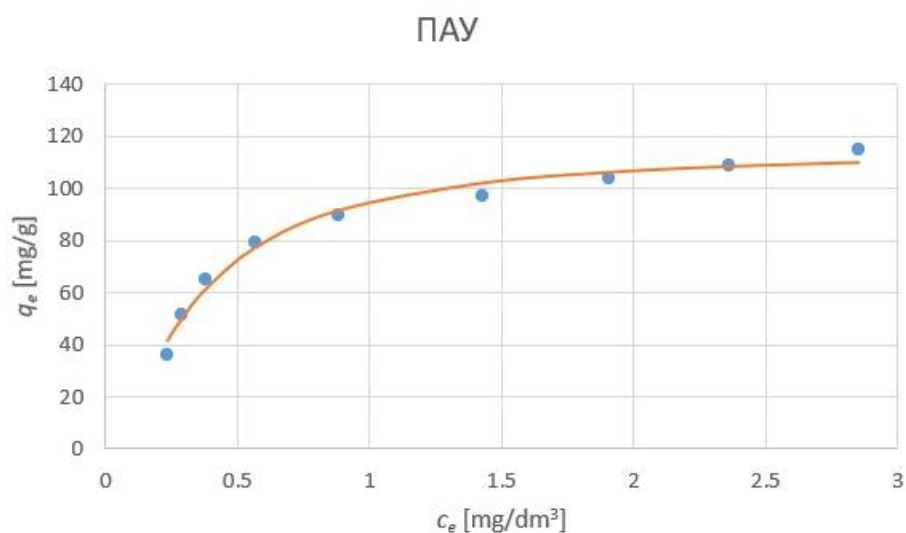
AVERAGE ▼ : ✖ ✓ f_x ▼ $= (\$D\$7 * \$D\$8 * B13^{\$D\$9}) / (1 + \$D\$8 * B13^{\$D\$9})$							
	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			$\bar{q} =$	82.91723			
3			RSS=	66969.56			
4			TSS=	5876.928			
5			$R^2 =$	-10.3953			
6							
7			$Q_{max} =$	1			
8			$b =$	1			
9			$n =$	1			
10							
11	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке		Y-оса фит		
12	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]		$q_{\text{Сипс}}$ [mg/g]	ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
13	1	0.2343	36.0487		$= (\$D\$7 * $	1285.859	2196.659
14	2	0.2856	51.4879		0.22215308	2628.177	987.803
15	3	0.3783	65.2471		0.27446855	4221.443	312.2336
16	4	0.5692	79.3394		0.3627326	6237.314	12.80089
17	5	0.881	89.6958		0.46836789	7961.535	45.94897
18	6	1.4256	97.1254		0.58773087	9319.522	201.872
19	7	1.9081	103.5838		0.65613287	10594.1	427.107
20	8	2.3627	108.9712		0.70261992	11722.09	678.8092
21	9	2.8514	114.7558		0.74035416	12999.52	1013.694

Слика 5.1 Израчунавање равнотежне адсорбоване количине на основу Сипсовог модела

Коришћењем Екселове функције SUM, израчунавају се вредности RSS и TSS , према једначинама (2) и (3). Отворити прозор додатка Решавач и подесити услов да се вредност ћелије у којој се израчунава RSS минимизира. Као вредности које ће се мењати у току фита означавају се ћелије константи Q_{max} , b и n . Притиском на дугме Реши (Solve) добије се резултат фита (Слика 5.2). Након фитовања, потребно је и конструисати график (Слика 5.3). За више детаља о конструисању графика погледати Вежбу 1.

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			$\bar{q} =$	82.91723			
3			RSS=	112.0918			
4			TSS=	5876.928			
5			$R^2 =$	0.980927			
6							
7			$Q_{max} =$	114.8799			
8			$b =$	4.6796			
9			$n =$	1.454461			
10							
11	ПАУ	X-оса	Y-оса тачке		Y-оса фит		
12	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]		$q_{\text{Сипс}}$ [mg/g]	ε_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
13	1	0.2343	36.0487		41.5669114	30.45066	2196.659
14	2	0.2856	51.4879		49.4655605	4.089857	987.803
15	3	0.3783	65.2471		61.1504869	16.78224	312.2336
16	4	0.5692	79.3394		77.3597574	3.918985	12.80089
17	5	0.881	89.6958		91.3968904	2.893709	45.94897
18	6	1.4256	97.1254		101.881122	22.61689	201.872
19	7	1.9081	103.5838		106.02699	5.96918	427.107
20	8	2.3627	108.9712		108.255661	0.511996	678.8092
21	9	2.8514	114.7558		109.769987	24.85834	1013.694

Слика 5.2 Резултат фита модела Сипсове изотерме на подацима за адсорпцију на ПАУ

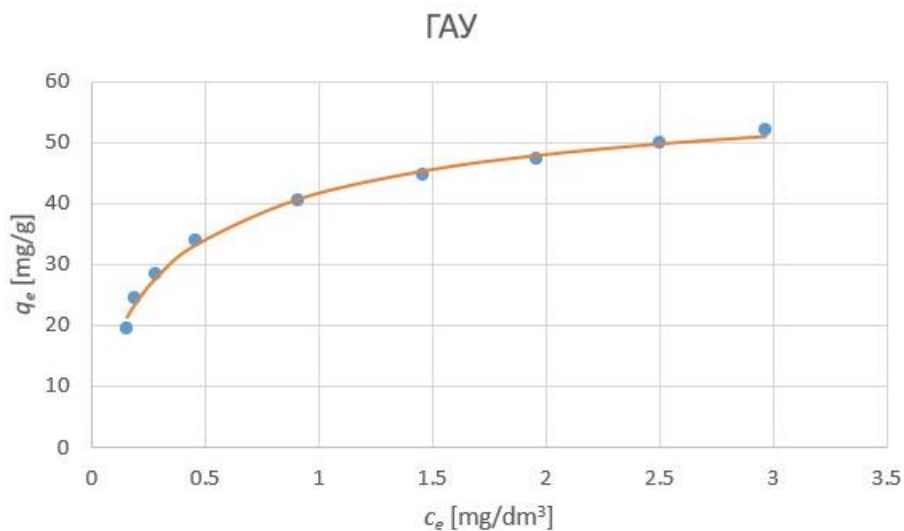


Слика 5.3 График фита експерименталних података адсорпције на ПАУ, моделом с Сипсове изотерме

Поступак поновити за податке за адсорпцију на гранулисаном активном угљу (ГАУ) из табеле 4.2. Коришћењем програмског додатка Решавач добијају се резултати фита (Слика 5.4). Потребно је конструисати график за фит Сипсове изотерме на експерименталним подацима за ГАУ (Слика 5.5).

	Q	R	S	T	U	V	W
1							
2				$\bar{q} = 37.83796$			
3				RSS= 7.498724			
4				TSS= 1118.094			
5				$R^2 = 0.993293$			
6							
7			$Q_{max} = 62.64902$				
8			$b = 1.995314$				
9			$n = 0.73669$				
10							
11	ГАУ	Х-оса	Y-оса тачке		Y-оса фит		
12	Ред. Бр.	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]		$q_{\text{Сипс}}$ [mg/g]	ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$
13	1	0.1572	19.3917		21.1749558	3.180001	340.2643
14	2	0.1939	24.4574		23.3929102	1.133138	179.0393
15	3	0.2833	28.3226		27.6090179	0.509199	90.54199
16	4	0.4615	33.9362		33.2195022	0.513656	15.2237
17	5	0.9123	40.4453		40.7808938	0.112623	6.798245
18	6	1.457	44.5906		45.4039992	0.661618	45.59821
19	7	1.9586	47.3613		47.9910107	0.396536	90.69409
20	8	2.5011	49.9015		49.9160519	0.000212	145.5291
21	9	2.9644	52.135		51.1391383	0.99174	204.4055

Слика 5.4 Резултат фита модела Сипсове изотерме на подацима за адсорпцију на ГАУ



Слика 5.5 График фита експерименталних података адсорпције на ГАУ, моделом с Сипсове изотерме

На графицима са слика 5.3 и 5.5 потребно је додати графике добијене фитовима Ленгмировим и Фројндлиховим моделом за ПАУ и ГАУ. Добијене резултате фита упоредити са резултатима

добитим за коришћење класичних модела Ленгмира и Фројндлиха из Вежбе 4 и продискутовати који од модела најбоље описује адсорпцију пара-нитрофенола. Анализирати једначине модела и навести које поставке у њиховим математичким формулацијама највише утичу на њихову могућност да опишу дате експерименталне податке.

Вежба 6. Одређивање коефицијента површинске дифузије, D_s

Процес адсорпције се најчешће не завршава истог тренутка када адсорбат из течне фазе прође кроз гранични слој и дође до површине адсорбента. Након примарне физисорпције, адсорбат може да се креће између слободних адсорпционих места по површини адсорбента. Код модела површинске дифузије претпоставља се да је транспорт масе у адсорбоавном стању дуж унутрашње површине честице адсорбента. Покретачку силу за процес адсорпције овде чини градијент формиран у чврстој фази адсорбента. Према овом моделу, адсорбент се посматра као хомогена средина, због чега се назива и дифузиони модел хомогене површине.

Коефицијент површинске дифузије D_s (m^2/s) показује брзину кретања моларног флуksа од спољашње површине честице ка њеној унутрашњости. Показује којом брзином молекули адсорбата улазе у волумен честице адсорбента.

Главни фактори који утичу на вредност коефицијента површинске дифузије D_s јесу температура и молекулска маса адсорбата. Што су молекули адсорбата тежи, тиме ће коефицијент D_s имати мање вредности. Са повећањем температуре, насупрот, повећаће се вредности коефицијента D_s . У пракси се показало да коефицијента D_s може да зависи и од концентрације адсорбата.

Поједностављени приступ овом моделу јесте случај у коме је утицај филм дифузије на брзину адсорпционог процеса занемарљив. Овај услов је експериментално испуњен при условима мешања при већим брзинама. Када је испуњен тај услов, цео процес адсорпције је контролисан искључиво површинском дифузијом.

Код кинетичких модела адсорпције често се користе бездимензионе величине. Један од примера би била бездимензиона концентрација представљена као количник концентрације адсорбата у времену t , са почетном концентрацијом:

$$C_B = \frac{c_t}{c_0} \quad (22)$$

Посебан случај представља бездимензионо време које је дефинисано параметром дистрибуције D_B :

$$T_B = \frac{k_F a_{VR}}{\varepsilon_B D_B} t \quad (23)$$

a_{VR} (m^2/dm^3), представља релативну спољашњу површину адсорбента, представљену у односу на укупну запремину реактора. ε_B , (бездимензиона величина) чини удео спољашње порозности, тачније однос запремине празнина испуњених течномшћу између честица адсорбента, V_L (dm^3), и запремине реактора, V_R (dm^3).

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_R} \quad (24)$$

За сферну честицу пречника r_p (mm), важи релација:

$$a_{VR} = \frac{A_S}{V_R} = \frac{3(1 - \varepsilon_B)}{r_p} \quad (25)$$

Где је A_S (m^2) укупна површина доступна за адсорпцију. Бездимензионо време је повезано са коефицијентом површинске дифузије релацијом:

$$T_B = \frac{D_S}{r_p^2} t \quad (26)$$

За одређивање коефицијента површинске дифузије неопходно је претходно познавање равнотежних параметара изотерме. Један од метода за процену вредности коефицијента D_S који су објавили Жанг и сарадници (Zhang, 2009), заснива се на примени емпиријског полинома зависности бездимензионе концентрације од бездимензионог времена:

$$\bar{C} = A_0 + A_1 \ln T_B + A_2 (\ln T_B)^2 + A_3 (\ln T_B)^3 \quad (27)$$

Где су коефицијенти полинома, A_i , емпиријске вредности дате у табели (Табела П1, у прилогу). Бездимензиона концентрација је у овом случају дефинисана као:

$$\bar{C} = \frac{c - c_{eq}}{c_0 - c_{eq}} \quad (28)$$

Може имати и вредност у опсегу од 0 до 1. За примену полинома неопходно је познавање вредности Фројндлиховог експонента из изотерме, n , (Вежба 4) и вредности односа равнотеже концентрације, c_{eq} (плато кинетичке криве) и почетне концентрације, c_0 . Овим двома вредностима се из табеле узима скуп коефицијената који одговара датом систему. Поред сета коефицијената A_i , у табели су и граничне вредности бездимензионог времена које је неопходно уврстити током фитовања.

Подаци за ову вежбу ће се узети из вежбе 2, за адсорпцију пара-нитрофенола на ПАУ (Табела 2.1). Додатни неопходни подаци о систему су дати у табели 6.1. и треба их унети у Екселов радни лист, почевши од колоне број 11. Будући да се у изразу за полином (27) користи функција $\ln$, за вредност T_B да је 0 решење полинома не би имало математички смисао. Из овог разлога први ред експерименталних податак из вежбе 2 неће бити унет.

Табела 6.1 Параметри система са ПАУ потребни за одређивање коефицијента D_S .

Параметар	Вредности параметара
c_0 [mg/dm^3]	5,0
m [g]	0,035
V_L [cm^3]	500
c_{eq} [mg/dm^3]	0,233
n [бездимензиона величина]	0,3317
r_p [mm]	0,083

За израчунавање D_s се користе вредности концентрација. Док се ради кинетички експеримент вредности концентрације су увек познате пре вредности апсорбованих количина. Уколико су од података познате само вредности адсорбованих количина, концентрације се увек могу лако израчунати ако знамо податке за масу адсорбента и запремину течне фазе, преко израза за материјални биланс (Слика 6.1):

$$c = c_0 - q \frac{m}{V_L} \quad (29)$$

	A	B	C	D	E
1					
2		r_p^2 [mm ²] =	0.006889	m [g] =	0.035
3		c_0 [mg/dm ³] =	5	V_L [dm ³] =	0.5
4		c_{eq} [mg/dm ³] =	0.232792		
10		ПАУ			
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]	
12	1	0.5	21.81077	=C\$3-C12	

Слика 6.1 Израчунавање вредности концентрација из вредности адсорбованих количина

На основу вредности за c_0 и c_{eq} (Табела 6.1), може се одредити вредност разломка c_{eq}/c_0 . Утврђено је да је вредност разломка 0,05, а будући да је вредност константе n 0,3, може се наћи одговарајући сет коефицијента за полином из табеле П1 (Слика 6.2).

c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница
0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.005819	0.000225	0.18

Слика 6.2 Сет коефицијената за полином са граничним вредностима T_B , преузетих из табеле П1

Приликом фитовања алатком Решавач, мењаће се вредност коефицијента D_s . Због тога је потребно услове за горњу и доњу границу T_B превести у услов за минималну и максималну вредност коју коефицијент D_s може да има. Према једначини (25), види се да је T_B директно пропорционално коефицијенту D_s , при чему коефицијент пропорционалности зависи од времена, t . Минимална вредност коју коефицијент D_s може да има ће бити одређена вредношћу доње границе T_B и крајњом (највећом) вредношћу t до којег се посматра трајање адсорпције. За максималну вредност, обрнуто, коефицијент D_s потребно је узети вредност горње границе T_B и почетну вредност t . Будући да се испитује утицај дифузије на кинетику процеса, подаци који описују стање равнотеже, тачније; плато кинетичке криве, нису од интереса. Кинетички подаци ће се зато посматрати до 45 min, како би се избегло узимање равнотежних и њима блиских вредности. Препоручује се и да се користе кинетички подаци до постизања 85% од равнотежне адсорбоване количине (Вежба 2). Уколико се овим приступом изгуби велики број тачака, потребно је применити приступ коришћен у вежби 3.

За одабрани сет податак најмања вредност t је 0,5, а највећа 45 min. Узимајући у обзир граничне вредности T_B , као и вредност r_p^2 , одређене су минимална и максимална вредност које коефицијент D_s може да има (Слика 6.3).

a)

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		r_p^2 [mm ²] =	0.006889	m [g] =	0.035		c_{eq}/c_0 =	0.
3		c_0 [mg/dm ³] =	5	V_L [dm ³] =	0.5		n =	(
4		c_{eq} [mg/dm ³] =	0.232792					
5								
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница
7			0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.005819	0.000225
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$
9							=G\$7*G\$2/G\$21	0.002480
10	ПАУ							
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]				
12	1	0.5	21.81077	3.4732459				
21	10	45	66.71764	0.3297652				

b)

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		r_p^2 [mm ²] =	0.006889	m [g] =	0.035		c_{eq}/c_0 =	0.
3		c_0 [mg/dm ³] =	5	V_L [dm ³] =	0.5		n =	(
4		c_{eq} [mg/dm ³] =	0.232792					
5								
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница
7			0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.005819	0.000225
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$
9							3.4445E-08	=H\$7*G\$2/G\$21
10	ПАУ							
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]				
12	1	0.5	21.81077	3.4732459				
21	10	45	66.71764	0.3297652				

Слика 6.3 Израчунавање граничних вредности коефицијента D_s : а) доња, гранична вредност и б) горња гранична вредност

Потребно је поставити прорачун за бездимензиону концентрацију на основу експериментално добијених концентрација, C_{exp} , према једначини (28) (Слика 6.4). Након тога означити ћелију у којој ће бити одређена вредност коефицијента D_s фитовањем. Јединица у којој ће се добити вредност коефицијента D_s је m²/min. Јединица која се најчешће користи за коефицијенте дифузије је m²/s, тако да је потребно направити и ћелију у којој ће се радити конверзија јединица. За почетну

вредност коефицијента потребно је ставити 1. Могу се поставити и ћелије за израчунавање бездимензионог времена, T_B , према једначини (26) (Слика 6.5).

AVERAGE ⌵ : ✗ ✓ fx ⌵ $= (D12 - \$C\$4) / (\$C\$3 - \$C\$4)$						
	A	B	C	D	E	F
1						
2		r_p^2 [mm ²] =	0.006889	m [g] =	0.035	
3		c_0 [mg/dm ³] =	5	V_L [dm ³] =	0.5	
4		c_{eq} [mg/dm ³] =	0.232792			
10	ПАУ	X-оса				Y-оса тачке
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]		C_{exp}
12	1	0.5	21.81077	3.4732459		$= (D12 - \$C\$4)$

Слика 6.4 Израчунавање бездимензионе концентрације, $\bar{C}$, на основу експерименталних вредности.

AVERAGE ⌵ : ✗ ✓ f_x ⌵ $=B12*\$K\$7/\$C\2											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		r_p^2 [mm ²] =	0.006889	m [g] =	0.035		c_{eq}/c_0 =	0.05		C_{exp} =	0.215402
3		c_0 [mg/dm ³] =	5	V_L [dm ³] =	0.5		n =	0.3		RSS=	2.78E+00
4		c_{eq} [mg/dm ³] =	0.232792							TSS=	0.442994
5										R^2 =	-5.28126
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница			
7		0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.00581922	0.000225	0.18		D_s [mm ² /min] =	1.00E-03
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$		D_s [m ² /s] =	1.67E-11
9							3.4445E-08	0.00248004			
10	ПАУ	X-оса				Y-оса тачке		Y-оса фит			
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]	C_{exp}	T_B	$C_{полином}$	ϵ_i^2		$(C_{exp} - C_{exp})^2$	
12	1	0.5	21.81077	3.4732459	0.67973827	$=B12*\$K\$7/\$C\2	5.18E-02	3.94E-01		0.215607789	
13	2	1	36.01595	3.4789004	0.47115501	1.455E-01	0.165E-02	2.125E-01		0.06540095	

Слика 6.5 Израчунавање бездимензионог времена T_B .

Потребно је поставити прорачун за бездимензиону концентрацију који се израчунава преко полинома (27), $C_{полином}$, чије вредности ће се користи као фит (Слика 6.6). Поставља се и ћелија у којој се одређује средња вредност за бездимензиону концентрацију C_{exp} , коришћењем Екселове функције за добијање средње вредности (AVERAGE). После треба поставити ћелије за прорачун потребан за фитовање. Прво се формирају колоне за израчунавање квадрата разлика, ϵ_i^2 и $(C_{exp} - \bar{C}_{exp})^2$. Прва колона је квадрат разлике бездимензионих концентрација добијених преко једначина (28) и (27), C_{exp} и $C_{полином}$. Друга колона израчунава квадрат разлике вредности за бездимензиону концентрацију C_{exp} и њене средње вредности. Коришћењем функције за суму (SUM), подешавају се ћелије RSS и TSS, потребне за фитовање, као и ћелија у којој ће се одредити вредност коефицијента детерминације, R^2 (Слика 6.7).

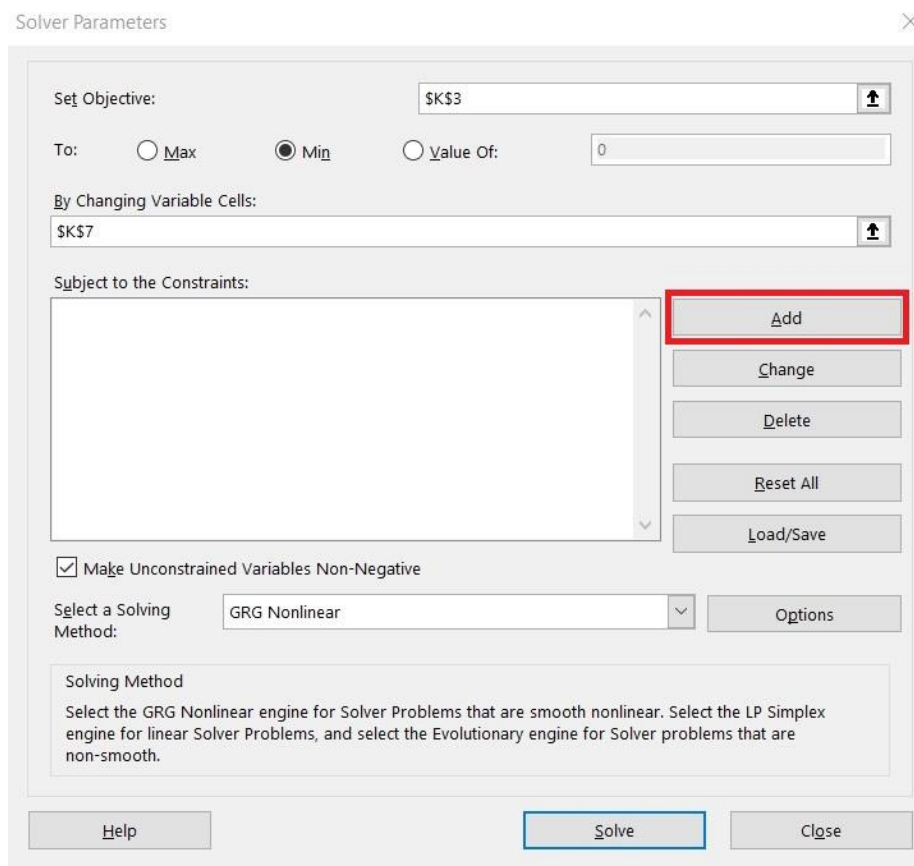
AVERAGE ⌵ : ✖ ✓ f_x ⌵ = $\$C\$7+\$D\$7*\text{LN}(G12)+\$E\$7*(\text{LN}(G12))^2+\$F\$7*(\text{LN}(G12))^3$								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница
7		0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.00581922	0.000225	0.18
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$
9							3.4445E-08	0.00248004
10	ПАУ	X-оса				Y-оса тачке		Y-оса фит
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]		C_{exp}	T_B	$C_{полином}$
12	1	0.5	21.81077	3.4732459		0.67973827	7.26E-02	= $\$C\$7+\$D\$7*\text{LN}($

Слика 6.6 Израчунавање бездимензионе концентрације преко полинома, $C_{полином}$.

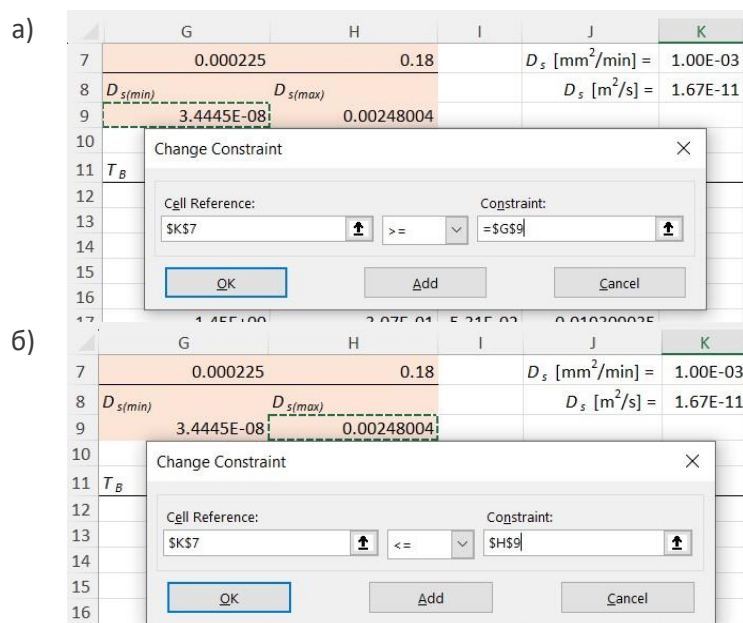
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		r_p^2 [mm ²]	0.006889	m [g]	0.035		c_{eq}/c_0	0.05		C_{exp}	0.215402
3		c_0 [mg/dm ³]	5	V_L [dm ³]	0.5		n	0.3		RSS	2.78E+00
4		c_{eq} [mg/dm ³]	0.232792							TSS	0.442994
5										R^2	-5.28126
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница			
7		0.05	0.201974	0.248109	0.0880228	0.00581922	0.000225	0.18	D_s [mm ² /min]	1.00E-03	
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$	D_s [m ² /s]	1.67E-11	
9							3.4445E-08	0.00248004			
10	ПАУ	X-оса				Y-оса тачке		Y-оса фит			
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]		C_{exp}	T_B	$C_{полином}$	ϵ_i^2	$(C_{exp i} - C_{exp})^2$	
12	1	0.5	21.81077	3.4732459		0.67973827	7.26E-02	5.18E-02	3.94E-01	0.215607789	
13	2	1	36.01585	2.4788904		0.47115591	1.45E-01	9.16E-03	2.13E-01	0.06540985	
14	3	1.5	44.31268	1.8981123		0.34932818	2.18E-01	7.69E-03	1.17E-01	0.017936111	
15	4	2.5	50.78736	1.4448849		0.25425629	3.63E-01	3.49E-02	4.81E-02	0.001509624	
16	5	5	58.13957	0.9302302		0.14629903	7.26E-01	1.31E-01	2.25E-04	0.004775278	
17	6	10	62.8968	0.5972238		0.07644546	1.45E+00	3.07E-01	5.31E-02	0.019309035	
18	7	15	63.50839	0.5544125		0.06746511	2.18E+00	4.51E-01	1.47E-01	0.021885448	
19	8	20	64.6032	0.4777762		0.05138939	2.90E+00	5.73E-01	2.73E-01	0.026900273	
20	9	30	65.54196	0.4120626		0.03760488	4.35E+00	7.76E-01	5.45E-01	0.031611965	
21	10	45	66.71764	0.3297652		0.02034164	6.53E+00	1.02E+00	9.92E-01	0.038048705	
22	11	60	67.0465	0.3067449							
23	12	90	67.8111	0.2532228							
24	13	120	68.06597	0.2353821							
25	14	180	68.13996	0.2302026							

Слика 6.7 Поставка радног листа за одређивање коефицијента D_s за адсорпцију на ПАУ

Код фитовања података потребно је навести и граничне вредности у оквиру којих може да се креће вредност коефицијента D_s приликом фитовања. У прозору додатка Решавач, поставља се циљ да вредност ћелије RSS достигне минималну вредност варирањем вредности ћелије за коефицијента D_s . У делу прозора за постављање ограничења (Subject to the Constraints) иде се на дугме за додавање (Add) (Слика 6.8). Одабиром тог дугмета отвара се нови прозор у коме се постављају ограничења. Прво ограничење се односи на минималну вредност коефицијента D_s , која се поставља тако што се (Слика 6.9 под а)) за референтну ћелију (Cell Reference) узима ћелија у којој се одређује вредност D_s , док се као ограничење (Constraint) узима ћелија са вредношћу $D_{s(min)}$. Између ових поља налази се падајући мени у коме је потребно обележити опцију за веће од или једнако. На исти начин се поставља ограничење за горњу границу (слика 6.9 под б)), где се сада из падајућег менија бира опција за мање од или једнако, а као ограничење се користи ћелија са вредношћу за $D_{s(max)}$.



Слика 6.8 Опција за постављање ограничења вредности која се мења у току фитовања у прозор алатке Решавач



Слика 6.9 Постављање ограничења у алатки Решавач за а) доњу вредност и б) горњу вредност коефицијента D_s .

Након поставке ограничења (Слика 6.10) иде се на дугме реши и врши се фитовање података. Резултат фита је дат на слици 6.11, а потребно је конструисати и график који је приказан на слици 6.12.

Solver Parameters

Set Objective:

To: ☐ Max ☒ Min ☐ Value Of:

By Changing Variable Cells:

Subject to the Constraints:

\$K\$7 <= \$H\$9
\$K\$7 >= \$G\$9

☒ Make Unconstrained Variables Non-Negative

Select a Solving Method:

Options

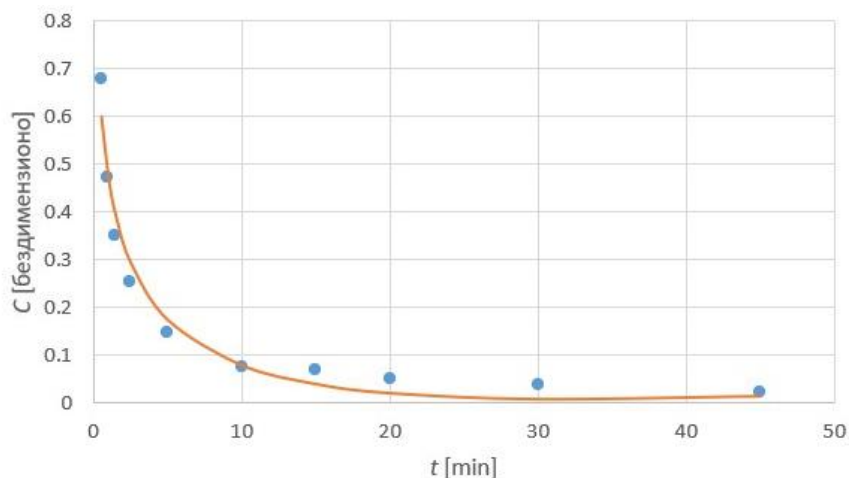
Solving Method

Select the GRG Nonlinear engine for Solver Problems that are smooth nonlinear. Select the LP Simplex engine for linear Solver Problems, and select the Evolutionary engine for Solver problems that are non-smooth.

Слика 6.10 Поставка алатке Решавач за фитовање са ограничењима

RSS=	1.29E-02
TSS=	0.442994
R ² =	0.970942
D_s [mm ² /min] =	3.90E-05
D_s [m ² /s] =	6.50E-13

Слика 6.11 Резултати фита полиномом за одређивање D_s .


 Слика 6.12 График фита полиномом за одређивање D_s

Користећи податке за кинетику адсорпције ГАУ, дате у табели 2.2 и параметре дате у табели 6.2, одредити коефицијент површинске дифузије. Добијене резултате (Слика 6.13) упоредити са резултатима за ПАУ и продискутовати.

 Табела 6.2 Параметри система са ГАУ потребни за одређивање коефицијента D_s .

Параметар	Вредности параметара
c_0 [mg/dm ³]	5,0
m [g]	0,035
V_L [cm ³]	500
c_{eq} [mg/dm ³]	3,248
n [бездимензиона величина]	0,2804
r_p [mm]	0.334

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		r_p^2 [mm ²]	0.111556	m [g]	0.035		$c_{eq}/c_0 =$	0.6		$C_{exp} =$	0.627322
3		c_0 [mg/dm ³]	5	V_L [dm ³]	0.5		$n =$	0.3		RSS=	4.39E-02
4		c_{eq} [mg/dm ³]	3.24755							TSS=	0.641329
5										R ² =	9.32E-01
6		c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	T_B доња граница	T_B горња граница			
7		0.6	-0.00163	0.072597	0.083676	0.007917	0.00099	0.3		D_s [m ² /min] =	1.25E-05
8							$D_{s(min)}$	$D_{s(max)}$		D_s [m ² /s] =	2.09E-13
9							1.8105E-07	0.00223112			
10	ГАУ										
11	Ред. Бр.	t [min]	q [mg/g]	c [mg/dm ³]		C_{exp}	T_B	C полином	ϵ_i^2	$(C_{exp} - C_{exp})^2$	
12	2	15	1.36	4.9048		0.945676	1.69E-03	8.85E-01	3.64E-03	0.101349463	
13	3	30	2.43	4.8299		0.902936	3.37E-03	8.36E-01	0.004455	0.075963154	
14	4	45	3.62	4.7466		0.855402	5.06E-03	0.783469371	0.005174	0.0520208	
15	5	60	4.65	4.6745		0.81426	6.74E-03	0.737526061	0.005888	0.034945923	
16	6	90	6.87	4.5191		0.725584	1.01E-02	0.663181074	0.003894	0.009655506	
17	7	120	9.13	4.3609		0.635311	1.35E-02	0.605175602	0.000908	6.38212E-05	
18	8	180	12.25	4.1425		0.510685	2.02E-02	0.518456812	6.04E-05	0.013604122	
19	9	260	15.07	3.9451		0.398043	2.92E-02	0.437175214	0.001531	0.052568864	
20	10	350	17.68	3.7624		0.293789	3.93E-02	0.371314558	0.00601	0.111244298	
21	11	480	20.24	3.5832		0.191532	5.39E-02	0.302682977	0.012355	0.189912832	
22	12	610	22.23	3.4439							
27	17	1595	25.18	3.2374							

 Слика 6.13 Прорачун са резултатима за одређивање коефицијента D_s , за адсорпцију на ГА

Вежба 7. Одређивање специфичне површине адсорбента применом БЕТ изотерме

Услед порозности, честице сличних димензија могу да се драстично разликују у површини, што може да има значајан утицај на њихова адсорпциона својства. Брунауер-Емет-Телер (БЕТ) теорија објашњава физисорпцију гасова на чврстим површинама и може да се употреби за одређивање величине те површине. Стандардна метода за одређивање унутрашње површине се заснива на адсорпцији гаса на ниској температури (најчешће азот на 77 K), након чега се на подацима примењује Брунауер-Емет-Телер изотерма. БЕТ модел, исто као и Ленгмирова изотерма, предвиђа постојање хомогене површине са енергетски идентичним адсорпционим местима, при чему адсорбат када је у везаном стању нема интеракција са адсорбатима на суседним адсорпционим центрима. Оно по чему се БЕТ модел разликује од Ленгмировог модела јесте предвиђање адсорпције у више слојева. Према овим претпоставкама, изведена је једначина изотерма за бесконачан број адсорбованих слојева адсорбата:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (30)$$

где је V (dm³) адсорбована запремина гаса, p_0 (torr) притисак засићења адсорбата, p (torr) равнотежни притисак, C је константа БЕТ изотерме и V_m је запремина гаса за адсорбован један слој адсорбата. Да би БЕТ изотерма могла да се примени, потребно је фитовати линеарни опсег адсорпционе изотерме који одговара адсорпцији првог слоја и пуњењу микропора. Овај услов је код адсорбената који немају микропоре испуњен у највећем броју случајева за опсег релативних притисака, p/p_0 , од 0,05 до 0,35. На експерименталним подацима из овог опсега потребно је конструисати график зависности $1/V[(p_0/p) - 1]$ од p/p_0 .

Из вредности нагиба и одсечка, могу се одредити вредности БЕТ константи. Будући да из израза (30) следи:

$$\text{нагиб} = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (31)$$

$$\text{одсечак} = \frac{1}{V_m C} \quad (32)$$

Вредности константи је могуће одредити коришћењем израза:

$$V_m = \frac{1}{\text{нагиб} + \text{одсечак}} \quad (33)$$

$$C = 1 + \frac{\text{нагиб}}{\text{одсечак}} \quad (34)$$

Када су одређене вредности константи V_m и C , може се израчунати вредности специфичне површине за испитивани адсорбент коришћењем израза:

$$S_{tot} = \frac{V_m N_A s}{V_{N_2}} \quad (35)$$

где је S_{tot} (m^2) укупна површина адсорбента, затим N_A (1/mol) је Авогадров број, s је површина коју заузима један молекул N_2 , а V_{N_2} је моларна запремина гаса који је коришћен у експерименту. Површину адсорбента је практичније приказати као специфичну површину, тј. као површину по јединици масе адсорбента. Површина у m^2 дата по граму адсорбента се назива БЕТ површина, S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{m} \quad (36)$$

где је m (g) маса адсорбента коришћеног у експерименту.

Поред специфичне површине адсорбента, испитивањем адсорпције N_2 могуће је одредити и запремину пора, V_P , адсорбента применом Гуровичевог правила. Ово правило претпоставља да при засићењу адсорбента, када је релативни притисак p/p_0 близу 1, све поре су у потпуности испуњене адсорбованим молекулима. Може се направити апроксимација да су адсорбовани молекули као у течном стању. Помоћу волуметријског одређивања адсорбованог гаса, V_A , при релативном притиску од 0,98, запремина пора се може одредити на основу моларне масе гаса, M и густине у течном стању, ρ_L :

$$V_P = \frac{V_A M}{V_N \rho_L} \quad (37)$$

где је V_N стандардна моларна запремина гаса.

Недостатак овог приступа јесте апроксимација густине адсорбата. У првом адсорбованом слоју густина је, поготово значајно већа него у течном стању. Запремина пора одређена овом методом је зато често мања од стварне вредности.

У табелама 7.1 и 7.2 приказани су експериментални подаци добијени директно са уређаја за мерење сорпције гасова.

Табела 7.1 Експериментални подаци за адсорпцију N_2 на металоорганској умреженој структури, на температури од 77K.

Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	V_{STP} [cm^3]
1	0,013009	762,71	1,7056E-05
2	0,027944	761,2	3,671E-05
3	0,074941	759,93	9,8616E-05
4	0,155261	759,25	0,00020449
5	0,378266	758,25	0,00049887
6	0,763581	758,48	0,00100673
7	1,53551	758,34	0,00202483
8	3,06671	759,5	0,0040378

9	7,60584	758,18	0,01003171
10	15,2859	758,31	0,02015785
11	23,1212	758,11	0,03049848
12	31,6078	757,74	0,04171325
13	39,8626	757,89	0,05259681
14	47,8352	757,96	0,06311045
15	62,222	758,41	0,08204269
16	77,6291	758,5	0,10234555
17	95,4673	759,04	0,12577374
18	115,329	758,59	0,15203074
19	134,981	758,36	0,17799066
20	154,104	758,37	0,20320424
21	173,326	758,57	0,22849045
22	192,286	757,67	0,25378595
23	211,09	757,86	0,27853429
24	230,071	757,99	0,30352775
25	249,163	758,37	0,32855071
26	268,177	758,7	0,35346909
27	287,414	759,12	0,37861471
28	306,32	758,72	0,4037326
29	325,306	758,61	0,4288185
30	344,252	758,46	0,45388287
31	362,997	758,44	0,47861004
32	381,849	757,74	0,50393143
33	400,67	758,03	0,52856747
34	419,749	758,06	0,55371475
35	438,679	758,17	0,57860242
36	457,663	758,42	0,60344268
37	477,151	758,43	0,62912991
38	495,847	758,67	0,65357402
39	514,86	758,59	0,67870655
40	533,731	758,62	0,70355514
41	552,805	758,22	0,72908259
42	571,624	758,34	0,75378326
43	590,686	758,18	0,77908412
44	609,699	758,57	0,80374784
45	628,756	758,15	0,82932929
46	647,261	757,74	0,85419933
47	665,915	758,48	0,87795987
48	685,37	758,5	0,90358603
49	703,959	758,25	0,9283996
50	722,821	758,51	0,95294854
51	741,972	759,05	0,97750082
52	752,681	758,16	0,99277329

Табела 7.2 Експериментални подаци за адсорпцију N_2 на активном угљу на температури од 77K.

Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	V_{STP} [cm ³]
1	9,08401	767,11	26,1209
2	15,8235	766,83	27,4392
3	22,234	766,73	28,378
4	38,3426	767,21	30,0443
5	79,2944	766,91	32,7257
6	117,258	767,2	34,4596
7	156,008	767,23	35,9252
8	191,376	767,28	37,1051
9	229,565	767,15	38,2733
10	269,136	767,15	39,4112
11	307,945	767,38	40,4597
12	347,704	767,53	41,4777
13	385,811	767,35	42,4172
14	423,927	767,23	43,3437
15	462,287	767,24	44,2739
16	500,546	767,29	45,204
17	537,43	767,25	46,1509
18	575,342	766,79	47,1667
19	614,239	767,15	48,2739
20	653,807	767,17	49,5605
21	690,019	767,11	51,1374
22	728,571	767,24	54,4629
23	762,895	767,33	64,4091

За почетак је потребно унети експерименталне податке за адсорпцију N_2 на металоорганској умреженој структури (МОФ) у Екселов радни лист (Слика 7.1). Подаци се уносе од 10. реда, па на-
даље. Код адсорпције гасова као експериментални подаци се прате притисак, p , стандардни
притисак, p_0 , који благо варира у току експеримента и запремина, V_{STP} , при стандардним условима
температуре (273,15 K) и притиска (101325 Pa). Као зависно променљива величина код адсорпције
гасова најчешће се користи релативни притисак p/p_0 (без јединице), тако да је прво потребно
направити колону у којој ће се рачунати вредност овог параметра.

	A	B	C	D
1	Металоорганска умрежена структура			
9				
10	Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0
11	1	0.013009	762.71	1.7056E-05
12	2	0.027944	761.2	3.671E-05
13	3	0.074941	759.93	9.8616E-05
14	4	0.155261	759.25	0.00020449
15	5	0.378266	758.25	0.00049887
16	6	0.763581	758.48	0.00100673
17	7	1.53551	758.34	0.00202483
18	8	3.06671	759.5	0.0040378
19	9	7.60584	758.18	0.01003171
20	10	15.2859	758.31	0.02015785
21	11	23.1212	758.11	0.03049848
22	12	31.6078	757.74	0.04171325
23	13	39.8626	757.89	0.05259681
24	14	47.8352	757.96	0.06311045
25	15	62.222	758.41	0.08204269
26	16	77.6291	758.5	0.10234555
27	17	95.4673	759.04	0.12577374

Слика 7.1 Експериментални подаци за адсорпцију N_2 на МОФ-у, на температури од 77 К

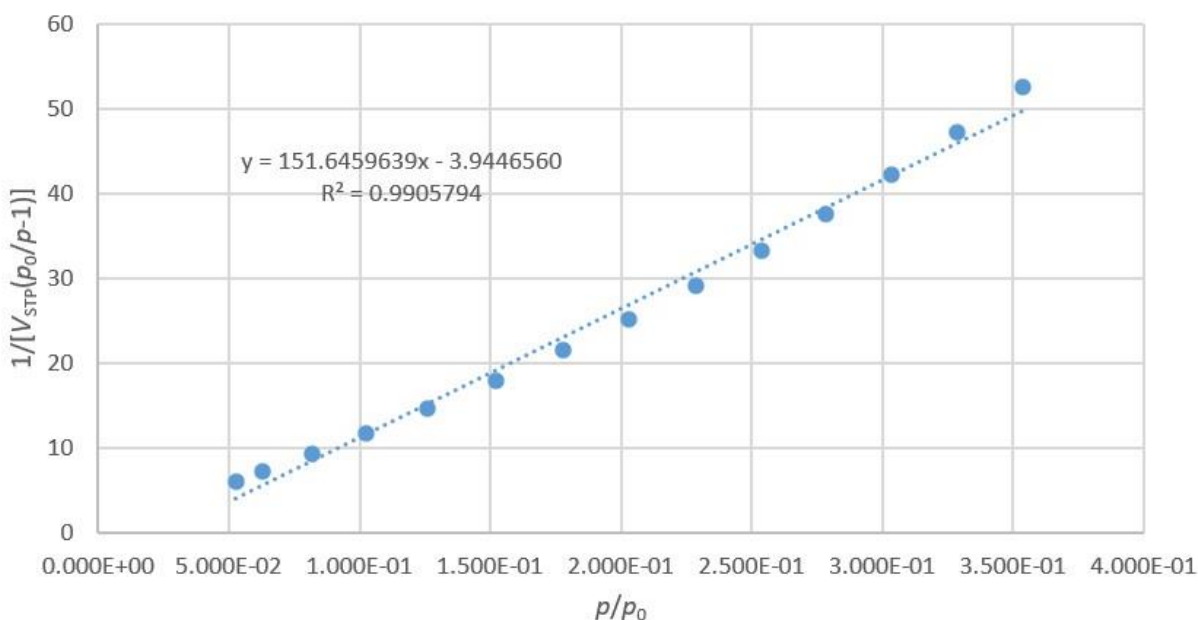
Најчешће се код испитивања сорпције N_2 на 77 К прате адсорпција и десорпција гаса на адсорбенту. У том случају је код експерименталних података потребно раздвојити адсорпциону и десорпциону криву. Почетак података за десорпциону криву могуће је утврдити цртањем графика, или једноставније, тражењем максималне вредности за притисак (релативни притисак најближи вредности 1).

Потребно је формирати колону у којој ће се унети вредности запремина. Запремине дате у експерименталним подацима су у cm^3 , док је за прорачун потребно да буду у dm^3 . Треба направити колону у којој ће се израчунавати конверзија јединица. Након тога, прави се колона за израчунавање члана $1/V[(p_0/p) - 1]$ из израза (30) (Слика 7.2).

AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $=1/(G11*(C11/B11-1))$								
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Металоорганска умрежена структура							
9								
10	Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0		V_{STP} [cm^3]	V_{STP} [dm^3]	$1/[V_{STP}(p_0/p-1)]$
11	1	0.013009	762.71	1.7056E-05		1.45031	0.0014503	$=1/(G11*(C11/$
12	2	0.027944	761.2	3.671E-05		1.91981	0.0019198	0.019122624

Слика 7.2 Израчунавање члана $1/V[(p_0/p) - 1]$ БЕТ изотерме

За фит експерименталних података БЕТ изотермом потребно је конструисати график зависности релативног притиска од $1/V[(p_0/p) - 1]$. На графику се неће фитовати све тачке, као што је помињано, него само оне које припадају опсегу релативних притисака од 0,05 до 0,35 (Слика 7.3). За фит линеарне функције користиће се Екселова опција (Add Trendline) и на графику ће бити приказани резултати фита, као и коефицијент детерминације. Иако је вредност коефицијента детерминације блиска 1, у овом случају није довољно рачунати на њену вредност. Добијени фит не задовољава услове да би могао да се користи за БЕТ изотерму. Код самог изгледа графика уочава се да тачке одступају од праве линије. Главни разлог због кога фит не требао да се користи јесте негативна вредност одсечка, која нема физички смисао. Ово је све последица микропорозности материјала услед чега је линеарни регион изотерме померен више према нижим притисцима. То значи да класичан БЕТ критеријум за опсег релативних притисака од 0,05 до 0,35 у овом случају не важи.



Слика 7.3 График фита експерименталних података у опсегу релативних притисака од 0,05 до 0,35, за адсорпцију N_2 на МОФ-у

Код скупова података у табелама 7.1 и 7.2 може се уочити разлика у почетним вредностима притиска. Примећује се да су у случају металоорганске умрежене структуре вредности притисака на којима је праћена адсорпција драстично мања него у случају активног угља. То је последица тога што су металоорганске умрежене структуре микропорозни материјали, те је за добијање поузданих података о микропорама неопходно пратити адсорпцију на нижим притисцима. У случају активних угљева то најчешће није случај, будући да су активни угљеви претежно мезопорозни материјали. Ова разлика у расподели величина пора утиче и на одабир линеарног региона изотерми који ће се користити за фит БЕТ једначином. Да би се утврдило који регион највише одговара линеарној функцији, биће коришћене две методе које се заснивају на конструисању графика зависности $p/[n(p_0 - p)]$, или $n(p_0 - p)$ од релативног притиска, где је n (mol) адсорбована количина. Да би графици могли да се конструишу потребно је одредити адсорбоване количине за сваки притисак. Могу се израчунати из вредности запремина (Слика 7.4).

AVERAGE : $\times$ $\checkmark$ f_x $=101325 \cdot G11 \cdot 10^{-3} / (8.314 \cdot 273.15)$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1										
9		Металоорганска умрежена структура								
10	Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0		V_{STP} [cm ³]	V_{STP} [dm ³]	$1/[V_{STP}(p_0/p-1)]$		n [mol]
11	1	0.013009	762.71	1.7056E-05		1.45031	0.0014503	0.011760642		$=101325 \cdot G11$
12	2	0.027944	761.2	3.671E-05		1.91981	0.0019198	0.019122624		8.56572E-05

Слика 7.4 Израчунавање адсорбоване количине из запремине коришћењем једначине идеалног гасног стања.

На основу добијених адсорбованих количина израчунавају се чланови који ће се посматрати као зависно променљиве у односу на релативни притисак (Слике 7.5 и 7.6).

AVERAGE : $\times$ $\checkmark$ f_x $=J11 \cdot (C11 - B11) \cdot 133.3$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
9		Металоорганска умрежена структура									
10	Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0		V_{STP} [cm ³]	V_{STP} [dm ³]	$1/[V_{STP}(p_0/p-1)]$		n [mol]	$n(p_0-p)$
11	1	0.013009	762.71	1.7056E-05		1.45031	0.0014503	0.011760642		6.47092E-05	$=J11 \cdot (C11 -$
12	2	0.027944	761.2	3.671E-05		1.91981	0.0019198	0.019122624		8.56572E-05	8.691137533

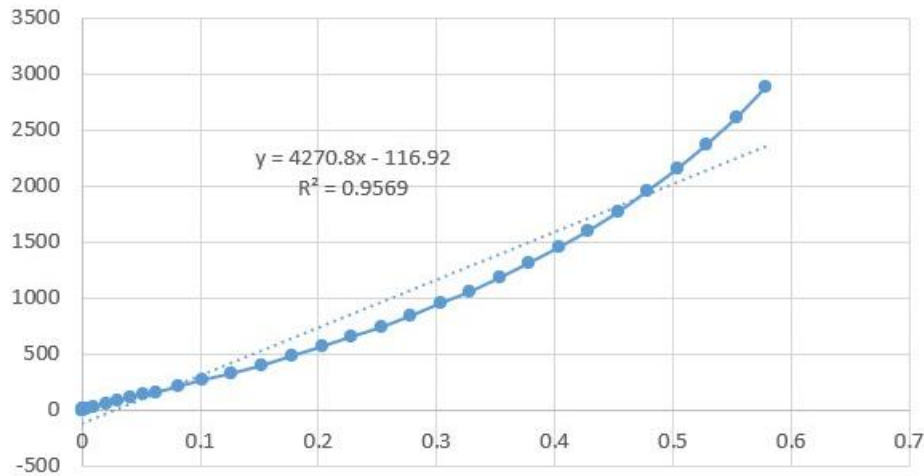
Слика 7.5 Израчунавање члана $n(p_0 - p)$.

AVERAGE : $\times$ $\checkmark$ f_x $= (B11 \cdot 133.3) / (K11)$

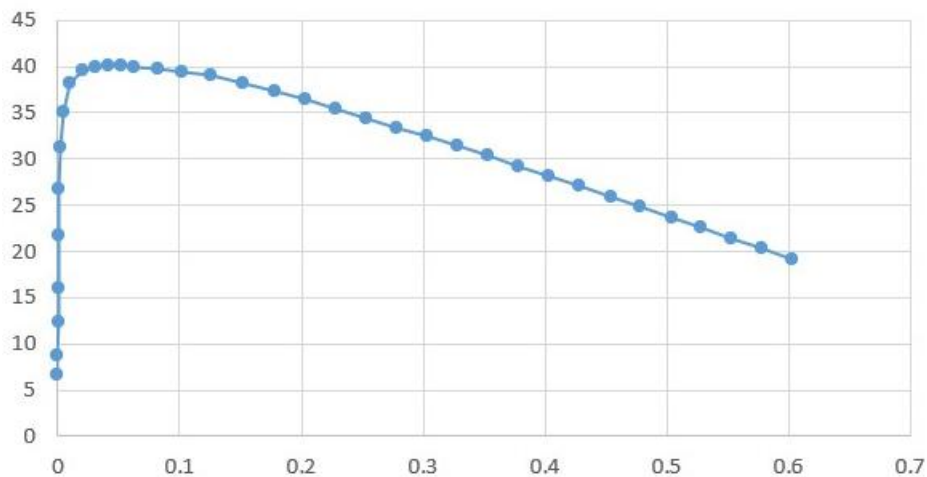
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
9		Металоорганска умрежена структура										
10	Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0		V_{STP} [cm ³]	V_{STP} [dm ³]	$1/[V_{STP}(p_0/p-1)]$		n [mol]	$n(p_0-p)$	$p/[n(p_0-p)]$
11	1	0.013009	762.71	1.7056E-05		1.45031	0.0014503	0.011760642		6.47092E-05	6.578826169	$= (B11 \cdot 133.3) /$
12	2	0.027944	761.2	3.671E-05		1.91981	0.0019198	0.019122624		8.56572E-05	8.691137533	0.428590065

Слика 7.6 Израчунавање члана $p/[n(p_0 - p)]$.

На основу израчунатих вредности конструишу се графици зависности $p/[n(p_0 - p)]$ од p/p_0 (Слика 7.7) и $n(p_0 - p)$ од p/p_0 (Слика 7.8). Са првог графика (Слика 7.7) се лако уочава да се са повећањем вредности релативног притиска све више смањује линеарност података. Коришћењем графика је потребно одбацивањем података са стране највиших вредности релативних притисака, постепено доћи до сета тачака које одговарају линеарној функцији. Тумачење другог графика (Слика 7.8) се заснива на критеријуму да вредност члана $n(p_0 - p)$ треба континуално да се повећава са повећањем вредности p/p_0 . Предност овог приступа јесте то што се на графику зависности $n(p_0 - p)$ од p/p_0 јасно види превојна тачка, која представља границу сета података који могу да се користе.

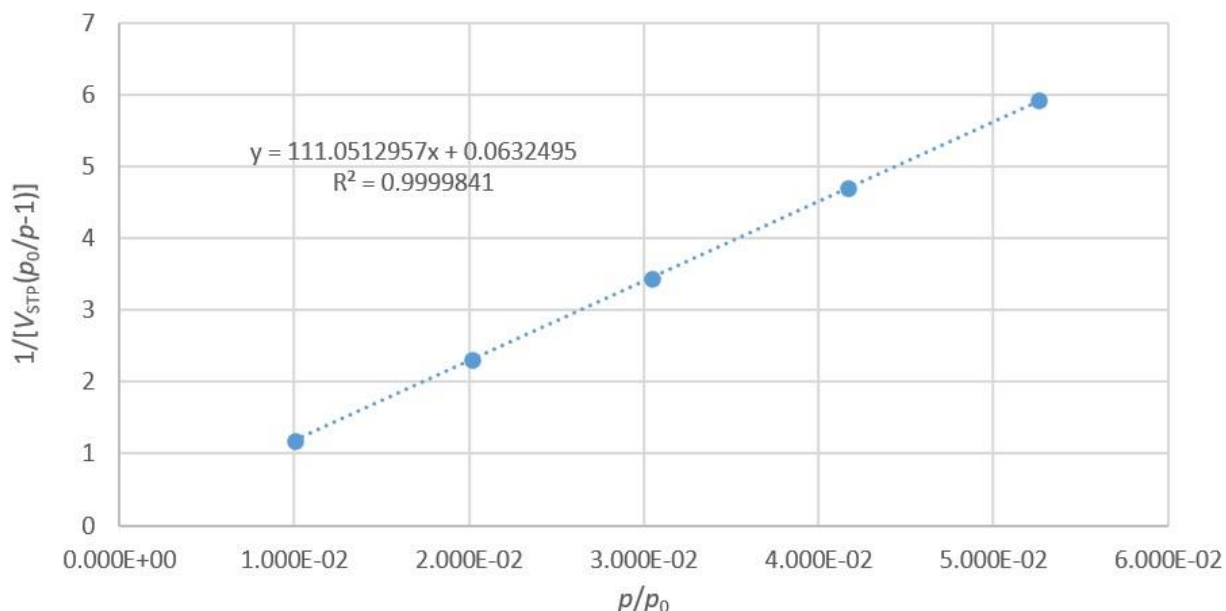


Слика 7.7 График зависности $p/[n(p_0 - p)]$ од p/p_0 са линеарним фитом



Слика 7.8 График зависности $n(p_0 - p)$ од p/p_0 .

На основу анализе графика закључак је да регион који може да се користи за фит БЕТ изотермом у случају МОФ-а јесте у опсегу релативних притисака од 0,01 до 0,05. Потребно је вратити се на почетни график зависности $1/V[(p_0/p) - 1]$ од p/p_0 и променити регион података који се фитују. Као резултат добија се бољи фит, при чему је и вредност одсечка позитивна (Слика 7.9). На основу добијених вредности за нагиб и одсечак, сада се може приступити прорачуну БЕТ површине за адсорбент. Од података који су познати, а потребни за прорачун су маса адсорбента, 0,0583 g; површина коју заузима један молекула гаса када је адсорбован, s , 16,2 Å; моларна запремина гаса, $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$; моларна маса гаса, 28,013 g/mol; и густина гаса у адсорбованом стању, ρ_L , 0,806 g/cm³.



Слика 7.9 График фита експерименталних података у опсегу релативних притисака од 0,01 до 0,05, за адсорпцију N_2 на МОФ-у

Коришћењем једначина (33) и (34), на основу очитаних вредности нагиба и одсечка израчунавају се вредности константи C и V_m (Слика 7.10). Важно је да је за даљи прорачун потребно да се јединица запремине преведе у m^3 . На основу добијене вредности V_m , применом једначине (35) може се одредити укупна површина адсорбента (m^2) одређена у експерименту (Слика 7.11).

$C-1/V_m C =$	111.051
$1/V_m C =$	0.06325
$V_m [m^3] =$	8.99975E-06
$C =$	1756.747036

Слика 7.10 Израчунате вредности константи БЕТ изотерме

AVERAGE : $f_x = (I7*F5*F3)/F4$											
1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2	Металоорганска умрежена структура				$s [Å^2] =$	16.2		нагиб $[1/dm^3] =$	111.051		$S_{tot} [m^2] = (I7*F5*F3)/$
3	$m [g] =$	0.0583			$s [m^2] =$	1.62E-19		одсечак $[1/dm^3] =$	0.06325		$S_{BET} [m^2/g] =$
4					$V_{N2} [m^3/mol] =$	0.022414		$C-1/V_m C =$	111.051		
5					$N_A =$	6.02E+23		$1/V_m C =$	0.06325		
6					$M_{N2} [g/mol] =$	28.013					
7					$\rho_L [g/cm^3] =$	0.806		$V_m [m^3] =$	8.99975E-06		
8								$C =$	1756.747036		

Слика 7.11 Израчунавање укупне површине адсорбента

Будући да укупна површина зависи од количине адсорбента који се користи у експерименту, чешће се као податак користи специфична, БЕТ, површина (m^2/g), која се добија дељењем укупне површине масом адсорбента, према једначини (36). На крају је методом БЕТ изотерме утврђено

да је специфична површина испитиваног МОФ-а $671,67 \text{ m}^2/\text{g}$. Коришћењем Гуровичевог правила можемо и да одредимо запремину пора. На основу вредности запремине адсорбованог гаса при релативном притиску од 0,98, применом једначине (37) израчунава се запремина пора (mm^3) за адсорбент (Слика 7.12).

AVERAGE $\downarrow$ $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $= (L5*10^{-3}*F6/(F4*F7*10^6))*10^9$												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Металоорганска умрежена структура											
2					$s [\text{\AA}^2] =$	16.2		нагиб $[1/\text{dm}^3] =$	111.051		$S_{\text{tot}} [\text{m}^2] =$	39.15816923
3	$m [\text{g}] =$				0.0583	$s [\text{m}^2] =$	1.62E-19	одсечак $[1/\text{dm}^3] =$	0.06325		$S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}] =$	671.6667107
4					$V_{\text{N}_2} [\text{m}^3/\text{mol}] =$	0.022414		$C - 1/V_m C =$	111.051			
5					$N_A =$	6.02E+23		$1/V_m C =$	0.06325		$V_A (p/p_0 = 0.98) [\text{dm}^3] =$	0.0111383
6					$M_{\text{N}_2} [\text{g/mol}] =$	28.013					$V_p [\text{mm}^3] =$	$= (L5*10^{-3}*$
7					$\rho_L [\text{g/cm}^3] =$	0.806		$V_m [\text{m}^3] =$	8.99975E-06		$V_p [\text{mm}^3/\text{g}] =$	296.25
8								$C =$	1756.747036			

Слика 7.12 Израчунавање запремине пора према Гуровичевог правилу

Као и у случају површине адсорбента, у пракси се чешће користи специфична запремина пора (mm^3/g), за чије израчунавање је потребно запремину пора поделити са масом адсорбента. Утврђено да је специфична величина пора за испитивани МОФ, $296,25 \text{ mm}^3/\text{g}$.

У наставку вежбе потребно је коришћењем података из табеле 7.2, израчунати специфичну површину и величину пора за активни угаљ. Податке унети као и у случају МОФ-а (Слика 7.13). Будући да се ради о мезопорозном материјалу, у случају активног угља може се применити стандардно правило за примену фита на регион релативних притисака од 0,05 до 0,35. Добијене резултате за активни угаљ (Слика 7.14) упоредити са подацима добијеним за МОФ. и продискутовати. Анализирати који материјал има већу специфичну површину према БЕТ анализи и шта то значи у контексту потенцијалне примене адсорбента? Утврдити који адсорбент би био адекватнији за примену у процесима где је важна велика површина по јединици масе, а који када је важна велика запремина пора. Како се разликују вредности БЕТ константе (C) за МОФ и активни угаљ, и шта та разлика говори о интеракцијама азота са површином адсорбента?

Ред. Бр.	p [torr]	p_0 [torr]	p/p_0	V_{STP} [cm ³]	V_{STP} [dm ³]	$1/[V_{STP}(p_0/p - 1)]$
1	9.08401	767.11	0.01184186	26.1209	0.026121	0.458780944
2	15.8235	766.83	0.02063495	27.4392	0.027439	0.767869487
3	22.234	766.73	0.02899847	28.378	0.028378	1.05238209
4	38.3426	767.21	0.04997667	30.0443	0.030044	1.750938705
5	79.2944	766.91	0.10339466	32.7257	0.032726	3.523772415
6	117.258	767.2	0.15283889	34.4596	0.03446	5.23549378
7	156.008	767.23	0.20333929	35.9252	0.035925	7.104748305
8	191.376	767.28	0.24942133	37.1051	0.037105	8.955787324
9	229.565	767.15	0.29924395	38.2733	0.038273	11.15739025
10	269.136	767.15	0.35082578	39.4112	0.039411	13.71230875
11	307.945	767.38	0.40129401	40.4597	0.04046	16.56633433
12	347.704	767.53	0.45301682	41.4777	0.041478	19.96759179
13	385.811	767.35	0.50278361	42.4172	0.042417	23.83930949
14	423.927	767.23	0.55254226	43.3437	0.043344	28.48967516
15	462.287	767.24	0.60253245	44.2739	0.044274	34.239782
16	500.546	767.29	0.65235569	45.204	0.045204	41.51188643
17	537.43	767.25	0.70046269	46.1509	0.046151	50.67035075
18	575.342	766.79	0.75032538	47.1667	0.047167	63.71471618
19	614.239	767.15	0.80067653	48.2739	0.048274	83.21205985
20	653.807	767.17	0.85223223	49.5605	0.049561	116.3704079
21	690.019	767.11	0.89950463	51.1374	0.051137	175.0325125
22	728.571	767.24	0.94959986	54.4629	0.054463	345.9458912
23	762.895	767.33	0.99422022	64.4091	0.064409	2670.692665

Слика 7.13 Израчунавање података за БЕТ изотерму за адсорпцију N₂ (77 К) на активном угљу

Активни угаљ		s [Å ²] = 16.2	нагиб [1/dm ³] = 33.3867	S_{tot} = 130.0257422
m [g] = 0.1917		s [m ²] = 1.62E-19	одсечак [1/dm ³] = 0.07614	S_{BET} [m ² /g] = 678.2772152
		V_{N_2} [m ³ /mol] = 0.022414	$C - 1/V_m C$ = 33.3867	
		N_A = 6.02E+23	$1/V_m C$ = 0.07614	$V_A (p/p_0 = 0.98)$ [dm ³] = 0.0597727
		M_{N_2} [g/mol] = 28.013		V_P [mm ³] = 92.68
		ρ_L [g/cm ³] = 0.806	V_m [m ³] = 2.99E-05	V_P [mm ³ /g] = 483.49
			C = 439.4909	

Слика 7.14 Резултати фита БЕТ изотерме за адсорпцију N₂ (77 К) на активном угљу.

Вежба 8. Одређивање промене енталпије адсорпције угљен-диоксида на металоорганској умреженој структури Клаузијус-Клапејроновим приступом, коришћењем Сипсове изотерме

Изостерична енталпија адсорпције $\Delta H_{\text{адс}}$ може се дефинисати као топлота која се ослобађа када се адсорбат веже за површину адсорбента. Што је већа апсолутна вредност (више негативна вредност), тиме је јача интеракција и више адсорбата ће се везати за површину на датој температури и притиску. Код физисорпције, која нема активациону баријеру, енталпија адсорпције представља енергију која се отпушта и њена вредност је супротног предзнака од десорпције ($\Delta H_{\text{адс}} = -\Delta H_{\text{дес}}$) која је дефинисана износом енергије која је потребна да се адсорбент одвоји од површине.

Познавање вредности енталпије адсорпције омогућава дубљи увид у интеракције између адсорбата и адсорбента. На основу енталпије може се утврдити да ли адсорпциони процес иде по механизму физисорпције или хемисорпције. Могуће је и утврдити енергију регенерације адсорбента. Физисорпција је по својој природи егзотерман процес, па тиме и адсорбована количина опада са порастом температуре.

За фитовање применом овог приступа користиће се Сипсова једначина изотерме за адсорпцију гаса:

$$q = \frac{a \cdot b \cdot P^c}{1 + b \cdot P^c} \quad (38)$$

где је q релативна адсорбована количина у mmol/g, P притисак у kPa, a је максимална адсорбована количина у mmol/g, b је константа афинитета у $1/\text{kPa}^c$ и c представља експонент хетерогености, при чему производ чланова $b \cdot P^c$, мора да буде бездимензион. У табели 8.1 су приказани експериментални подаци добијени директно са уређаја за мерење сорпције гасова. У експерименту је праћена адсорпција угљен-диоксида на металоорганском умреженом материјалу (МОФ), на три температуре.

Табела 8.1 Експериментални подаци за адсорпцију угљен-диоксида на МОФ-у, на температурама 273, 283 и 293 K.

T = 273 K		T = 283 K		T = 293 K	
P (kPa)	q (mmol/g)	P (kPa)	q (mmol/g)	P (kPa)	q (mmol/g)
0,059155	0,010754	0,011399	0,001611	0,052636	0,001116
0,11487	0,02558	0,066541	0,01127	0,105044	0,006121
0,163426	0,038866	0,104791	0,017931	0,15244	0,010996
0,213595	0,052661	0,167012	0,028759	0,204809	0,016304
0,265271	0,067027	0,204489	0,035157	0,254378	0,021473
0,316253	0,08121	0,269497	0,046337	0,304987	0,026875
0,414698	0,108808	0,307494	0,052811	0,407805	0,038116

0,512316	0,136121	0,413725	0,071112	0,510077	0,049254
0,768921	0,207915	0,518809	0,089096	0,761282	0,07704
1,020887	0,277915	0,78592	0,135282	1,013554	0,104857
1,550908	0,422696	1,012981	0,174025	1,554655	0,16529
2,184068	0,590888	1,532456	0,271156	2,042586	0,213
2,695891	0,721607	2,237956	0,391371	2,54761	0,266879
3,164051	0,840098	2,62443	0,456166	3,269175	0,344138
3,662809	0,959866	3,030582	0,522896	3,803623	0,401089
4,174218	1,080955	3,485397	0,597167	4,329032	0,456067
5,01944	1,273969	3,973076	0,675065	5,256233	0,551955
5,99853	1,482205	5,055037	0,843509	6,260828	0,650728
7,043588	1,691571	6,111787	1,002815	7,278288	0,756915
8,079753	1,881522	7,164884	1,156817	8,280349	0,855924
9,119825	2,056295	8,211809	1,304515	9,319074	0,954018
10,17581	2,221112	8,938907	1,400522	10,34765	1,044946
15,44799	2,867165	10,17315	1,560435	15,23099	1,463826
20,32058	3,280442	12,71499	1,862639	20,36703	1,847058
25,55103	3,607058	15,24306	2,132092	25,55459	2,180067
30,25657	3,836625	17,85586	2,378647	30,72965	2,467496
35,37918	4,03642	20,10254	2,566998	35,31541	2,687379
40,54014	4,20375	25,22226	2,934795	40,42216	2,901938
45,68268	4,347589	30,47345	3,238351	45,55477	3,090862
50,75989	4,470232	35,70162	3,485286	50,66625	3,261862
55,87717	4,577469	40,42818	3,673873	55,7755	3,410996
60,95691	4,675455	45,53437	3,84917	60,88406	3,544853
66,01366	4,767585	50,73962	4,002338	65,98447	3,667652
71,12815	4,852839	55,87653	4,136714	71,07609	3,775223
76,20428	4,92258	61,02441	4,255791	76,14123	3,876103
81,30648	4,991031	66,16531	4,362613	81,27288	3,973321
86,36389	5,06083	70,76301	4,450071	86,3228	4,061469
91,45355	5,12229	75,81182	4,540127	91,38532	4,146326
96,48302	5,181696	80,93141	4,622142	96,44364	4,225281
		86,02385	4,699688		
		91,13936	4,770536		
		96,23289	4,837419		

Податке из табеле 8.1 треба унети у радни лист Ексела, тако што ће се оставити слободан простор за каснији прорачун. Подаци за три температуре се уносе једни испод других (Слика 8.1). Будући да Сипсова изотерма прати зависност адсорбоване количине q , од притиска P , једначина (38) ће бити употребљена како би се поставио прорачун за вредности q према моделу (q_{cal}). За разлику од приступа код Виријалне једначине, где је примењен глобални фит изотерми за различите температуре, при чему је добијен један сет коефицијената, у овој вежби, свака изотерма ће се фитовати засебно. Тако да за сваку температуру постоји посебан сет коефицијената који се добијају фитовањем, па на то треба пазити приликом израчунавања q_{cal} .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2		AVG q_{273} =	2.3341		273 K			283 K			293 K	
3		AVG q_{283} =	1.9439		RSS =			RSS =			RSS =	
4		AVG q_{293} =	1.5794		TSS =			TSS =			TSS =	
5					R^2 =			R^2 =			R^2 =	
6					a_{273} =	1.0000		a_{283} =	1.0000		a_{293} =	1.0000
7					b_{273} =	1.0000		b_{283} =	1.0000		b_{293} =	1.0000
8					c_{273} =	1.0000		c_{283} =	1.0000		c_{293} =	1.0000
9												
10	T [K]	P [kPa]	q_{exp} [mmol/g]	q_{cal} [mmol/g]								
11	273.15	0.059155	0.010754464	0.055851101								
12	273.15	0.11487	0.025580357	0.103034624								
13	273.15	0.163426	0.038866071	0.140469693								
49	273.15	96.48302	5.181696429	0.989741804								
50												
51	283.15	0.011399	0.001610601	0.011270558								
52	283.15	0.066541	0.011269742	0.062389547								
53	283.15	0.104791	0.017930758	0.0948515								
92	283.15	96.23289	4.837418578	0.989715414								
93												
94	293.15	0.052636	0.001116071	0.050003562								
95	293.15	0.105044	0.006120536	0.095058989								
96	293.15	0.15244	0.010995536	0.132276149								
132	293.15	96.44364	4.22528125	0.989737658								
133												

Слика 8.1 Унос експерименталних података за адсорпцију угљен-диоксида на материјалу MIL-160, на температурама 273, 283 и 293 K

Како би се фитовали подаци, потребно је израчунати средње вредности релативне адсорбоване количине за сваку температуру (редом, AVG q_{273} , AVG q_{283} , AVG q_{293}) коришћењем Екселове функције AVERAGE. Даље се рачунају квадрати разлика потребни за израчунавање вредности RSS и TSS (Слика 8.2), које су потребне за фит. После ових вредности, уносе се изрази за суме, RSS и TSS, и приступа се фитовању података програмским додатком Решавач (Слика 8.3). Поступак поновити за температуре 283 и 293 K.

a)

AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $= (C11 - D11)^2$

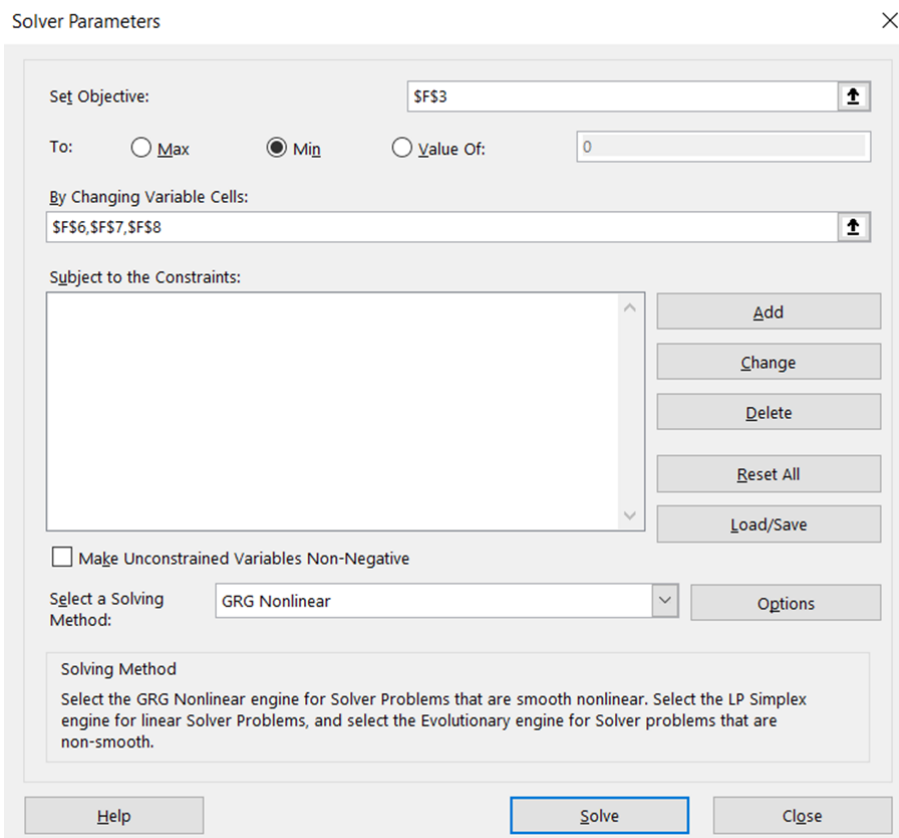
	A	B	C	D	E	F	G
1							
9		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит			
10	T [K]	P [kPa]	q_{exp} [mmol/g]	q_{cal} [mmol/g]		$(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2$	$(q_{\text{exp}} - q_{\text{avg}})^2$
11	273.15	0.059155	0.010754464	0.015023037		$= (C11 - D11)^2$	5.3980299

b)

AVERAGE $\downarrow$: $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $= (C11 - \$C\$2)^2$

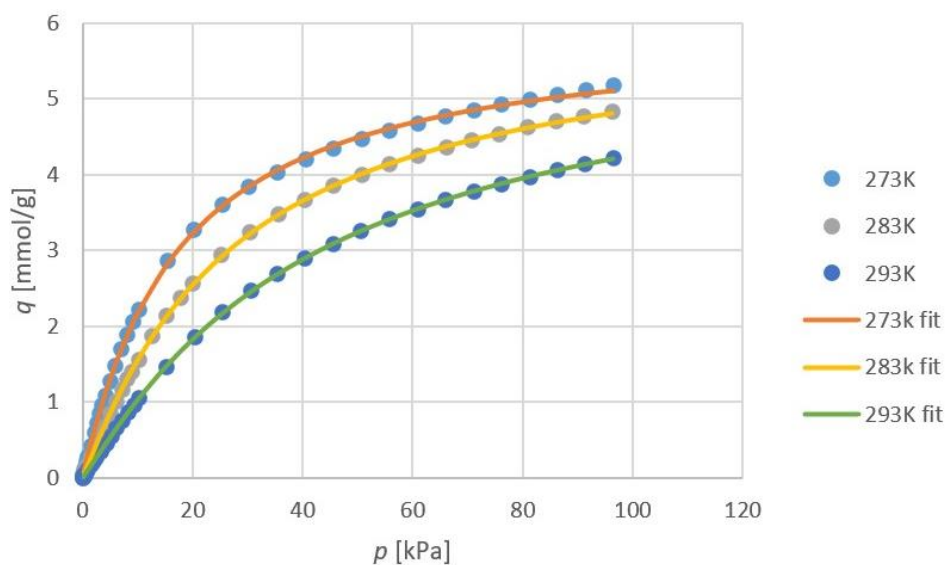
	A	B	C	D	E	F	G
1							
9		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит			
10	T [K]	P [kPa]	q_{exp} [mmol/g]	q_{cal} [mmol/g]		$(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2$	$(q_{\text{exp}} - q_{\text{avg}})^2$
11	273.15	0.059155	0.010754464	0.015023037		1.8221E-05	$= (C11 - \$C\$2)^2$

Слика 8.2 Израз за прорачун квадрата разлика потребних са одређивање вредности а) RSS и б) TSS.



Слика 8.3 Подешавање додатка Решавач за фитовање експерименталних података Сипсовом изотермом

Иако су изотерме засебно фитоване, графички приказ може да буде на заједничком графикону (Слика 8.4)



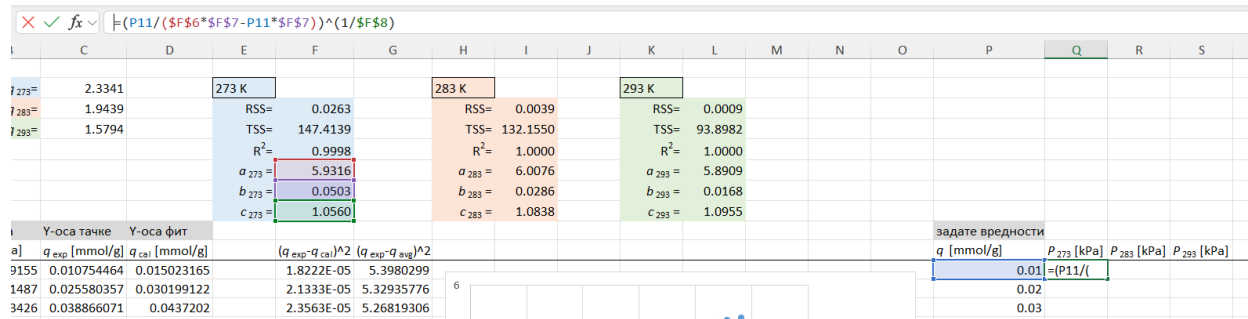
Слика 8.4 Графици експерименталних података на температурама 273, 283 и 293 К фитовани Сипсовом изотермом

Овако добијени параметри се користе за одређивање притиска при идентичним покривеностима површине на различитим температурама. Када су одређени коефицијенти изотерми, могуће је одредити притисак за било коју вредност релативне адсорбоване количине коришћењем израза (39):

$$P(q) = \left(\frac{q}{a \cdot b - q \cdot b} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (39)$$

Да би се одредила изостерична енталпија адсорпције потребно је одредити притиске за исту адсорбовану количину (покривеност површине) (Слика 8.5). С обзиром на то да је мало вероватно да за изотерме на различитим температурама у експерименталним подацима постоје подаци за идентичне вредности q , потребно је задати серију вредности адсорбованих количина на којима ће се применити израз (39). Вредности q које се задају не би требале да излазе из опсега експериментално добијених вредности. Може се уочити да у експерименталним подацима за све три температуре заједнички опсег за вредности q приближно од 0,01 до 0,42 mmol/g. За првих 10 тачака узето је да је корак 0,01, док је за остатак вредности корак 0,02 mmol/g (Може се узети и већи корак, чиме би се добио мањи број тачака за исти опсег). Затим се за сваку температуру одреде вредности притиска. За израчунавање промене енталпије адсорпције користи се израз изведен из Клаузијус-Клапејронове једначине:

$$\Delta H_{ads} = -R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (40)$$



Слика 8.5 Израчунавање вредности притиска на основу коефицијената изотерме a , b , c и задате релативне адсорбоване количине

Као што се види из израза (40), за одређивање промене енталпије довољне су две изотерме. Ако постоје подаци за мерење на више од две температуре, препоручљиво је одредити више промена енталпије комбиновањем различитих температура. У вежби ће се промена енталпије одредити на основу парова података за 273-293K и 273-283 K (Слика 8.6).

a)

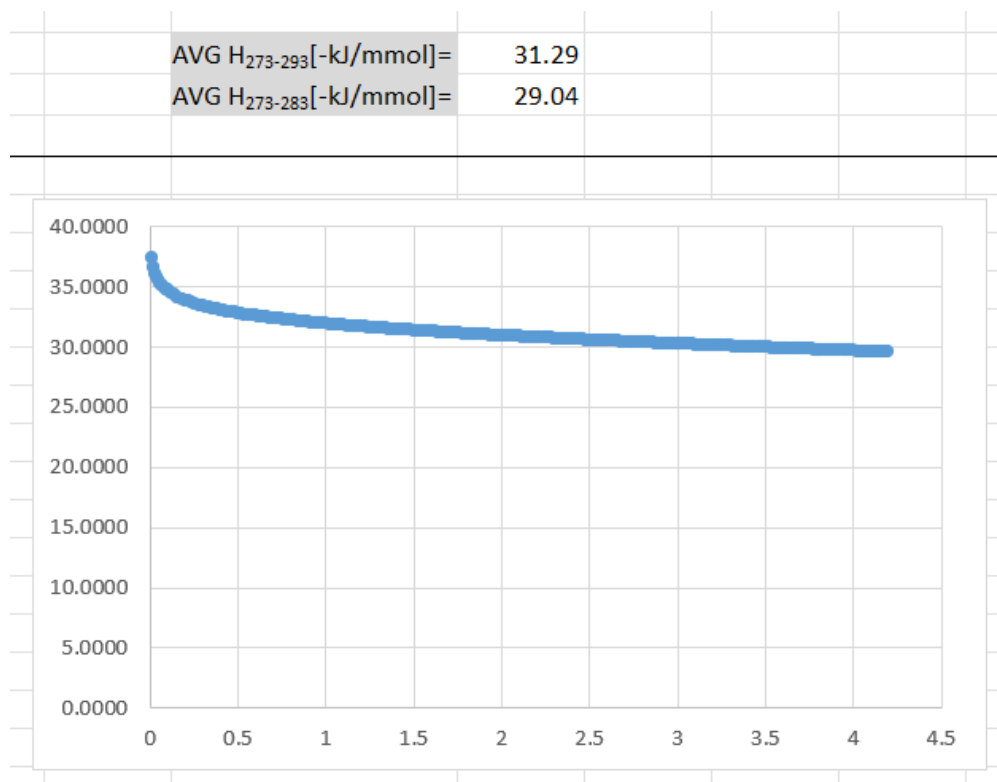
$=-\$V\$8*LN(S11/Q11)*(\$S\$9*\$Q\$9/(\$S\$9-\$Q\$9))*10^{-3}$													
J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
	293 K												
	RSS=	0.0009											
	TSS=	93.8982											
	R ² =	1.0000											
	a ₂₉₃ =	5.8909											
	b ₂₉₃ =	0.0168											
	c ₂₉₃ =	1.0955											
											R [J/K*mol]=	8.3145	
						задате вредности	273.15	283.15	293.15				
						q [mmol/g]	P ₂₇₃ [kPa]	P ₂₈₃ [kPa]	P ₂₉₃ [kPa]		ΔH _{ads 273-293} [-kJ/mmol]	ΔH _{ads 273-283} [-kJ/mmol]	
						0.01	0.040202	0.072712	0.123424		=-\$V\$8*LN(S11/Q11)*	-38.1069	
						0.02	0.077628	0.138047	0.232734				

б)

$=-\$V\$8*LN(R11/Q11)*(\$R\$9*\$Q\$9/(\$R\$9-\$Q\$9))*10^{-3}$													
J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	
	293 K												
	RSS=	0.0009											
	TSS=	93.8982											
	R ² =	1.0000											
	a ₂₉₃ =	5.8909											
	b ₂₉₃ =	0.0168											
	c ₂₉₃ =	1.0955											
											R [J/K*mol]=	8.3145	
						задате вредности	273.15	283.15	293.15				
						q [mmol/g]	P ₂₇₃ [kPa]	P ₂₈₃ [kPa]	P ₂₉₃ [kPa]		ΔH _{ads 273-293} [-kJ/mmol]	ΔH _{ads 273-283} [-kJ/mmol]	
						0.01	0.040202	0.072712	0.123424		-37.3402	=-\$V\$8*LN(R11/Q11)*	
						0.02	0.077628	0.138047	0.232734				

Слика 8.6 Израчунавање промене енталпије адсорпције за парове температура а) 273-293 и б) 273-283 K

Будући да вредности ΔH_{ads} зависе од енергије везивних интеракција између адсорбата и адсорбенса, може се очекивати да ће се вредност промене енталпије мењати са покривеношћу површине у току адсорпционог процеса (Слика 8.6). Највеће вредности промене енталпије адсорпције се уочавају за најмање вредности адсорбоване количине, што се може објаснити чињеницом да се адсорпција прво дешава на енергетски најповољнијим местима на површини адсорбенса. Како су ова места попуњена, адсорпција бива на енергетски мање повољним местима, чиме промена енталпије опада са покривеношћу површине. Како би промене енталпије за различите адсорбенсе могле да се упоређују, често се користи величина промене енталпије адсорпције за нулту покривеност. Да би се ова величина одредила неопходно је екстраполирање података. С обзиром на то да је број енергетски најповољнијих места на површини адсорбенса ограничен и промена енталпије за адсорпцију на овим местима може значајно да одступа у поређењу са осталим адсорпционим местима на адсорбенту, ова вредност често није добар показатељ енергија интеракција за укупну адсорпцију. Начин да се овај проблем превазиђе је одређивање просечне промене енталпије за цео опсег података, чиме се добије величина која узима у обзир шири опсег покривености површине, а тако и врста адсорпционих места (Слика 8.7).



Слика 8.7 График промене енталпије за цео опсег података

Други приступ који може да се искористи приликом одређивања енталпије, јесте њено одређивање из нагиба графика зависности $\ln P$ од реципрочне температуре. Будући да су експериментални подаци одређени на три температуре, за сваку задату вредност q може се нацртати график са три тачке из чијег нагиба се може одредити промена енталпије, простим множењем вредности нагиба универзалном гасном константом. Будући да би у пракси ово захтевало цртање великог броја графика, за одређивање нагиба користићемо Екселову функцију SLOPE, која израчунава вредности нагиба без потребе за цртањем графика.

За почетак је потребно формирати колоне за израчунавање вредности $\ln P$ за сваку температуру (Слика 8.8).

[illegible]

Слика 8.8 Израчунавање вредности $\ln P$ за сваку температуру

Потребно израчунати и реципрочне температуре. У функцији SLOPE означити вредности $\ln P$ за сваку температуру као зависно променљиве (Known y s), а вредности реципрочних температура

као независно променљиве (Known_xs). На овај начин се добијају вредности нагиба за сетове података за сваку претходно задату вредност адсорбоване количине (Слика 8.9).

AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM
$\ln P_{273}$	$\ln P_{283}$	$\ln P_{293}$	$1/273 [1/K]$	$1/283 [1/K]$	$1/293 [1/K]$		$d(\ln P)/d(1/T)$	$\Delta H_{ads} [-kJ/mmol]$
-3.21383	-2.62125	-2.09213	0.003661	0.0035317	0.0034112		11)	
-2.55583	-1.98016	-1.45786	0.003661	0.0035317	0.0034112			
-2.17025	-1.60451	-1.08619	0.003661	0.0035317	0.0034112			

Function Arguments

SLOPE

Known_ys: AE11:AG11

Known_xs: AH11:AJ11

= {-3.21383299859201,-2.62124899107115,-2.0921...}

= {0.00366099212886692,0.00353169698039908,0,...}

= -4492.097574

Returns the slope of the linear regression line through the given data points.

Known_xs is the set of independent data points and can be numbers or names, arrays, or references that contain numbers.

Formula result = -4492.097574

[Help on this function](#)

OK Cancel

Слика 8.9 Одређивање вредности нагиба са зависност $\ln P$ од реципрочне температуре

Промена енталпије се даље израчунава множењем негативне вредности нагиба универзалном гасном константом и са 10^{-3} , како би се добила вредност у $-kJ/mmol$ (Слика 8.10). Из добијених вредности промене енталпије израчунати средњу вредност промене енталпије коришћењем Екселове функције AVERAGE (Слика 8.11). Коришћењем овог приступа, израчунати промену енталпије адсорпције за експерименталне податке из вежбе 9. и упоредити резултате.

=-AL11*\$V\$8*10^-3

AH	AI	AJ	AK	AL	AM
$1/273 [1/K]$	$1/283 [1/K]$	$1/293 [1/K]$		$d(\ln P)/d(1/T)$	$\Delta H_{ads} [-kJ/mmol]$
13	0.003661	0.0035317	0.0034112	-4492.097574	=-AL11*\$V\$8*10^-3

Слика 8.10 Израчунавање промене енталпије адсорпције из вредности нагиба.

=AVERAGE (AM11:AM225)						
AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN
					AVG H [-kJ/mmol]=	=AVERAG
1/273 [1/K]	1/283 [1/K]	1/293 [1/K]		d(ln P)/d(1/T)	ΔH_{ads} [-kJ/mmol]	
0.003661	0.0035317	0.0034112		-4492.097574	37.3495	
0.003661	0.0035317	0.0034112		-4396.615331	36.5557	
0.003661	0.0035317	0.0034112		-4340.681876	36.0906	

Слика 8.11 Израчунавање просечне вредности енталпије адсорпције

Вежба 9. Одређивање промене енталпије адсорпције угљен-диоксида на металоорганском умреженом полимеру коришћењем виријалне једначине

Један од приступа експерименталног утврђивања вредности енталпије адсорпције је коришћењем виријалне једначине. Заснива се на примени виријалног полинома којим се фитују изотерме за више различитих температура, али коришћењем истих вредности параметара. Најчешћи облик виријалног полинома који се користи дат је једначином:

$$\ln p = \ln q + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m A_i q^i + \sum_{i=0}^m B_i q^i \quad (41)$$

где су p , притисак у kPa, q број молова који је адсорбован (mmol/g), T је температура у K, док су A_i и B_i виријални коефицијенти, а m представља број коефицијената који је потребан за адекватан фит изотерми. Не постоји утврђено правило колико коефицијената може да се користи у полинома, али је пожељно да тај број буде што мањи докле год се добија задовољавајуће добар фит.

Када су утврђене вредности виријалних параметара којима се постиже поуздан фит, могуће је израчунати вредност енталпије адсорпције. За одређивање енталпије адсорпције користе се само A_i виријални коефицијенти. Вредност енталпије се израчунава тако што се универзална гасна константа помножи сумом виријалних коефицијената, помножених адсорбованом количином на i -ти експонент:

$$\Delta H_{ads} = R \sum_{i=0}^m A_i q^i \quad (42)$$

Израз (42) увек ће давати негативну вредност енталпије адсорпције, будући да ће најважнији виријални коефицијент, A_i , имати негативан предзнак. Вредност изостеричне енталпије адсорпције зависи од адсорбоване количине. Енергетски најповољнија места на површини биће прва попуњена, тако да са повећањем адсорбоване количине адсорбата на површини, енталпија адсорпције опада, и формирају се све слабије везивне интеракције.

У вежби ће се користити експериментални подаци за адсорпцију угљен-диоксида на металоорганском умреженом полимеру (МОФ), на три температуре. Експериментални подаци добијени директно са уређаја за мерење адсорпције гасова су дати у табели 9.1. Приликом испитивања адсорпције угљен-диоксида коришћено је 0,0183 g овог материјала.

Табела 9.1 Експериментални подаци за адсорпцију угљен-диоксида на металоорганској умреженој структури, на три температуре.

T = 283 K		T = 288 K		T = 293 K	
p [torr]	V_{STP} [cm ³]	p [torr]	V_{STP} [cm ³]	p [torr]	V_{STP} [cm ³]
7,5857	1,3096	7,6302	0,8658	7,6557	0,6437

11,4996	1,9678	11,4823	1,3304	11,5062	0,9965
15,327	2,644	15,3515	1,8083	15,1957	1,3285
19,1379	3,2999	19,154	2,2669	19,0106	1,6841
34,0152	5,9341	34,4335	4,1841	34,5722	3,3116
44,0066	7,6536	44,0721	5,3947	44,3448	4,3327
53,5367	9,3088	53,7964	6,5977	53,8491	5,3105
63,0977	10,9113	63,3365	7,7796	63,42	6,2851
72,5796	12,4841	72,8386	8,9563	73,0215	7,2496
82,2447	14,0871	82,1173	10,0582	82,5511	8,1851
100,2603	16,9909	100,6416	12,2724	100,8338	9,9708
119,2416	20,0104	119,6199	14,4863	119,7903	11,7998
138,2541	22,9508	138,6568	16,6729	138,7905	13,6456
157,3198	25,8617	157,6656	18,8253	157,8294	15,4198
176,369	28,7167	176,7086	21,0118	176,8459	17,1682
195,3661	31,649	195,6638	23,17	195,8149	18,9605
214,3226	34,4964	214,7747	25,3273	214,7699	20,7144
233,333	37,3596	233,7023	27,3952	233,8639	22,4419
252,3689	40,1704	252,7755	29,5158	252,8353	24,1896
271,3529	42,9598	271,7195	31,5673	272,0546	25,8851
290,4454	45,7003	290,7351	33,6342	290,8313	27,5474
309,4428	48,4221	309,7664	35,7167	309,8085	29,2278
328,4485	51,0781	328,7322	37,7743	328,9098	30,8962
347,5424	53,8166	347,986	39,843	347,8423	32,5487
366,4804	56,438	366,8412	41,8568	366,9256	34,1935
385,444	59,0628	385,7746	43,9007	385,8149	35,8168
404,4283	61,7062	404,7626	45,9245	404,9224	37,46
423,4207	64,2994	423,8031	47,9267	423,9268	39,0598
442,4482	66,8814	442,7896	49,9124	442,8327	40,6357
461,5023	69,4367	461,8427	51,9303	461,8204	42,2614
480,4928	72,0039	480,8012	53,8612	480,9341	43,8843
499,5512	74,557	499,834	55,8797	499,851	45,5043
518,5162	77,1425	518,8129	57,8486	518,963	47,0992
537,5082	79,75	537,9122	59,8399	537,9447	48,7135
556,5716	82,3566	556,8441	61,8465	556,8801	50,3421
575,5549	84,9173	575,8308	63,8237	575,9301	51,9451
594,9565	87,4403	594,9052	65,7228	594,9589	53,5496
613,5955	89,9465	613,8533	67,7325	613,9803	55,0965
632,5572	92,3436	632,8217	69,6979	632,9999	56,697
651,5833	94,8749	651,8364	71,6527	651,9528	58,2591
670,4895	97,364	670,8019	73,5887	670,9197	59,8605
689,6201	99,7767	689,8939	75,5414	689,9173	61,4105
708,5493	102,1822	708,8406	77,4693	708,9284	62,9775
727,5266	104,6132	727,9221	79,4542	727,8424	64,4864
746,536	107,094	746,9589	81,3877	746,9852	66,0628
761,9616	109,0865	762,2365	83,0649	762,196	67,3141

Потребно је унети, за почетак, експерименталне податке у Екселов радни лист. У горњем делу листа оставити празне колоне за каснији прорачун, тако да се експериментални подаци уписују од

десете колоне (Слика 9.1). Подаци из табеле 9.1 уносе се једни испод других, као на слици 9.1, док се у ред А уносе вредности температура. Текст за означавање поља која ће се користити у даљем прорачуну може се унети у празне колоне изнад података. Ту се уносе и вредности масе узорка, m , вредност универзалне гасне константе, као и ознаке које ће се користити за додаток Решавач. Потребно је и обележити поља за израчунавање средње вредности притисака на три температуре ($\text{AVG ln}P_{283}$, $\text{AVG ln}P_{288}$, $\text{AVG ln}P_{293}$).

	A	B	C	D	E	F
1						
2		m [g] =	0.0183		AVG ln P_{283} =	
3		R [J/K*mol]=	8.3145		AVG ln P_{288} =	
4					AVG ln P_{293} =	
5						
6					RSS=	
7					TSS=	
8					R ² =	
9						
10	T [K]	P [torr]	V _{СТП} [cc/g]			
11	283.15	7.5857	1.3096			
12	283.15	11.4996	1.9678			
13	283.15	15.327	2.644			
56	283.15	761.9616	109.0865			
57						
58	288.15	7.6302	0.8658			
59	288.15	11.4823	1.3304			
60	288.15	15.3515	1.8083			
103	288.15	762.2365	83.0649			
104						
105	293.15	7.6557	0.6437			
106	293.15	11.5062	0.9965			
107	293.15	15.1957	1.3285			
150	293.15	762.196	67.3141			
151						

Слика 9.1 Уношење експерименталних података за адсорпцију угљен-диоксида на температурама 283, 288 и 293 K

Уређај који се користи за адсорпциони експеримент даје притиске у јединицама тор (torr), док су релативне запремине у cm^3/g (cc/g). Може се уочити да запремина носи ознаку СТП (STP), што значи да се вредности односе на стандардни притисак од 101325 Pa и стандардну температуру од 273,15 K, што ће бити потребно код рачунања адсорбоване количине.

Притисак у торима се преводи у kPa множењем са $133,322 \cdot 10^{-3}$ (Слика 9.2). За добијање запремине у cm^3 потребно је релативне запремине помножити вредношћу масе узорка од 0,0183 g.

NAME ✖ ✓ f_x =B11*133.322*10^-3					
A	B	C	D	E	F
	m [g] =	0.0183		AVG lnP ₂₈₃ =	
	R [J/K*mol]=	8.3145		AVG lnP ₂₈₈ =	
				AVG lnP ₂₉₃ =	
				RSS=	
				TSS=	
				R ² =	
[K]	P [torr]	V _{STP} [cc/g]		P _{exp} [kPa]	V [cm ³]
283.15	7.5857	1.3096		=B11*133.322*10^-3	

 Слика 9.2 Превођење релативне запремине у запремину у cm³

За израчунавање адсорбоване количине угљен-диоксида, користи се једначина идеалног гасног стања (43). С обзиром да је реч о СТП запремини, за притисак и температуру ће се користити стандардне вредности од 101325 Pa и 273,15 K (Слика 9.3).

$$n = \frac{pV \cdot 10^{-6}}{RT} \quad (43)$$

✖ ✓ f_x =(101325*F11*10^(-6))/(8.314*273.15))						
A	B	C	D	E	F	G
	m [g] =	0.0183		AVG lnP ₂₈₃ =		
	R [J/K*mol]=	8.3145		AVG lnP ₂₈₈ =		
				AVG lnP ₂₉₃ =		
				RSS=		
				TSS=		
				R ² =		
[K]	P [torr]	V _{STP} [cc/g]		P _{exp} [kPa]	V [cm ³]	n [mol]
283.15	7.5857	1.3096		1.0113407	0.023966	1.06929E-06

Слика 9.3 Израчунавање адсорбоване количине из запремине једначином идеалног гасног стања

Када су одређене вредности n (mol), релативна адсорбована количина q (mmol/g), добија се тако што се вредности n поделе са масом узорка од 0,0183 g и помноже са 10³.

За график према једначини (41), потребно је одредити логаритмоване вредности експериментално добијених притисака (lnP_{exp}), као и логаритмоване вредности притисака које

предвиђа модел ($\ln P_{\text{cal}}$), као што је приказано на сликама 9.4 и 9.5. Код уношења формуле за прорачун $\ln P_{\text{cal}}$, треба унети поља за виријалне коефицијенте A_0 , A_1 , A_2 и B_0 , и унети почетну вредност 1 за сваки коефицијент (Слика 9.5).

AVERAGE f_x =LN(E11)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		m [g] =	0.0183		AVG lnP ₂₈₃ =			A ₀ =	1		
3		R [J/K*mol]=	8.3145		AVG lnP ₂₈₈ =			A ₁ =	1		
4					AVG lnP ₂₉₃ =			A ₂ =	1		
5											
6					RSS=			B ₀ =	1		
7					TSS=						
8					R ² =						
9								X-оса		Y-оса тачке	Y-оса фит
10	T [K]	P [torr]	V _{STP} [cc/g]		P _{exp} [kPa]	V [cm ³]	n [mol]	q [mmol/g]		lnP _{exp}	lnP _{cal}
11	283.15	7.5857	1.3096		1.0113407	0.023966	1.06929E-06	0.0584311		=LN(E11)	-1.8361569
12	283.15	11.4996	1.9678		1.5331497	0.036011	1.60671E-06	0.0877983		0.42732423	-1.4288436
13	283.15	15.327	2.644		2.0434263	0.048385	2.15883E-06	0.1179687		0.71462795	-1.1333383

Слика 9.4 Одређивање логаритмоване вредности експериментално добијених притисака, $\ln P_{\text{exp}}$.

AVERAGE f_x $=\text{LN}(\text{H11})+(\$I\$2+\$I\$3*\text{H11}+\$I\$4*\text{H11}^2)/\text{A11}+\$I\$6$											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		m [g] =	0.0183		AVG lnP ₂₈₃ =			A ₀ =	1		
3		R [J/K*mol]=	8.3145		AVG lnP ₂₈₈ =			A ₁ =	1		
4					AVG lnP ₂₉₃ =			A ₂ =	1		
5											
6					RSS=			B ₀ =	1		
7					TSS=						
8					R ² =						
9								X-oca		Y-oca тачке	Y-oca фит
10	T [K]	P [torr]	V _{STP} [cc/g]		P _{exp} [kPa]	V [cm ³]	n [mol]	q [mmol/g]		lnP _{exp}	lnP _{cal}
11	283.15	7.5857	1.3096		1.0113407	0.023966	1.06929E-06	0.0584311		0.01127687	=LN(H11)+(\$I\$2+\$I\$3*H11+\$I\$4*H11^2)/A11+\$I\$6
12	283.15	11.4996	1.9678		1.5331497	0.036011	1.60671E-06	0.0877983		0.42732423	-1.4288436
13	283.15	15.327	2.644		2.0434263	0.048385	2.15883E-06	0.1179687		0.71462795	-1.13333837

Слика 9.5 Одређивање логаритмоване вредности притисака које предвиђа модел, $\ln P_{\text{cal}}$.

Пре даљег прорачуна потребно је израчунати средње вредности експерименталних притисака на три температуре. У ту сврху користи се Екселова функција за средњу вредност (AVERAGE) и израчунавају се средње вредности притисака из колоне J за сваку температуру (Слика 9.6)

=AVERAGE(J11:J56)			
	D	E	F
I83		AVG $\ln P_{283}$	=AVERAG
I45		AVG $\ln P_{288}$	3.378594
		AVG $\ln P_{293}$	3.379039

Слика 9.6 Израчунавање средњих вредности притисака на три температуре

За фитовање, потребно је унети функције за израчунавање RSS и TSS . Квадрати разлика се уносе на већ помињан начин (Слика 9.7). За детаљније објашњење погледати вежбу 1.

а)	Y-оса тачке	Y-оса фит		
	$\ln P_{exp}$	$\ln P_{cal}$	$(\ln P_{exp} - \ln P_{cal})^2$	$(\ln P_{exp} - \ln P_{avg})^2$
	0.01127687	-1.8361569	=(J11-K11)^2	11.32858701
б)	Y-оса тачке	Y-оса фит		
	$\ln P_{exp}$	$\ln P_{cal}$	$(\ln P_{exp} - \ln P_{cal})^2$	$(\ln P_{exp} - \ln P_{avg})^2$
	0.01127687	-1.8361569	3.413011542	=(J11-\$F\$2)^2

Слика 9.7 Поставка ћелија за одређивање квадрата разлика потребних за проарчун

За графички приказ фита потребно је направити график у који ће се унети подаци за све три изотерме, где на x-осу иду вредности релативних адсорбованих количина q , а на y-осу се уноси логаритам вредности притиска (Слика 9.4). Тако да ће за сваку температуру бити два сета података, зависност логаритма експерименталног притиска од q (тачке) и зависност логаритма притиска добијених моделом од q (линија).

Вредности RSS и TSS за потребе фита се израчунавају коришћењем Екслеове функције за суму (Слика 9.8). Коефицијент детерминације се израчунава према једначини (4).

a) $\checkmark$ f_x $=SUM(M11:M56)+SUM(M58:M103)+SUM(M105:M150)$

E	F	G	H	I	J
AVG $\ln P_{283}$ =	3.377074		A_0 =	1	
AVG $\ln P_{288}$ =	3.378594		A_1 =	1	
AVG $\ln P_{293}$ =	3.379039		A_2 =	1	
RSS=	=SUM(		B_0 =	1	
TSS=					
R^2 =					

b) $\checkmark$ f_x $=SUM(N11:N56)+SUM(N58:N103)+SUM(N105:N150)$

E	F	G	H	I	J
AVG $\ln P_{283}$ =	3.377074		A_0 =	1	
AVG $\ln P_{288}$ =	3.378594		A_1 =	1	
AVG $\ln P_{293}$ =	3.379039		A_2 =	1	
RSS=			B_0 =	1	
TSS=	=SUM(				
R^2 =					

Слика 9.8 Формирање ћелија за израчунавање а) RSS и б) TSS вредности

Промена енталпије адсорпције (Слика 9.9) се израчунава према једначини (44). За фитовање података потешно је покренути додаток Решавач и означити поља као на слици 9.10. Важно је нагласити да опција Make Unconstrained Variables Non-Negative, треба да има празну кутију за одабир.

AVERAGE $\checkmark$ f_x $=- \$C\$3*(\$I\$2+\$I\$3*H11+\$I\$4*H11^2)*10^{-3}$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1																
2		m [g] =	0.0183		AVG $\ln P_{283}$ =	3.377074		A_0 =	1							
3		R [J/K*mol]=	8.3145		AVG $\ln P_{288}$ =	3.378594		A_1 =	1							
4					AVG $\ln P_{293}$ =	3.379039		A_2 =	1							
5																
6					RSS=			B_0 =	1							
7					TSS=											
8					R^2 =											
9																AVG H [-kJ/mmol]=
10	T [K]	P [torr]	V_{STP} [cc/g]	P_{exp} [kPa]	V [cm ³]	n [mol]	q [mmol/g]	X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит						
11	283.15	7.5857	1.3096	1.0113407	0.023966	1.06929E-06	0.0584311	$\ln P_{exp}$	$\ln P_{cal}$		$(\ln P_{exp} - \ln P_{cal})^2$	$(\ln P_{exp} - \ln P_{avg})^2$				ΔH_{ad} [-kJ/mmol]
12	283.15	11.4996	1.9678	1.5331497	0.036011	1.60671E-06	0.0877983	0.42732423	-1.4288436		3.445358996	8.70102083				-0.009108592
13	283.15	15.327	2.644	2.0434263	0.048385	2.15883E-06	0.1179687	0.71462795	-1.13333837		3.41497952	7.088616337				-0.009411061
14	283.15	19.1370	3.7090	2.5515031	0.060388	2.69237E-06	0.1477333	0.93668764	-0.91160836		2.416170609	5.955507611				-0.00971801

Слика 9.9 Израчунавање промене енталпије адсорпције за дату покривеност површине

Solver Parameters ×

Set Objective: ↑

To: ☐ Max ☒ Min ☐ Value Of:

By Changing Variable Cells: ↑

Subject to the Constraints:

☐ Make Unconstrained Variables Non-Negative

Select a Solving Method: GRG Nonlinear

Options

Solving Method

Select the GRG Nonlinear engine for Solver Problems that are smooth nonlinear. Select the LP Simplex engine for linear Solver Problems, and select the Evolutionary engine for Solver problems that are non-smooth.

Help
Solve
Close

Add

Change

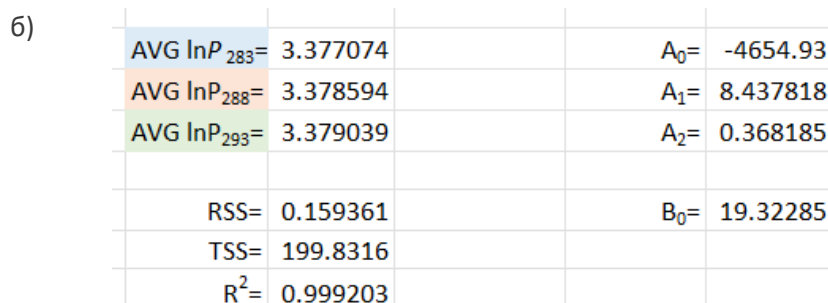
Delete

Reset All

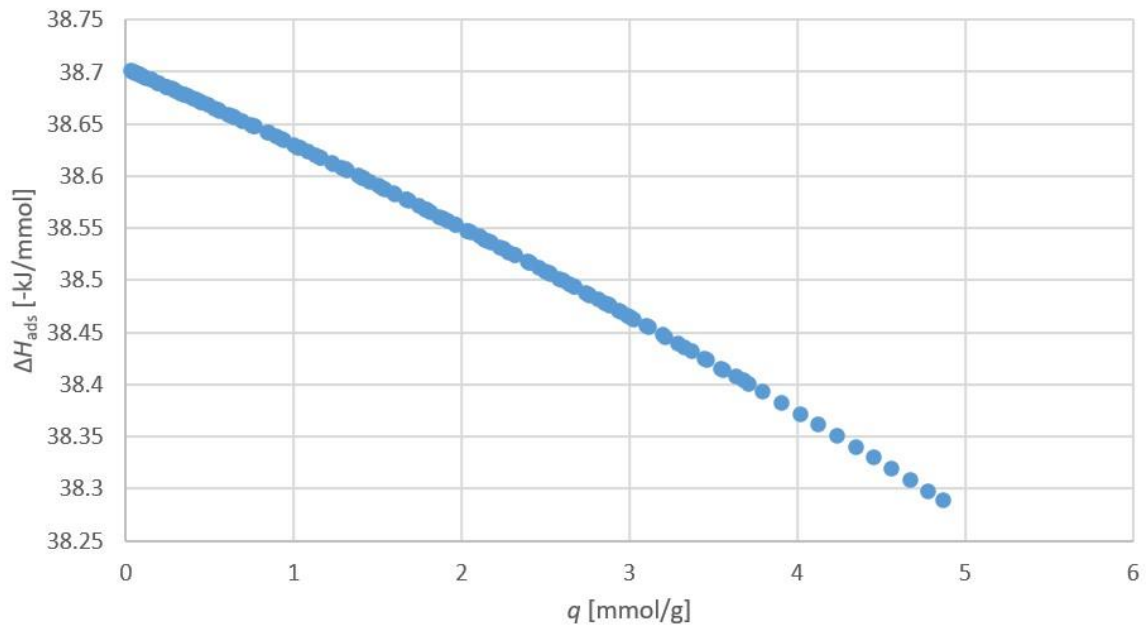
Load/Save

Слика 9.10 Поставка додатка Решавач за фитовање експерименталних података виријалном једначином

Гrafички и нумерички резултати фита су дати на слици 9.11. Будући да се промена енталпије адсорпције мења са покривеношћу површине адсорбента, најчешће се изражава као средња вредност промена енталпија за сваку тачку (Слика 9.12).



Слика 9.12 Израчунавање средње вредности промене енталпије адсорпције



Слика 9.13 Промене енталпије у зависности од покривености површине

У наставку вежбе испитаће се утицај броја чланова полинома на резултат фитовања. Потребно је поновити вежбу коришћењем сетова виријалних коефицијената:

- A0, A1, B0
- A0, A1, A2, A3, B0, B1

Упоредити како број параметара утиче на резултат фитовања. Продискутовати да ли већи утицај имају чланови А или В? Анализирати и какав је утицај броја параметара на добијене вредности промене енталпије. Којим бројем чланова полином би био оптималан за дате експерименталне податке?

Вежба 10. Одређивање промене енталпије адсорпције из водене средине

За разлику од адсорпције гасова која је испитивана у претходним вежбама у случају адсорпције из водене средине, топлота адсорпције, Q_{ads}^{iso} , не укључује само топлотни ефекат саме адсорпције, $Q_{ads,net}^{iso}$, него и енталпију солватације, ΔH_{sol} , као и топлоту адсорпције молекула воде $Q_{ads,w}$:

$$Q_{ads}^{iso} = Q_{ads,net}^{iso} - \Delta H_{sol} - n_w Q_{ads,w} \quad (44)$$

где је n_w број молекула воде који су замењени 1 молем адсорбата са површине адсорбента. Изостерична промена енталпије адсорпције, ΔH_{ads}^{iso} , може се израчунати на основу Клаузијус-Клапејронове једначине, која повезује равнотежну концентрацију са температуром:

$$\Delta H_{ads}^{iso} = -R \left(\frac{d \ln c}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_q \quad (45)$$

Одређивање изостеричне енталпије адсорпције при различитим степенима покривености могуће је мерењем адсорпционих изотерми на више температура и конструисањем графика зависности $\ln c$ од $1/T$. Нагиб тог графика омогућава израчунавање енталпије. Овакви графици се називају адсорпционе изостере.

Фројндлихова изотерма важи за површине различите енергетске активности и указује да топлота адсорпције опада логаритамски са повећањем количине адсорбованог материјала. Изостерична топлота адсорпције екстраполирана на нулту покривеност површине је повезана са вредношћу Фројндлиховог експонента:

$$\frac{Q_{ads,0}^{iso}}{RT} = \frac{1}{n} \quad (46)$$

У табели 10.1 су дати експериментални подаци добијени за праћење адсорпције органске боје на графен-оксиду. Адсорпција је праћена на три температуре: 298, 308 и 318 K. Препорука је да када се испитују изотерме на различитим температурама разлика између температура буде око 10 степени, никад мање од 5.

Табела 10.1 Експериментални подаци добијени праћењем адсорпције органске боје на графен-оксиду на 298, 308 и 318 К.

T [K]	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]
298,15	0,252	29,69
	0,801	42,15
	1,199	48,87
	1,684	54,97
	2,246	61,02
	3,307	68,89
308,15	0,150	20,61
	0,861	34,25
	1,421	41,96
	1,809	46,77
	2,382	52,03
	3,111	56,32
318,15	0,417	17,23
	1,117	28,96
	1,591	36,02
	2,108	40,57
	2,783	44,89
	3,629	48,55

Потребно је унети податке у Екселов радни лист тако да подаци за различите температуре буду једни испод других (Слика 10.1). Фитовање самих података се ради исто као што је то показано у вежби 4, са том разликом што се сада фитовање обавља паралелно за три температуре.

10			
11		X-оса	Y-оса тачке
12	T [K]	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]
13	298.15	0.252	29.69
14	298.15	0.801	42.15
15	298.15	1.199	48.87
16	298.15	1.684	54.97
17	298.15	2.246	61.02
18	298.15	3.307	68.89
19			
20	308.15	0.15	20.61
21	308.15	0.861	34.25
22	308.15	1.421	41.96
23	308.15	1.809	46.77
24	308.15	2.382	52.03
25	308.15	3.111	56.32
26			
27	318.15	0.417	17.23
28	318.15	1.117	28.96
29	318.15	1.591	36.02
30	318.15	2.108	40.57
31	318.15	2.783	44.89
32	318.15	3.629	48.55

Слика 10.1 Експериментални подаци за адсорпцију органске боје на графен-оксиду на 298, 308 и 318 К

На датим експерименталним подацима ће се радити три одвојена фита изотерми (Слика 10.2). Поред ћелија које ће служити за фит експерименталних података, потребно је подесити и ћелије у којима ће се на основу добијених вредности Фројндлихових експонената, n , израчунавати изостеричне вредности топлоте адсорпције за нулту покривеност површине према једначини (46). Коришћењем програмског додатка Решавач добијају се резултати фита (Слика 10.3).

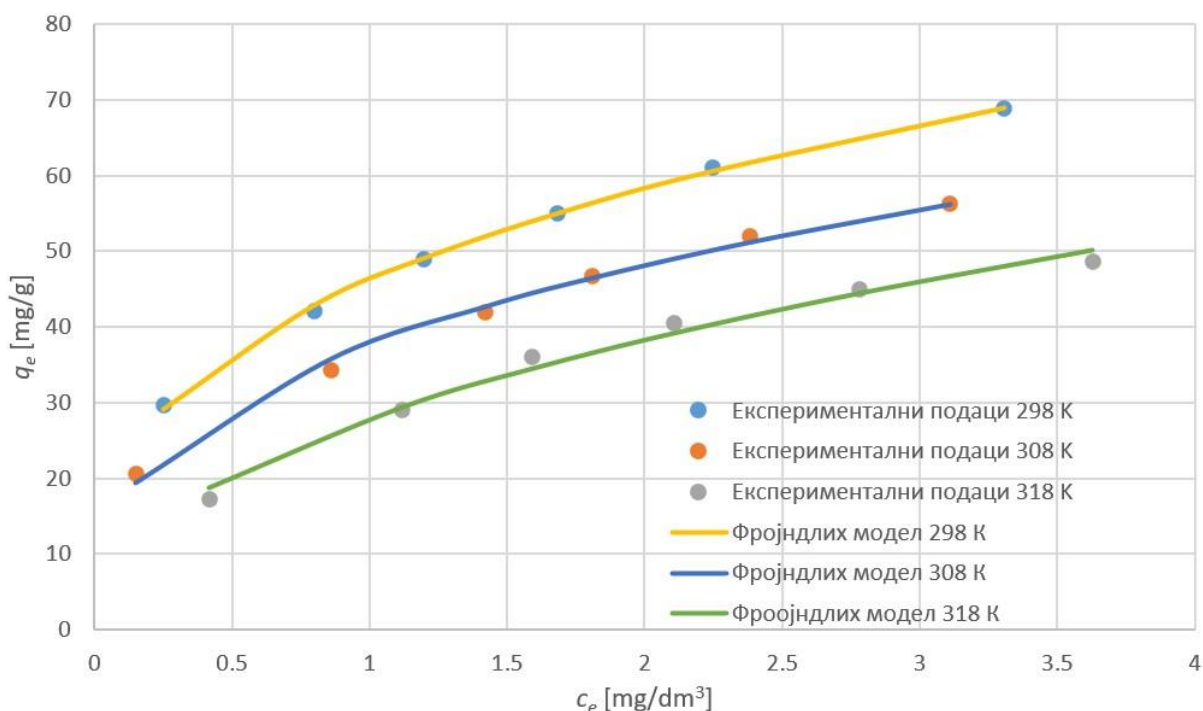
Потребно је нацртати и график на коме ће се налазити сва три сета податка са кривим фита модела изотерме (Слика 10.4).

AVERAGE $\downarrow$ $\times$ $\checkmark$ f_x $\downarrow$ $=\$D\$7*\$B13^{\wedge}\$D\$8$												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2		298 K	$\bar{q} = 50.9316667$			308 K	$\bar{q} = 41.99$			318 K	$\bar{q} = 36.03667$	
3			RSS= 15443.7706				RSS= 10494.46055				RSS= 7513.487	
4			TSS= 973.160883				TSS= 846.0118				TSS= 659.2863	
5			$R^2 = -14.869699$				$R^2 = -11.40462668$				$R^2 = -10.3964$	
6												
7			$K_F =$	1			$K_F =$	1			$K_F =$	1
8			$n =$	1			$n =$	1			$n =$	1
9			$Q_{ads, 0} (298 K) =$	2478.96818			$Q_{ads, 0} (308 K) =$	2562.113175			$Q_{ads, 0} (318 K) =$	2644.011
10												
11		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит								
12	T [K]	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]	$q_{\text{Фројн}}$ [mg/g]		ϵ_i^2	$(q_i - \bar{q})^2$					
13	298.15	0.252	29.69	$=\$D\$7*\$B13^{\wedge}$		866.5958	451.2084028					
18	298.15	3.307	68.89	3.307		4301.13	322.5017361					
19												
20	308.15	0.15	20.61	0.15		418.6116	457.1044					
25	308.15	3.111	56.32	3.111		2831.198	205.3489					
26												
27	318.15	0.417	17.23	0.417		282.677	353.6907111					
32	318.15	3.629	48.55	3.629		2017.896	156.5835111					

Слика 10.2 Прорачун за фитовање експерименталних података на три температуре (због боље прегледности неке колоне су скривене)

298 K	$\bar{q} = 50.9316667$		308 K	$\bar{q} = 41.99$		318 K	$\bar{q} = 36.03667$
	RSS= 1.12410946			RSS= 5.268863716			RSS= 9.563173
	TSS= 973.160883			TSS= 846.0118			TSS= 659.2863
	$R^2 = 0.99884489$			$R^2 = 0.993772116$			$R^2 = 0.985495$
	$K_F = 46.1801111$			$K_F = 37.71036752$			$K_F = 27.93512$
	$n = 0.33495409$			$n = 0.352326256$			$n = 0.454634$
	$Q_{ads, 0} (298 K) = 7400.91928$			$Q_{ads, 0} (308 K) = 7271.990477$			$Q_{ads, 0} (318 K) = 5815.692$

Слика 10.3 Резултати фита Фројндлиховим моделом за адсорпцију органске боје на графен-оксиду за три температуре



Слика 10.4 График експерименталних података са фитовима Фројндлиховог модела на три температуре

Проналажење одговарајућег модела изотерме је потребно због одређивања изостеричних адсорбованих количина. Поред Фројндлиховог модела изотерме могу да се користе и други модели, докле год задовољавајуће описују експерименталне податке. За конструисање изостера потребни су подаци за исту покривеност на све три температуре. С обзиром на то да експериментални подаци имају ограничен број тачака за које је мала вероватноћа да ће имати идентичну вредност адсорбоване количине, модел изотерме се користи како би се могле задати вредности адсорбоване количине и на основу њих израчунати одговарајуће равнотежне концентрације за исту покривеност површине на све три температуре. Код задавања вредности се препоручује да опсег адсорбованих количина буде у опсегу вредности експерименталних података и да се избегава екстраполација података, иако модел то омогућава. Инспекцијом података у табели 6.1 може се утврдити да је опсег адсорбованих количина који одговара сетовима података на свим температурама од 30 до 48 mg/g. За задате вредности потребно је узети корак од 0,1 mg/g.

На основу задатих вредности могу се, коришћењем добијених константи изотерми израчунати равнотежне концентрације на три температуре (Слика 10.5).

AVERAGE $\times$ $\checkmark$ f_x $=((H13/ \$D\$7)^(1/ \$D\$8))$												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2		298 K	$\bar{q} =$	50.9316667		308 K	$\bar{q} =$	41.99		318 K	$\bar{q} =$	36.03667
3			RSS=	1.12410945			RSS=	5.268863712			RSS=	9.563173
4			TSS=	973.160883			TSS=	846.0118			TSS=	659.2863
5			$R^2 =$	0.99884489			$R^2 =$	0.993772116			$R^2 =$	0.985495
6												
7			$K_F =$	46.1801227			$K_F =$	37.71041066			$K_F =$	27.93512
8			$n =$	0.3349533			$n =$	0.352324488			$n =$	0.454634
9			$Q_{ads, 0}$ (298 K) =	7400.93661			$Q_{ads, 0}$ (308 K) =	7272.02696			$Q_{ads, 0}$ (318 K) =	5815.692
10												
11		X-оса	Y-оса тачке	Y-оса фит				задате вредности				
12	T [K]	c_e [mg/dm ³]	q_e [mg/g]	$q_{Фројн}$ [mg/g]	ϵ_f^2	$(q_i - \bar{q})^2$	q [mg/g]	C_{298}	C_{308}	C_{318}		
13	298.15	0.252	29.69	29.1039687	0.343433	451.2084028	30	0.522449	1.169829234			
14	298.15	0.801	42.15	42.8722696	0.521673	77.11766944	30.1	0.278632	0.527407	1.178423464		
15	298.15	1.199	48.87	49.0744937	0.041818	4.250469444	30.2	0.281405	0.532396	1.187052012		
16	298.15	1.684	54.97	54.9881505	0.000329	16.30813611	30.3	0.284196	0.537414	1.195714902		
17	298.15	2.246	61.02	60.5565242	0.21481	101.7744694	30.4	0.287005	0.542464	1.204412156		

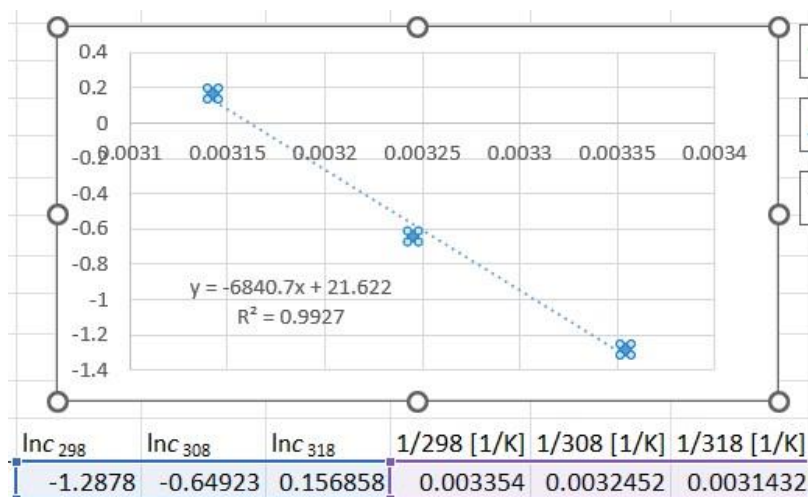
Слика 10.5 Израчунавање равнотежне концентрације на основу Фројндлихових константи добијених фитовањем

Када се израчунају вредности равнотежних концентрација потребно је израчунати њихове логаритмоване вредности како би се могла одредити вредност изостеричне енталпије коришћењем израза (45) (Слика 10.6). Потребно је и израчунати вредности реципрочних температура на којима су рађени експерименти.

задате вредности										
q [mg/g]	C_{298}	C_{308}	C_{318}		$\ln C_{298}$	$\ln C_{308}$	$\ln C_{318}$	$1/298$ [1/K]	$1/308$ [1/K]	$1/318$ [1/K]
30	0.275878	0.522449	1.169829		-1.2878	-0.64923	0.156858	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.1	0.278632	0.527407	1.178423		-1.27786	-0.63978	0.164177	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.2	0.281405	0.532396	1.187052		-1.26796	-0.63037	0.171473	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.3	0.284196	0.537414	1.195715		-1.25809	-0.62099	0.178744	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.4	0.287005	0.542464	1.204412		-1.24825	-0.61163	0.185992	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.5	0.289833	0.547544	1.213144		-1.23845	-0.60231	0.193215	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.6	0.29268	0.552655	1.22191		-1.22868	-0.59302	0.200415	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.7	0.295544	0.557796	1.23071		-1.21894	-0.58376	0.207592	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.8	0.298428	0.562969	1.239545		-1.20923	-0.57453	0.214745	0.003354	0.0032452	0.0031432
30.9	0.30133	0.568172	1.248415		-1.19955	-0.56533	0.221874	0.003354	0.0032452	0.0031432
31	0.30425	0.573406	1.257319		-1.1899	-0.55616	0.228981	0.003354	0.0032452	0.0031432
47	1.053944	1.868292	3.140418		0.052539	0.625024	1.144356	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.1	1.060653	1.879596	3.155134		0.058884	0.631057	1.149031	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.2	1.06739	1.890945	3.169887		0.065216	0.637077	1.153696	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.3	1.074156	1.902338	3.184678		0.071535	0.643084	1.158351	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.4	1.08095	1.913775	3.199506		0.07784	0.649078	1.162997	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.5	1.087772	1.925257	3.214372		0.084132	0.65506	1.167632	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.6	1.094624	1.936783	3.229276		0.090411	0.661029	1.172258	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.7	1.101503	1.948354	3.244217		0.096676	0.666985	1.176874	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.8	1.108412	1.95997	3.259196		0.102928	0.672929	1.18148	0.003354	0.0032452	0.0031432
47.9	1.115349	1.97163	3.274212		0.109168	0.678861	1.186077	0.003354	0.0032452	0.0031432
48	1.122315	1.983336	3.289266		0.115394	0.68478	1.190664	0.003354	0.0032452	0.0031432

Слика 10.6 Израчунате вредности логаритмованих равнотежних концентрација и реципрочних температура (због прегледности вредности q од 31 до 47 mg/g су скривене)

Формирани су сетови података од три тачке, при чему сваки од њих представља једну изостеру (Слика 10.7).



Слика 10.7 График изостере из чијег нагиба ће се одређивати вредност промене енталпије

Коришћењем Екселове функције за нагиб графика (SLOPE) потребно је одредити вредност нагиба за сваку изостеру (Слика 10.8).

AVERAGE

⌵

:

✗

✓

f_x

⌵

=SLOPE(V13:X13,Y13:AA13)

	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
12	lnC ₂₉₈	lnC ₃₀₈	lnC ₃₁₈	1/298 [1/K]	1/308 [1/K]	1/318 [1/K]		d(lnC)/d(1/T)
13	-1.2878	-0.64923	0.156858	0.003354	0.0032452	0.0031432		=SLOPE(V13:
14	-1.27786	-0.63978	0.164177	0.003354	0.0032452	0.0031432		-6828.43069
15	-1.26796	-0.63037	0.171473	0.003354	0.0032452	0.0031432		-6816.15553
16	-1.25809	-0.62099	0.178744	0.003354	0.0032452	0.0031432		-6803.92095

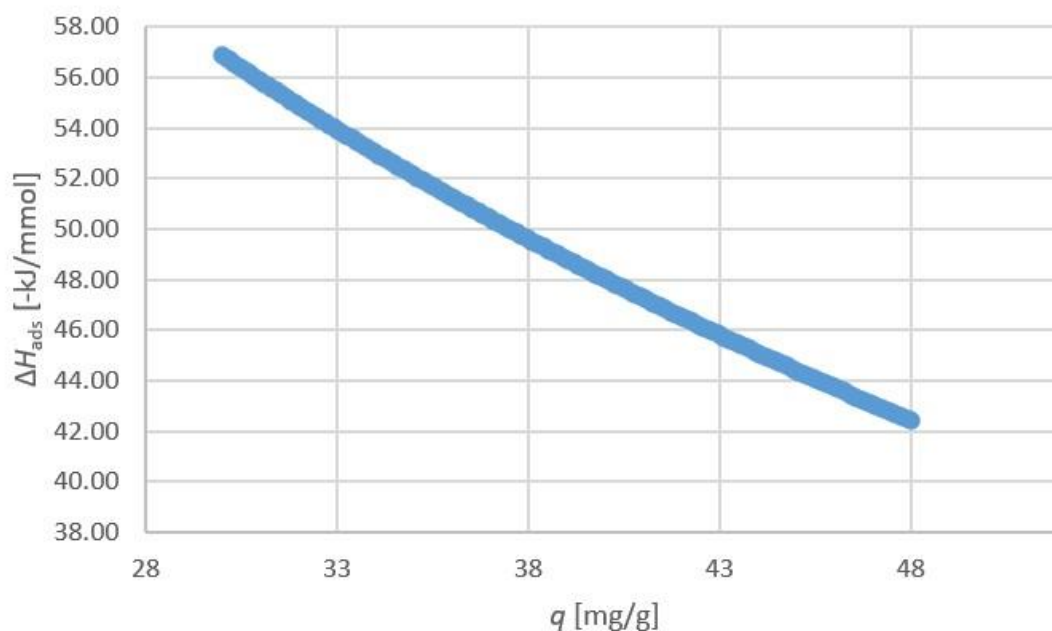
Слика 10.8 Одређивање нагиба изостере

Промена енталпија адсорпције се израчунава засебно за сваки сет података, тј. за сваку вредност нагиба (Слика 10.9). Може се уочити да се вредност изостеричне промене енталпије адсорпције мења са покривеношћу површине и њена апсолутна вредност опада са повећањем покривености површине адсорбента.

AVERAGE ⌵ : ✗ ✓ f_x ⌵ $=-AC13*8.314*10^{-3}$				
	AC	AD	AE	AF
10		$\Delta \tilde{H} = [-\text{kJ}/\text{mmol}] =$	49.0818	
11				
12	$d(\ln c)/d(1/T)$	$\Delta H_{\text{ads}} [-\text{kJ}/\text{mmol}]$		
13	-6840.7467	$=-AC13*8.314*10^{\wedge}$		
14	-6828.43069	56.7716		
15	-6816.15553	56.6695		
16	-6803.92095	56.5678		
17	-6791.72668	56.4664		

Слика 10.9 Израчунавање вредности промене енталпије из нагиба изостера

Графички приказ зависности изостеричне промене енталпије адсорпције од покривености површине адсорбента дат је на слици 10.10. Из израчунатих промена енталпија одредиће се средња вредност (Слика 10.11).



Слика 10.10 Промене енталпије у зависности од покривености површине

AVERAGE : ✗ ✓ f_x =AVERAGE(AD13:AD193)				
	AC	AD	AE	AF
10		$\Delta \bar{H} = [-\text{kJ}/\text{mmol}] =$	=AVERAG	
11				
12	$d(\ln c)/d(1/T)$	$\Delta H_{\text{ads}} [-\text{kJ}/\text{mmol}]$		
13	-6840.7467	56.8740		
14	-6828.43069	56.7716		
15	-6816.15553	56.6695		
16	-6803.92095	56.5678		
17	-6791.72668	56.4664		
18	-6779.57246	56.3654		
19	-6767.45802	56.2646		
20	-6755.38311	56.1643		
21	-6743.34747	56.0643		

Слика 10.11 Израчунавање средње вредности промене енталпије

На основу изостеричне анализе, добијена је вредност промене изостеричне енталпије адсорпције од $-49,08 \text{ kJ/mol}$. Овај податак је битан за разумевање механизма адсорпције у испитиваном систему, јер омогућава процену типа интеракција које се јављају између адсорбента и адсорбата. Уколико се вредности изостеричне енталпије адсорпције налазе у опсегу од -5 до -80 kJ/mol , адсорпција се приписује физичким (међумолекулским) интеракцијама и класификује се као физисорпција. Ако је, пак, вредност енталпије нижа од -80 kJ/mol , може се претпоставити да је процес адсорпције заснован на формирању хемијских веза, што указује на хемисорпцију.

Продискутовати разлику између нето топлоте адсорпције и изостеричне енталпије адсорпције. Зашто се изостерична енталпија одређује за различите количине адсорбованог материјала, и шта нам тај податак говори о хетерогености површине?

Литература

Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A. (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review. *Journal of Hazardous Materials* **393**, 122383.

Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10.

Nuhnen, A., Janiak, C. (2020) A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, MOFs. *Dalton Transactions* **49**, 10295.

Otto, M. (2017) Chemometrics Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.

Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M.E. (2020) Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology* **1**, 100032.

Simonin, J.-P. (2016) On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **300**, 254–263.

Tran, H.N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.-P. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research* **120**, 88–116.

Worch, E. (2012) Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.

Zhang, Q., Crittenden, J., Hristovski, K., Hand, D., Westerhoff, P. (2009) User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Research* **43**, 1859–1866.

Прилог

Табела П1. Вредности параметара за једначину полинома (27).

n	c_{eq}/c_0	A_0	A_1	A_2	A_3	Доња граница вредности T_B	Горња граница вредности T_B
0,1	0,001	0,776201	0,756773	0,21687	0,015323	0,000685	0,074
	0,005	0,49972	0,565235	0,187201	0,014091	0,000685	0,135
	0,01	0,364919	0,459934	0,168512	0,013216	0,00078	0,16
	0,05	0,141974	0,248942	0,12466	0,010557	0,00078	0,27
	0,1	0,085362	0,182932	0,11019	0,009652	0,00085	0,3
	0,2	0,026521	0,109731	0,092619	0,008467	0,00099	0,3
	0,3	-0,00547	0,068605	0,082257	0,00772	0,00099	0,3
	0,4	-0,02532	0,042891	0,075853	0,007264	0,00099	0,3
	0,5	-0,03918	0,024884	0,071433	0,006953	0,00099	0,3
	0,6	-0,0496	0,011346	0,068109	0,006719	0,00099	0,3
	0,7	-0,0577	0,000851	0,065565	0,006542	0,00099	0,3
	0,8	-0,06422	-0,00769	0,063489	0,006396	0,00099	0,3
	0,9	-0,06949	-0,01472	0,061797	0,00628	0,00099	0,3
0,2	0,001	1,17237	0,785118	0,158099	0,008238	0,000505	0,035
	0,005	0,645253	0,55068	0,139005	0,008369	0,000205	0,085
	0,01	0,513173	0,492388	0,139344	0,009083	0,000365	0,11
	0,05	0,224322	0,30597	0,121216	0,009265	0,000705	0,2
	0,1	0,122475	0,212696	0,105034	0,008516	0,00085	0,3
	0,2	0,089785	0,184347	0,108293	0,00948	0,00099	0,3
	0,3	0,054886	0,144294	0,101682	0,009269	0,00099	0,3
	0,4	0,024798	0,107206	0,093332	0,008723	0,00099	0,3
	0,5	0,001843	0,078368	0,086648	0,008273	0,00099	0,3
	0,6	-0,01623	0,05533	0,08123	0,007902	0,00099	0,3
	0,7	-0,03079	0,036807	0,076879	0,007605	0,00099	0,3
	0,8	-0,04281	0,021315	0,073222	0,007355	0,00099	0,3
	0,9	-0,05292	0,008239	0,070137	0,007143	0,00099	0,3
0,3	0,001	0,848276	0,469793	0,075959	0,002813	0,00011	0,022
	0,005	0,373741	0,278799	0,059137	0,002428	0,0002	0,0565
	0,01	0,391829	0,326121	0,078686	0,004004	0,00028	0,092
	0,05	0,201974	0,248109	0,088023	0,005819	0,000225	0,18
	0,1	0,135657	0,204684	0,088487	0,006382	0,000295	0,235
	0,2	0,095815	0,178899	0,095356	0,007669	0,00054	0,3
	0,3	0,068077	0,152203	0,095183	0,008086	0,00078	0,3
	0,4	0,049424	0,134897	0,096965	0,008735	0,00099	0,3
	0,5	0,021931	0,101747	0,090103	0,008328	0,00099	0,3

	0,6	-0,00163	0,072597	0,083676	0,007917	0,000099	0,3
	0,7	-0,02176	0,047335	0,077947	0,00754	0,000099	0,3
	0,8	-0,03884	0,025689	0,072975	0,007209	0,000099	0,3
	0,9	-0,0535	0,006641	0,068533	0,006909	0,000099	0,3
0,4	0,001	0,275698	0,099122	0,004148	-0,00101	0,000053	0,0134
	0,005	0,257288	0,158098	0,025573	0,000222	0,00013	0,0495
	0,01	0,294919	0,217595	0,045397	0,001639	0,000165	0,0745
	0,05	0,12134	0,149889	0,052031	0,002805	0,00033	0,2
	0,1	0,11949	0,171903	0,070219	0,004603	0,000155	0,23
	0,2	0,092525	0,164374	0,082731	0,006225	0,00033	0,3
	0,3	0,082374	0,163828	0,092929	0,0076	0,000575	0,3
	0,4	0,057164	0,138423	0,091643	0,007833	0,00068	0,3
	0,5	0,041695	0,124865	0,094255	0,00853	0,00099	0,3
	0,6	0,015433	0,093325	0,087968	0,008174	0,00099	0,3
	0,7	-0,00892	0,063363	0,081456	0,007763	0,00099	0,3
	0,8	-0,03052	0,03632	0,075377	0,007366	0,00099	0,3
	0,9	-0,04949	0,01249	0,069968	0,00701	0,00099	0,3
0,5	0,001	-0,23152	-0,15006	-0,0326	-0,00242	3,18E-05	0,0149
	0,005	-0,07522	-0,07295	-0,0236	-0,00269	9,55E-05	0,0424
	0,01	0,095767	0,059918	0,007875	-0,00069	0,000117	0,0636
	0,05	0,139683	0,150472	0,046156	0,002238	0,000159	0,156
	0,1	0,113944	0,153602	0,058824	0,003536	0,000053	0,212
	0,2	0,094108	0,157242	0,07451	0,005309	0,000187	0,276
	0,3	0,082744	0,156866	0,084644	0,006586	0,000414	0,3
	0,4	0,071869	0,153217	0,092472	0,007734	0,000597	0,3
	0,5	0,056999	0,141829	0,09655	0,008578	0,000993	0,3
	0,6	0,029722	0,110258	0,091076	0,00833	0,000993	0,3
	0,7	0,00279	0,077576	0,084399	0,007938	0,000993	0,3
	0,8	-0,02241	0,04634	0,077585	0,007507	0,000993	0,3
	0,9	-0,04537	0,016942	0,070908	0,007067	0,000993	0,3
0,6	0,001	-0,22701	-0,13191	-0,02551	-0,00168	0,000209	0,0156
	0,005	-0,10265	-0,08259	-0,02234	-0,00215	6,01E-05	0,0495
	0,01	-0,02323	-0,02777	-0,01121	-0,0017	0,000159	0,0742
	0,05	0,044668	0,053556	0,016721	2,68E-05	0,000329	0,198
	0,1	0,076943	0,106743	0,04111	0,002085	0,000152	0,233
	0,2	0,077704	0,131279	0,061932	0,004153	0,000194	0,3
	0,3	0,08958	0,161488	0,082864	0,006374	0,000541	0,3
	0,4	0,080214	0,159763	0,09091	0,007446	0,000612	0,3
	0,5	0,068046	0,153078	0,097119	0,008484	0,000993	0,3
	0,6	0,041773	0,123877	0,093192	0,008405	0,000993	0,3

	0,7	0,01331	0,090134	0,086837	0,008071	0,000993	0,3
	0,8	-0,01493	0,055315	0,079482	0,007623	0,000993	0,3
	0,9	-0,04181	0,021651	0,071967	0,007135	0,000993	0,3
0,7	0,001	-0,13408	-0,07589	-0,01425	-0,00092	0,000159	0,0156
	0,005	-0,08024	-0,06174	-0,01584	-0,00146	0,000131	0,0495
	0,01	-0,04942	-0,04438	-0,01357	-0,00159	0,000159	0,0742
	0,05	0,02503	0,029663	0,008402	-0,00054	0,000329	0,198
	0,1	0,057569	0,079498	0,029989	0,001177	0,000152	0,233
	0,2	0,066613	0,111531	0,051705	0,003191	0,000046	0,3
	0,3	0,086027	0,15166	0,075757	0,005626	0,000399	0,3
	0,4	0,084471	0,1611	0,087916	0,00705	0,000491	0,3
	0,5	0,076263	0,160491	0,096595	0,008305	0,000993	0,3
	0,6	0,051972	0,135101	0,094593	0,008422	0,000993	0,3
	0,7	0,023009	0,10181	0,089065	0,008191	0,000993	0,3
	0,8	-0,00771	0,064073	0,081307	0,007731	0,000993	0,3
	0,9	-0,038	0,026633	0,073128	0,007213	0,000993	0,3
0,8	0,001	-0,13682	-0,07182	-0,01249	-0,00074	0,00011	0,0113
	0,005	-0,05227	-0,03938	-0,00987	-0,00091	0,000159	0,0495
	0,01	-0,04824	-0,0406	-0,01145	-0,00124	0,000159	0,0742
	0,05	0,013372	0,015742	0,003758	-0,00078	0,000202	0,198
	0,1	0,042822	0,059065	0,021831	0,000546	0,000152	0,233
	0,2	0,056904	0,094518	0,04312	0,002402	0,000329	0,3
	0,3	0,080275	0,139498	0,068329	0,004872	0,000364	0,3
	0,4	0,085494	0,158502	0,083917	0,006584	0,000612	0,3
	0,5	0,081376	0,164018	0,094945	0,008034	0,000993	0,3
	0,6	0,060307	0,14402	0,095349	0,008388	0,000993	0,3
	0,7	0,031848	0,112089	0,090853	0,008272	0,000993	0,3
	0,8	-0,00081	0,072846	0,083201	0,007849	0,000993	0,3
	0,9	-0,03448	0,030023	0,073759	0,007245	0,000993	0,3
0,9	0,001	-0,09916	-0,05081	-0,00861	-0,0005	0,00011	0,0106
	0,005	-0,04345	-0,0312	-0,00741	-0,00065	0,000131	0,0495
	0,01	-0,03808	-0,031	-0,00839	-0,00089	0,000159	0,0742
	0,05	0,006576	0,007901	0,001329	-0,00084	0,000329	0,198
	0,1	0,032362	0,044662	0,01617	0,000143	0,000152	0,233
	0,2	0,048156	0,079682	0,03587	0,001754	0,000329	0,3
	0,3	0,073264	0,126236	0,060984	0,004149	0,000329	0,3
	0,4	0,084505	0,153374	0,079355	0,006083	0,000541	0,3
	0,5	0,084375	0,164762	0,092524	0,007704	0,000993	0,3
	0,6	0,066929	0,150258	0,095308	0,008289	0,000993	0,3
	0,7	0,039303	0,120439	0,092052	0,008304	0,000993	0,3

0,8	0,005773	0,0815	0,085082	0,007966	0,000993	0,3
0,9	-0,03072	0,035446	0,075109	0,00734	0,000993	0,3