

# Modeliranje topljivosti flavonoida u smjesama vode i nižih alkohola

---

Zaninović, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:973547>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Zaninović  
**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja                     **Vedrana Zaninović**                    

Predala je izrađen završni rad dana:           15. rujna 2023.                    

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Marko Rogošić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, poslijedoktorand, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana:           20. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Zaninović

MODELIRANJE TOPLJIVOSTI FLAVONOIDA U SMJESAMA VODE  
I NIŽIH ALKOHOLA  
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva:

prof. dr.sc. Marko Rogošić

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

dr. sc. Kristina Zagajski Kučan, znan. sur.

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem se svojem mentoru prof. dr.sc. Marku Rogošiću na neizmjernom strpljenju i svim savjetima i smjernicama pri izradi ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika podrška u teškim trenucima, a lijepe i vesele trenutke učinili još ljepšim i veselijim.*

## **Sažetak rada**

U ovom radu opisano je modeliranje topljivosti flavonoida (apigenin, daidzein, krizin, kvercetin, luteolin i naringenin) u smjesama vode i nižih alkohola (etanol i metanol). Izračunati su interakcijski parametri Wilsonova modela koeficijenta aktivnosti i modela NRTL iz eksperimentalnih podataka o topljivosti flavonoida u smjesama vode i nižih alkohola preuzetih iz literature. Grafički su opisana slaganja modela s eksperimentalnim rezultatima u  $x$ - $T$ -dijagramu. Raspravlja se o mogućnosti primjene pojedinog modela za ispitivane sustave.

**Ključne riječi:** topljivost, ravnoteža kapljevina-krutina, flavonoidi, Wilsonov model, model NRTL

## **Abstract**

Modeling of solubility of flavonoids in water and lower alcohols mixtures

This paper describes modeling of solubility of flavonoids (apigenin, daidzein, chrysin, quercetin, luteolin and naringenin) in mixtures of water and lower alcohols (ethanol and methanol). The interaction parameters of the Wilson and NRTL activity coefficient models were calculated from the experimental data on the solubility of flavonoids in mixtures of water and lower alcohols taken from the literature. The agreement of the model with the experimental results is graphically described in the  $x$ - $T$ -diagram. The possibility of applying a particular model for the examined systems is discussed.

**Key words:** solubility, solid-liquid equilibrium, flavonoids, Wilson model, model NRTL

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Topljivost krutina u kapljevini</b> .....	2
<b>2.2. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti</b> .....	4
<b>2.3. Model koeficijenta aktivnosti NRTL</b> .....	5
<b>2.4. Jobackova metoda</b> .....	6
<b>3. RAČUNSKI DIO</b> .....	8
<b>3.1. Procjenjivanje vrijednosti molarnih volumena flavonoida pomoću Jobackove metode</b> ...	14
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	16
<b>4.1. Optimiranje parametara modela za dvokomponentne sustave i temperaturno ovisne parametre</b> .....	16
<b>4.2. Dijagrami topljivosti</b> .....	17
<b>4.3. Opis topljivosti flavonoida u smjesama vode i alkohola Wilsonovim modelom</b> .....	23
<b>4.3.1. Temperaturno ovisni parametri</b> .....	23
<b>4.3.2. Temperaturno neovisni parametri</b> .....	27
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	33
<b>6. POPIS SIMBOLA</b> .....	34
<b>7. LITERATURA</b> .....	36
<b>8. PRILOZI</b> .....	37

## 1. UVOD

Flavonoidi pripadaju skupini polifenolnih spojeva i sastavni su dio biljaka, voća, povrća, čaja, kaka i vina. Postoji šest glavnih klasa flavonoida, flavonoli (kvercetin), flavoni (apigenin, krizin i luteolin), flavanoni (naringenin), flavanoli, izoflavoni (daidzein) i antocijanini. Zbog antioksidativnih, antiupalnih, antimutagenih i antikancerogenih svojstava imaju ulogu u očuvanju ljudskoga zdravlja. Iz tog razloga predmet su mnogih istraživanja kako bi se najdjelotvornije mogli primijeniti u medicinske svrhe. [1]

Flavonoidi se mogu ekstrahirati iz biljaka pomoću raznih čistih organskih otapala poput metanola, etanola, acetona, kloroforma ili njihovih smjesa. Kako bi se uspješno ekstrahirali potrebno je poznavati topljivosti flavonoida u tim otapalima pri različitim temperaturama. To je također bitno poznavati za daljnje pročišćavanje flavonoida kristalizacijom. Kako se radi o produktu koji će konzumirati ljudi, važno je koristiti se otapalima koja nisu toksična i štetna za ljudsko zdravlje. Binarna otopina vode i etanola stoga je dobar odabir ne samo zbog toga što nije štetna za ljudsko zdravlje, već i s ekološkog i ekonomskog aspekta. [2]

U ovom će se radu eksperimentalni podaci za topljivosti apigenina, daidzeina, krizina, kvercetina, luteolina i naringenina u smjesama etanola i vode ili metanola i vode opisati modelima koeficijenta aktivnosti: Wilsonovim modelom i modelom NRTL. Uzet će se u obzir dva slučaja, prvi slučaj u kojem su interakcijski parametri ovisni o temperaturi i drugi slučaj kada će se pretpostaviti da su interakcijski parametri neovisni o temperaturi. Usporedit će se slaganja eksperimentalnih podataka s onima dobivenim modelima za oba slučaja.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Topljivost krutina u kapljevini

Procjenjivanje topljivosti krutina u kapljevini jedan je od problema s kojima se kemijski inženjeri susreću u praksi. Temelj proračuna je opisivanje fazne ravnoteže. Ona se iskazuje preko jednakosti parcijalnih fugacitivnosti komponenata u čvrstoj i kapljevitoy fazi:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S. \quad (1)$$

U ovom slučaju potrebno je razmatrati samo jednadžbu ravnoteže za topljivu krutinu (gornjim indeksom L, engl. *liquid*, označava se kapljevinu, a gornjim indeksom S, engl. *solid*, krutina):

$$\hat{f}_2^L = \hat{f}_2^S. \quad (2)$$

Kruta faza je čista otopljena tvar, tj. komponenta 2 zato što se podrazumijeva da u danom temperaturnom području otapalo, tj. komponenta 1, ne kristalizira. Parcijalna fugacitivnost tada je jednaka fugacitivnosti čiste krutine:

$$\hat{f}_2^L = f_2^S. \quad (3)$$

Parcijalna fugacitivnost komponente 2 u kapljevitoy fazi može se izraziti prema:

$$\hat{f}_2^L = x_2^L \gamma_2^L f_2^{\text{SCL}^\circ}, \quad (4)$$

gdje se za standardno stanje uzima stanje čiste pothlađene kapljevine (SCL, engl. *sub-cooled liquid*).

Uvrštavanjem izraza (3) i (4) u izraz (2) nakon preuređenja dobije se izraz:

$$x_2^L = \frac{1}{\gamma_2^L} \cdot \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}}. \quad (5)$$

Iz njega se vidi da topljivost krutine,  $x_2^L$ , ovisi o omjeru fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava te o neidealnosti kapljevite faze, izražene preko koeficijenta aktivnosti,  $\gamma_2^L$ .

Omjer fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene krutine pri temperaturi  $T$  i tlaku  $p$  procjenjuje se iz osnovne jednadžbe ovisnosti fugacitivnosti o tlaku i temperaturi u diferencijalnom obliku:

$$d \ln f = \frac{v}{RT} dp - \frac{h - h^\circ}{RT^2} dT. \quad (6)$$

Za krutinu i pothlađenu kapljevinu izraz (6) glasi:

$$d \ln f_2^S = \frac{v_2^S}{RT} dp - \frac{h_2^S - h^\circ}{RT^2} dT, \quad (7)$$

$$d \ln f_2^{\text{SCL}^\circ} = \frac{v_2^{\text{SCL}^\circ}}{RT} dp - \frac{h_2^{\text{SCL}^\circ} - h^\circ}{RT^2} dT. \quad (8)$$

Omjer fugacitivnosti tada je jednak:

$$d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S}{RT^2} dT - \frac{v_2^{\text{SCL}^\circ} - v_2^S}{RT} dp. \quad (9)$$

Molarni volumen taljenja,  $v_2^{\text{SCL}^\circ} - v_2^S$ , pri stalnoj temperaturi neovisan je o tlaku, a molarna entalpija taljenja,  $h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S$ , pri stalnom tlaku ovisna je o temperaturi. Ovisnost o temperaturi opisuje se entalpijom taljenja u trojnoj točki,  $\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}$ , te integralnim izrazom koji sadrži razliku toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine,  $\Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}$ . Ovisnost traženog omjera fugacitivnosti tada je:

$$d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}(T - T_{2,\text{tt}})}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp. \quad (10)$$

Integriranjem lijeve strane od trojne točke do temperature i tlaka sustava dobije se:

$$\int_{2,\text{tt}}^{\text{sist}} d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} - \left( \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,\text{tt}}, \quad (11)$$

gdje je:

$$\left( \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,\text{tt}} = 0, \quad (12)$$

jer su fugacitivnosti krutine, kapljevine i pare u trojnoj točki jednake.

Integriranjem desne strane jednadžbe (10) dobije se:

$$\begin{aligned} \int_{T_{2,\text{tt}}}^T \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}(T - T_{2,\text{tt}})}{RT^2} dT - \int_{p_{2,\text{tt}}}^p \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp = \\ = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} - \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}). \end{aligned} \quad (13)$$

Izjednačavanjem izvedenih izraza za desnu i lijevu stranu jednadžbe (10) dobije se traženi omjer fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava kao funkcija termodinamičkih veličina mjerenih u trojnoj točki:

$$\ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} - \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}). \quad (14)$$

Nakon primjene pojednostavljenja:  $\Delta v_2^{\text{talj}}(p - p_{2,\text{tt}})/(RT) \approx 0$  i  $\Delta c_{p,2,\text{tt}}^{\text{talj}} \approx 0$ , omjer fugacitivnosti je:

$$\ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (15)$$

a jednadžba topljivosti tada ima oblik:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (16)$$

Temperaturu trojne točke i odgovarajuću entalpiju taljenja za mnoge je krutine moguće aproksimirati podacima o atmosferskome talištu i entalpiji taljenja pri atmosferskome tlaku. Jednadžba topljivosti tada je:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (17)$$

Tim izrazom moguće je uz poznavanje eksperimentalnih topljivosti izračunati koeficijente aktivnosti pojedinog modela.

## 2.2. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Wilsonov model koeficijenta aktivnosti zasniva se na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevinih smjesa. Prema toj teoriji, kapljevina se može opisati staničnim modelom. Stanicu čini središnja molekula (čestica) i prvi sloj molekula koji ju okružuju. Takav model kapljevine još se naziva i (engl.) *two-liquid* ili *two-fluid* model zato što u dvokomponentnom sustavu postoje dvije vrste stanica koje se razlikuju po tome koja se molekula (čestica) nalazi u središtu. Lokalna koncentracija, tj. lokalni molarni udio čestice u sloju koji okružuje središnju molekulu ovisi o ukupnom sastavu otopine i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih,  $a_{ii}$ , i raznovrsnih čestica,  $a_{ij}$ . Model ne može opisati djelomičnu mješljivost komponenata.

Wilsonov model koeficijenta aktivnosti je dvoparametarski; u parametrima  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  uključena su geometrijska (molarni volumeni komponenti,  $v_1$  i  $v_2$ ) i interakcijska svojstva (interakcijski parametri,  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$ ) dvokomponentnog sustava te su entropijsko-entalpijske prirode:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21} - a_{11}}{RT}\right) = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (18)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12} - a_{22}}{RT}\right) = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (19)$$

Izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitoy otopini glase:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (20)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (21)$$

Wilsonov model razvijen je na osnovi interakcija između dviju čestica. Neidealnost višekomponentnih sustava može se predvidjeti pomoću binarnih parametara, a izraz za koeficijent aktivnosti glasi:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}}. \quad (22)$$

### 2.3. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Osnova modela NRTL je, kao i kod Wilsonova modela, stanični model kapljevine. Razlika je u izražavanju međudjelovanja čestica koje se kod modela NRTL opisuje Gibbsovom energijom umjesto potencijalnom, pa se umjesto  $a_{ij}$  upotrebljava  $g_{ij}$ .

Izrazi za koeficijente aktivnosti glase:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (23)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 G_{12} + x_1} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (24)$$

gdje su:

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT}, \quad (25)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT}, \quad (26)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad (27)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}). \quad (28)$$

Model NRTL ima tri neovisna parametra po paru komponenata:  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$ , i  $\alpha_{12}$ . Parametrima  $\tau_{12}$  i  $\tau_{21}$  opisuju se interakcije komponenata i u njima su uključeni entalpijski i entropijski efekti. Parametar  $\alpha_{12}$  naziva se parametrom neslučajnosti i on, kako mu samo ime kaže, predstavlja odstupanja od slučajne raspodjele čestica. Prema tom je parametru i sam model dobio ime, od engl. *Non-Random Two-Liquid*.

Parametri se određuju iz eksperimenata i vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova. Međutim, parametar  $\alpha_{12}$  često se ne korelira s eksperimentalnim podacima jer je uočena pravilnost u njegovu iznosu. Stoga se on primjerice za nemješljive kapljevine postavlja na vrijednost 0,2, za mješljive organske kapljevine na vrijednost 0,3 ili za smjese organske kapljevine i vode na vrijednost 0,4.

Model NRTL može se primijeniti kako za mješljive tako i za djelomično mješljive kapljevite smjese, te se također, kao i kod Wilsonova modela, parametri određeni u binarnim sustavima mogu prenijeti u višekomponentne sustave. Valja napomenuti kako rezultati nisu u svim slučajevima zadovoljavajući. Izraz za koeficijent aktivnosti komponente u višekomponentnom sustavu glasi:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right). \quad (29)$$

#### 2.4. Jobackova metoda

Jobackovom metodom može se iz molekulske strukture čiste tvari predvidjeti 11 važnih fizikalnih svojstava: atmosfersko vrelište, atmosfersko talište, kritična temperatura, kritični tlak, kritični molarni volumen, entalpija nastajanja idealnog plina pri standardnoj temperaturi, Gibbsova energija nastajanja idealnog plina pri standardnoj temperaturi, toplinski kapacitet idealnog plina, entalpija isparavanja pri atmosferskom vrelištu, entalpija taljenja i dinamička

viskoznost kapljevine. Metoda pretpostavlja da su doprinosi funkcionalnih skupina koje izgrađuju tvar (npr.  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{OH}-$  itd.) neovisni pa se vrijednosti tih svojstva predviđaju primjenom jednostavnih formula. [3]

U današnje vrijeme razvijeni su kalkulatori tih svojstava dostupni na internetu, tj. *online*. U kalkulator se unosi brojnost pojedinih funkcionalnih skupina u molekuli promatrane tvari i izračunavaju osnovna nabrojana svojstva, ali i dodatna, izvedena, primjerice gustoća tvari. [4]

### 3. RAČUNSKI DIO

Modeliranje topljivosti apigenina, daidzeina, krizina, kvercetina, luteolina i naringenina u smjesama vode i nižih alkohola provedeno je u programskom sustavu *Mathematica*. Temperature taljenja,  $T^{\text{talj}}$ , preuzete su iz priručnika [5], a entalpije taljenja,  $\Delta h^{\text{talj}}$ , iz referenci [6], [7], [8], [9] i nalaze se u tablici 1. Potrebni hipotetski molarni volumeni kapljevitih flavonoida procijenjeni su pomoću Jobackove metode [4] i također se nalaze u tablici 1.

Tablica 1. Temperature taljenja, entalpije taljenja i molarni volumeni flavonoida

<b>Spoj</b>	<b><math>T^{\text{talj}}</math> (K)</b>	<b><math>\Delta h^{\text{talj}}</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>v</math> (cm<sup>3</sup>/mol)</b>
apigenin	620,65	49,66	163,98
daidzein	596,15	37,5	163,60
krizin	558,15	39,2	163,60
kvercetin	595,15	41,5	192,75
luteolin	601,15	44,0	167,88
naringenin	523,15	39,8	161,19
voda	-	-	180,55
etanol	-	-	58,40
metanol	-	-	40,49

U tablicama 2.-7. nalaze se eksperimentom određene topljivosti flavonoida u smjesama vode i nižih alkohola u ovisnosti o temperaturi, preuzete iz literature. [2], [10], [11], [12], [13], [14]

Tablica 2. Topljivost apigenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3)

<b>T/K</b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>
	$x_3=0,000$	$x_3=0,0990$	$x_3=0,1995$	$x_3=0,2918$
273,2	0,0167	0,197	0,772	2,09
283,2	0,0457	0,241	0,981	3,48
293,2	0,0899	0,303	1,30	4,74
303,2	0,139	0,403	1,95	6,33
313,2	0,191	0,536	2,75	8,12
323,2	0,241	0,666	3,78	11,43
	$x_3=0,4008$	$x_3=0,5026$	$x_3=0,5862$	$x_3=0,6862$
273,2	6,46	15,56	18,86	27,51
283,2	8,82	15,76	22,87	31,75
293,2	10,86	19,41	27,16	36,32
303,2	140,20	23,96	32,08	41,26
313,2	17,87	28,77	38,28	48,73
323,2	22,40	36,17	47,23	58,99
	$x_3=0,7806$	$x_3=0,8988$	$x_3=1,000$	
273,2	36,32	34,59	18,00	
283,2	40,08	39,07	21,76	
293,2	44,23	44,07	31,57	
303,2	49,52	49,74	36,72	
313,2	58,04	58,60	36,72	
323,2	67,88	69,13	43,86	



Tablica 3. Topljivost daidzeina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3)

<b>T/K</b>	<b>10<sup>6</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>6</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0	<i>x<sub>3</sub></i> =0,0716	<i>x<sub>3</sub></i> =0,1707
288,2	0,0564	0,2346	0,1934
293,2	0,0608	0,2416	0,3154
298,2	0,0958	0,2724	0,4509
303,2	0,1695	0,4768	0,5359
308,2	0,2132	0,8150	0,6220
313,2	0,2467	0,9847	0,9383
318,2	0,2800	1,1695	1,3444
323,2	0,3076	1,5999	1,5578
328,2	0,3659	1,7784	1,7281
<b>T/K</b>	<b>10<sup>4</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>4</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>4</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0,3166	<i>x<sub>3</sub></i> =0,5527	<i>x<sub>3</sub></i> =1
288,2	0,4052	1,2427	2,3948
293,2	0,4318	1,4243	2,7015
298,2	0,5348	1,6393	2,8781
303,2	0,5834	1,9179	3,2375
308,2	0,6319	2,0966	3,5968
313,2	0,7384	2,4447	4,1926
318,2	0,9165	2,7293	4,9110
323,2	1,0079	3,0196	5,5768
328,2	1,2893	3,7852	6,1987

Tablica 4. Topljivost krizina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3)

<b>T/K</b>	<b>10<sup>4</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>3</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>3</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0	<i>x<sub>3</sub></i> =0,2	<i>x<sub>3</sub></i> =0,4
293,15	0,126	0,081	1,321
298,15	0,186	0,130	1,552
303,15	0,238	0,185	1,683
308,15	0,353	0,297	2,068
313,15	0,461	0,474	2,648
318,15	0,650	0,691	3,082
323,15	1,002	1,043	3,655
<b>T/K</b>	<b>10<sup>3</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>2</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>2</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0,6	<i>x<sub>3</sub></i> =0,8	<i>x<sub>3</sub></i> =1,0
293,15	3,547	0,569	0,689
298,15	4,075	0,623	0,749
303,15	4,654	0,728	0,780
308,15	5,276	0,783	0,928
313,15	6,567	0,943	1,076
318,15	8,317	1,052	1,213
323,15	9,466	1,266	1,372

Tablica 5. Topljivost kvercetina (2) u smjesi vode (1) i metanola (3)

<b>T/K</b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0	<i>x<sub>3</sub></i> =0,1031	<i>x<sub>3</sub></i> =0,2042	<i>x<sub>3</sub></i> =0,3054
292,8	5,04	7,34	10,65	18,76
298,6	5,51	9,21	14,76	22,44
303,2	5,85	9,65	15,46	23,78
308,6	6,18	10,04	16,10	25,85
314,1	6,53	12,42	21,19	32,23
318,8	6,70	13,67	23,15	33,04
322,2	6,91	14,34	25,87	35,61
325,6	7,13	15,41	27,13	37,19
331,2	7,38	18,23	30,61	44,63
333,8	7,53	19,16	31,84	46,13
<b>T/K</b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0,4039	<i>x<sub>3</sub></i> =0,5024	<i>x<sub>3</sub></i> =0,6010	<i>x<sub>3</sub></i> =0,7022
292,8	28,12	33,53	43,24	52,18
298,6	34,79	39,68	49,39	60,28
303,2	37,56	44,42	53,40	64,83
308,6	40,61	47,31	57,83	68,71
314,1	48,37	55,95	67,58	80,77
318,8	48,74	56,43	73,65	85,30
322,2	49,03	57,82	79,25	90,51
325,6	53,36	61,51	80,48	93,16
331,2	62,12	70,52	85,05	102,71
333,8	64,38	71,93	87,15	108,34
<b>T/K</b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>5</sup>x<sub>2</sub></b>	
	<i>x<sub>3</sub></i> =0,8080	<i>x<sub>3</sub></i> =0,9330	<i>x<sub>3</sub></i> =1	
292,8	62,25	75,76	84,50	
298,6	71,22	82,62	91,90	
303,2	76,27	88,15	95,70	
308,6	80,72	93,38	103,62	
314,1	89,92	102,71	112,80	
318,8	100,72	113,51	126,87	
322,2	111,45	127,93	132,58	
325,6	114,74	132,84	142,07	
331,2	120,85	142,20	158,93	
333,8	129,06	150,30	162,84	

Tablica 6. Topljivost luteolina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3)

<b><i>T/K</i></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>	<b><math>10^5x_2</math></b>
	$x_3=0$	$x_3=0,10$	$x_3=0,20$	$x_3=0,30$
273,2	0,0206	0,314	2,19	10,27
283,2	0,0272	0,344	3,31	17,47
293,2	0,0349	0,375	5,51	21,79
303,2	0,0468	0,655	9,02	37,03
313,2	0,0730	1,067	12,14	49,97
323,2	0,0948	1,618	16,36	71,27
	$x_3=0,40$	$x_3=0,50$	$x_3=0,60$	$x_3=0,70$
273,2	31,75	66,24	132,95	213,00
283,2	43,04	89,33	160,78	253,68
293,2	57,24	117,45	191,36	290,62
303,2	79,28	144,89	228,47	319,87
313,2	102,24	171,57	256,55	360,74
323,2	138,14	204,25	297,33	407,01
	$x_3=0,80$	$x_3=0,90$	$x_3=1,00$	
273,2	306,77	286,13	75,54	
283,2	333,36	302,02	117,41	
293,2	382,81	365,08	173,85	
303,2	418,25	402,10	204,67	
313,2	467,78	457,46	270,77	
323,2	513,35	503,28	318,34	

Tablica 7. Topljivost naringenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3)

<b>T/K</b>	<b>10<sup>6</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>4</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>3</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0	<i>x<sub>3</sub></i> =0,2	<i>x<sub>3</sub></i> =0,4
283,15	0,397	0,995	1,577
288,15	0,463	1,403	1,693
293,15	0,662	1,887	2,142
298,15	0,927	2,316	2,556
303,15	1,125	2,660	3,072
308,15	1,876	3,377	3,255
313,15	2,542	4,590	3,665
318,15	3,508	6,039	4,241
323,15	4,038	7,401	5,07
<b>T/K</b>	<b>10<sup>2</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>2</sup>x<sub>2</sub></b>	<b>10<sup>2</sup>x<sub>2</sub></b>
	<i>x<sub>3</sub></i> =0,6	<i>x<sub>3</sub></i> =0,8	<i>x<sub>3</sub></i> =1,0
283,15	0,451	0,650	0,863
288,15	0,470	0,720	0,881
293,15	0,512	0,791	0,920
298,15	0,608	0,884	1,018
303,15	0,681	0,966	1,140
308,15	0,757	1,028	1,231
313,15	0,855	1,172	1,366
318,15	0,922	1,238	1,471
323,15	1,062	1,316	1,584

Parametri modela koeficijena aktivnosti mogu se odrediti preko funkcija cilja (engl. *objective function*, *OF*), tražeći njezin minimum. Funkcija cilja može se izraziti preko funkcije odstupanja modelnih i eksperimentalnih temperatura za zadanu topljivost tvari:

$$OF = \left( \sum_{i=1}^{nd} \frac{T_{\text{mod},i} - T_{\text{eksp},i}}{T_{\text{eksp},i}} \right)^2 \quad (30)$$

ili preko funkcije odstupanja modelnih i eksperimentalnih topljivosti za zadanu temperaturu:

$$OF = \left( \sum_{i=1}^{nd} \frac{x_{\text{mod},i} - x_{\text{eksp},i}}{x_{\text{eksp},i}} \right)^2. \quad (31)$$

Vrijednosti eksperimentalnih temperatura i topljivosti,  $T_{\text{eksp},i}$  i  $x_{\text{eksp},i}$ , preuzete su iz radova [2], [10], [11], [12], [13], [14], a modelne vrijednosti,  $T_{\text{mod},i}$  i  $x_{\text{mod},i}$ , određuju se prema izrazima:

$$T_{\text{mod},i} = \frac{1}{\frac{1}{T_{\text{talj}}} - \frac{R}{\Delta h_{\text{talj}}} (\ln x_{1,\text{eksp},i} + \ln \gamma_1)} \quad (32)$$

$$x_{1\text{mod},i} = \exp \left[ \frac{\Delta h_{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{talj}}} - \frac{1}{T_{\text{eksp},i}} \right) - \ln \gamma_1 \right] \quad (33)$$

U programskom sustavu *Mathematica* pomoću naredbe FindMinimum pronalaze se optimalni parametri Wilsonova modela i modela NRTL.

Prvo je potrebno odrediti parametre u dvokomponentnim sustavima voda (1) – flavonoid (2) i flavonoid (2) – alkohol (3) koji se onda prenose u trokomponentni sustav voda (1) – flavonoid (2) – alkohol (3).

Kao što je navedeno ranije, određivanje optimalnih parametara može se provesti ili preko funkcije odstupanja od temperature ili preko funkcije odstupanja od sastava. Međutim, određivanjem parametara preko funkcije odstupanja od sastava dobiveni su besmisleni rezultati za sustave voda (1) – daidzein (2) i krizin (2) – etanol (3). Stoga je za određivanje optimalnih parametara modela koeficijenta aktivnosti za sve sustave primijenjena funkcija cilja preko funkcije odstupanja od temperature.

Parametri modela bili su određivani na dva načina. U prvom slučaju parametri su promatrani kao ovisni o temperaturi, a u drugom kao temperaturno neovisni.

Ovisnost interakcijskih parametara o temperaturi za Wilsonov model može se opisati izrazom:

$$\lambda_{ij} = m_{ij} + n_{ij}T, \quad (34)$$

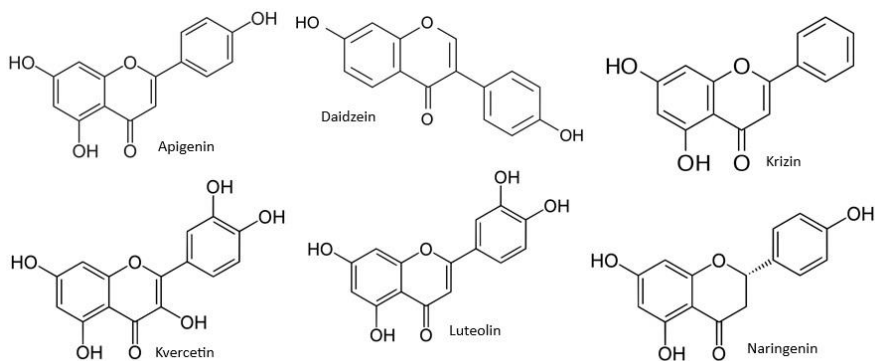
a za model NRTL izrazom:

$$\Delta g_{ij} = m_{ij} + n_{ij}T \quad (35)$$

$m_{ij}$  i  $n_{ij}$  su parametri međudjelovanja dobiveni na osnovi eksperimentalnih podataka.

### 3.1. Procjenjivanje vrijednosti molarnih volumena flavonoida pomoću Jobackove metode

Na slici 1 prikazane su strukturne formule odabranih flavonoida. Za svaki flavonoid određena je učestalost pojedine skupine u molekuli te su one unesene u online kalkulator [4] gdje su procijenjene gustoće flavonoida.



Slika 1. Strukturne formule apigenina, daidzeina, krizina, kvercetina, luteolina i naringenina

Kako bi se izračunale vrijednosti molarnih volumena flavonoida, u izraz za molarni volumen unesu se procijenjene vrijednosti gustoća:

$$v = \frac{\rho}{M} \quad (36)$$

U tablici 8. dane su učestalosti pojedinih skupina u molekuli pojedinih flavonoida, iznosi gustoće dobivene kalkulatorom, vrijednosti molekulskih masa flavonoida [5] i vrijednosti molarnih volumena dobivenih uvrštavanjem gustoće i molarne mase u izraz (36).

Tablica 8. Učestalost pojedinih skupina u molekulama pojedinih flavonoida, gustoća, molarna masa i molarni volumen

	apigenin	daidzein	krizin	kvercetin	luteolin	naringenin
-OH (alkohol)				1		
-OH (fenol)	3	2	2	4	4	3
-O-	1	1	1	1	1	1
>C=O	1	1	1	1	1	1
=CH-	7	8	8	5	6	6
=C<	7	6	6	9	8	6
>CH-						1
-CH <sub>2</sub> -						1
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	1,648	1,554	1,554	1,568	1,705	1,689
$M$ , g/mol	270,237	254,238	254,238	302,236	286,236	272,253
$v$ , cm <sup>3</sup> /mol	163,98	163,60	163,60	192,75	167,88	161,19

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Optimiranje parametara modela za dvokomponentne sustave i temperaturno ovisne parametre

U tablicama 9. i 10. dane su vrijednosti parametara Wilsonova modela i modela NRTL te funkcije cilja dobivene programom za svaki sustav. Model to bolje opisuje sustav što su vrijednosti funkcije cilja niže jer to znači da su odstupanja računskih podataka od eksperimenata manja.

Tablica 9. Vrijednosti interakcijskih parametara Wilsonova modela i funkcije cilja (odstupanja modelnih i eksperimentalnih temperatura) za sustave voda (1) – flavonoid (2) i flavonoid (2) – alkohol (3). Alkohol je etanol, osim u sustavu s kvercetinom, gdje se radi o metanolu.

VODA (1) – FLAVONOID (2)					
<b>spoj</b>	<b><i>m</i><sub>12</sub></b>	<b><i>n</i><sub>12</sub></b>	<b><i>m</i><sub>21</sub></b>	<b><i>n</i><sub>21</sub></b>	<b><i>OF</i></b>
Apigenin	-690,5	5,3	-7655,2	9,0	$1,10 \times 10^{-4}$
Daidzein	-2536,6	13,3	7511,0	61,3	$3,21 \times 10^{-8}$
Krizin	-5687,1	21,0	46129,8	-81,7	$4,49 \times 10^{-10}$
Kvercetin	-6735,4	37,7	-23415,6	77,0	$5,57 \times 10^{-10}$
Luteolin	-4274,2	21,5	-3339,3	64,1	$1,66 \times 10^{-11}$
Naringenin	-5684,5	21,8	32793,5	-19,7	$4,35 \times 10^{-7}$
FLAVONOID (2) – ALKOHOL (3)					
<b>spoj</b>	<b><i>m</i><sub>32</sub></b>	<b><i>n</i><sub>32</sub></b>	<b><i>m</i><sub>23</sub></b>	<b><i>n</i><sub>23</sub></b>	<b><i>OF</i></b>
Apigenin	-6740,5	36,4	-32913,7	79,2	$5,50 \times 10^{-7}$
Daidzein	-5074,0	9,4	11327,8	12,9	$4,77 \times 10^{-6}$
Krizin	-111028,0	400,4	-15542,5	15,7	$1,16 \times 10^{-5}$
Kvercetin	-5451,7	15,5	3417,4	12,4	$2,82 \times 10^{-6}$
Luteolin	62,1	68,7	-23790,9	40,3	$8,37 \times 10^{-5}$
Naringenin	-162658,0	599,1	-25278,3	48,7	$3,90 \times 10^{-6}$

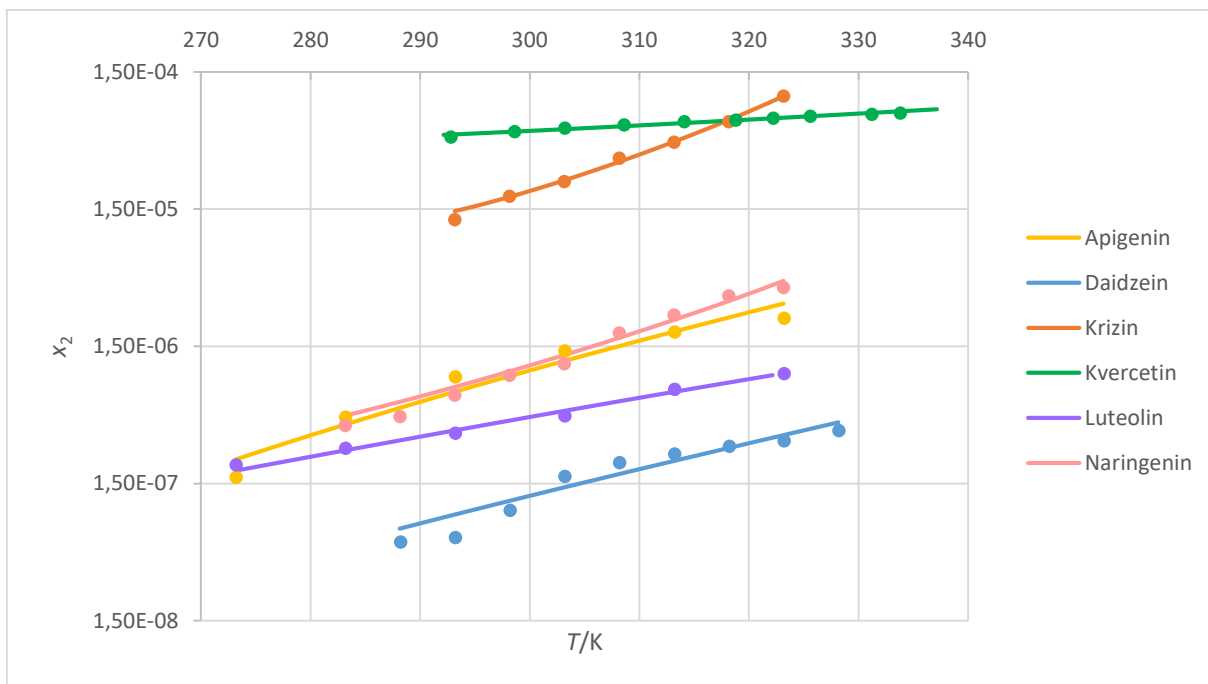
Tablica 10. Vrijednosti interakcijskih parametara modela NRTL i funkcije cilja (odstupanja modelnih i eksperimentalnih temperatura) za sustave voda (1) – flavonoid (2) i flavonoid (2) – alkohol (3). Alkohol je etanol, osim u sustavu s kvercetinom, gdje se radi o metanolu.

VODA (1) – FLAVONOID (2)						
<b>spoj</b>	<b><i>m</i><sub>12</sub></b>	<b><i>n</i><sub>12</sub></b>	<b><i>m</i><sub>21</sub></b>	<b><i>n</i><sub>21</sub></b>	<b><i>α</i><sub>12</sub></b>	<b><i>OF</i></b>
Apigenin	-12197,6	60,0387	-0,30592	21,4045	0,3	5,62952×10 <sup>-4</sup>
Daidzein	26677,9	-19,5871	411572	-1227,53	0,3	8,73863×10 <sup>-5</sup>
Krizin	32759,8	-85,9241	177912	-526,88	0,3	1,13836×10 <sup>-5</sup>
Kvercetin	-33903,9	116,362	11,2885	18,2776	0,3	6,73242×10 <sup>-6</sup>
Luteolin	-4955,16	21,2126	-23015,4	82,2985	0,3	2,44019×10 <sup>-5</sup>
Naringenin	-34633,4	198,963	15836,6	67,6723	0,3	1,2707×10 <sup>-4</sup>
FLAVONOID (2) – ALKOHOL (3)						
<b>spoj</b>	<b><i>m</i><sub>23</sub></b>	<b><i>n</i><sub>23</sub></b>	<b><i>m</i><sub>32</sub></b>	<b><i>n</i><sub>32</sub></b>	<b><i>α</i><sub>32</sub></b>	<b><i>OF</i></b>
Apigenin	-22717,3	110,489	-3318,89	-11,9343	0,3	7,2662×10 <sup>-6</sup>
Daidzein	84368,3	750,012	-259767	-1510,43	0,3	2,76752×10 <sup>-2</sup>
Krizin	216351	-606,835	-141527	161,92	0,3	3,71063×10 <sup>-5</sup>
Kvercetin	111212	727,291	-462189	-1056,82	0,3	3,28831×10 <sup>-2</sup>
Luteolin	-29841,1	76,4047	-209365	851,492	0,3	1,57054×10 <sup>-5</sup>
Naringenin	12738,1	11,9936	-8591,1	2,04289	0,3	9,76179×10 <sup>-6</sup>

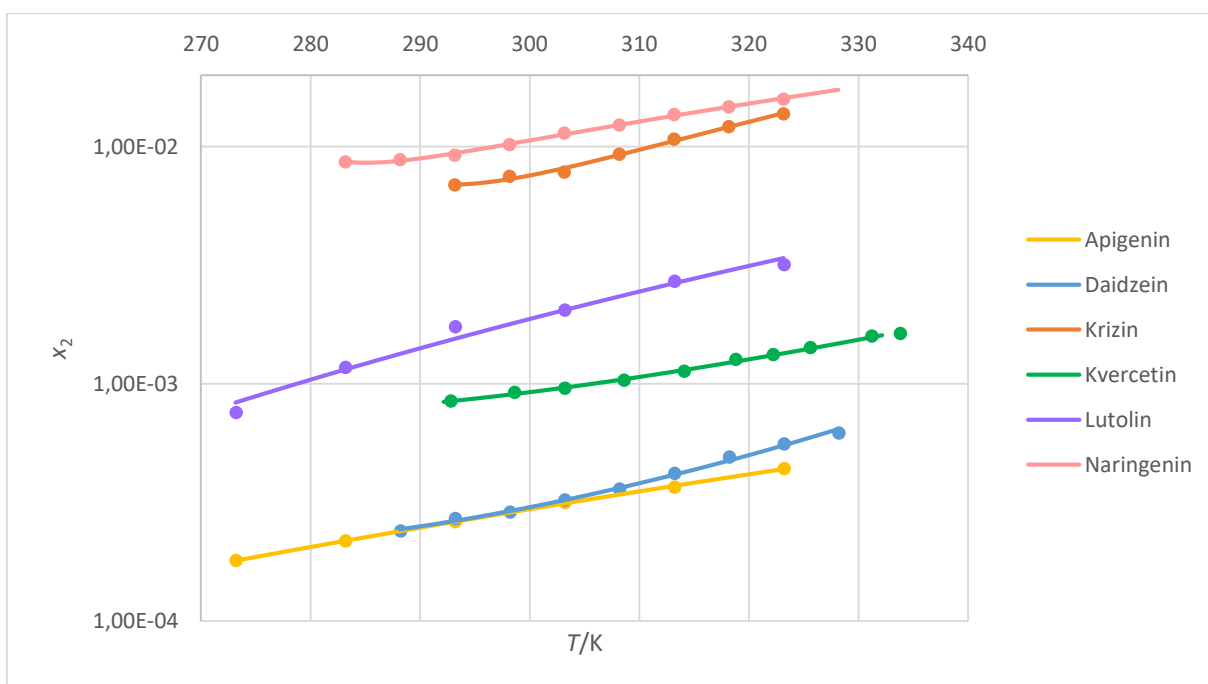
#### 4.2. Dijagrami topljivosti

Na slikama 2.-5. prikazano je slaganje eksperimentalnih podataka o topljivosti flavonoida u čistoj vodi ili čistom alkoholu (označeno točkama) i topljivosti dobivenih modelima. Vidljivo je dobro slaganje eksperimentalnih podataka i modela za dvokomponentne sustave.

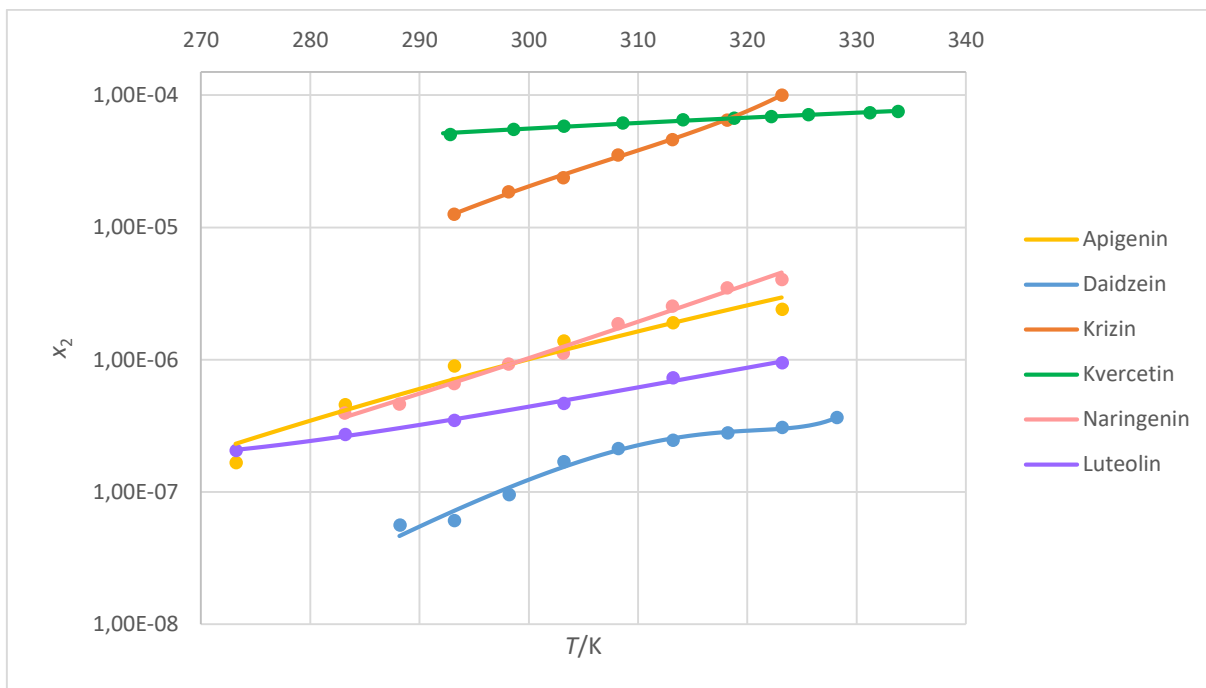




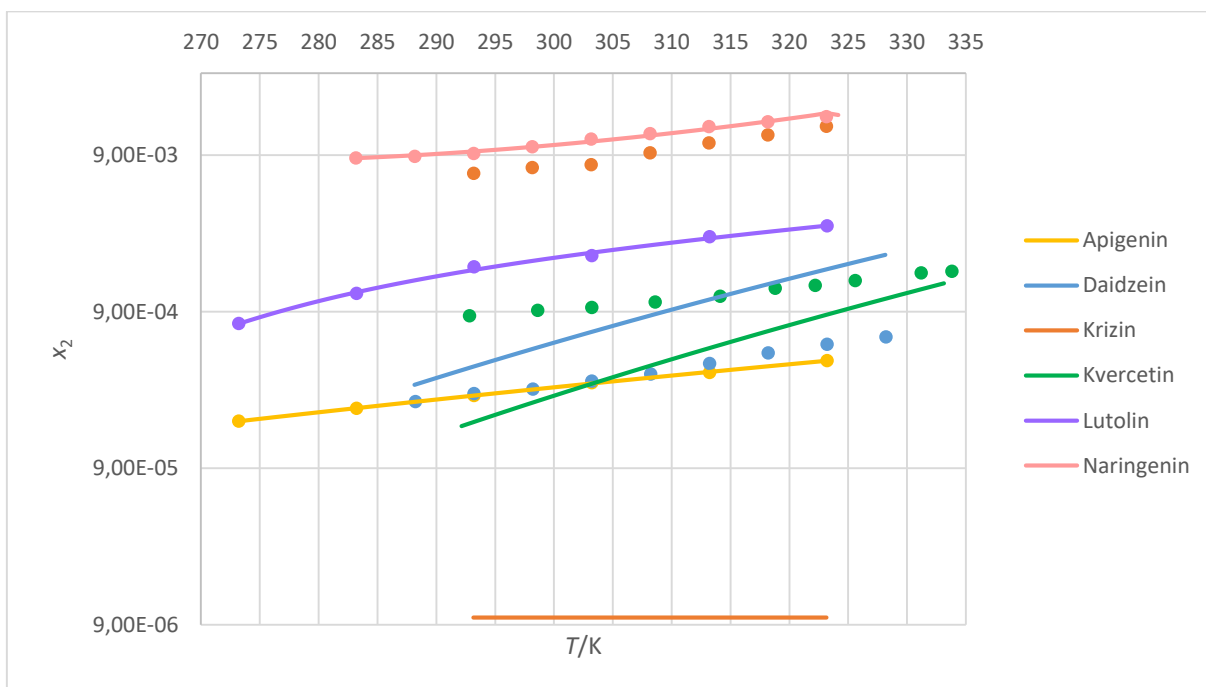
Slika 2. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) flavonoida u vodi s topljivostima dobivenim Wilsonovim modelom (krivulje)



Slika 3. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) flavonoida u alkoholu s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom (krivulje)



Slika 4. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) flavonoida u vodi s topljivostima dobivenima modelom NRTL (krivulje)

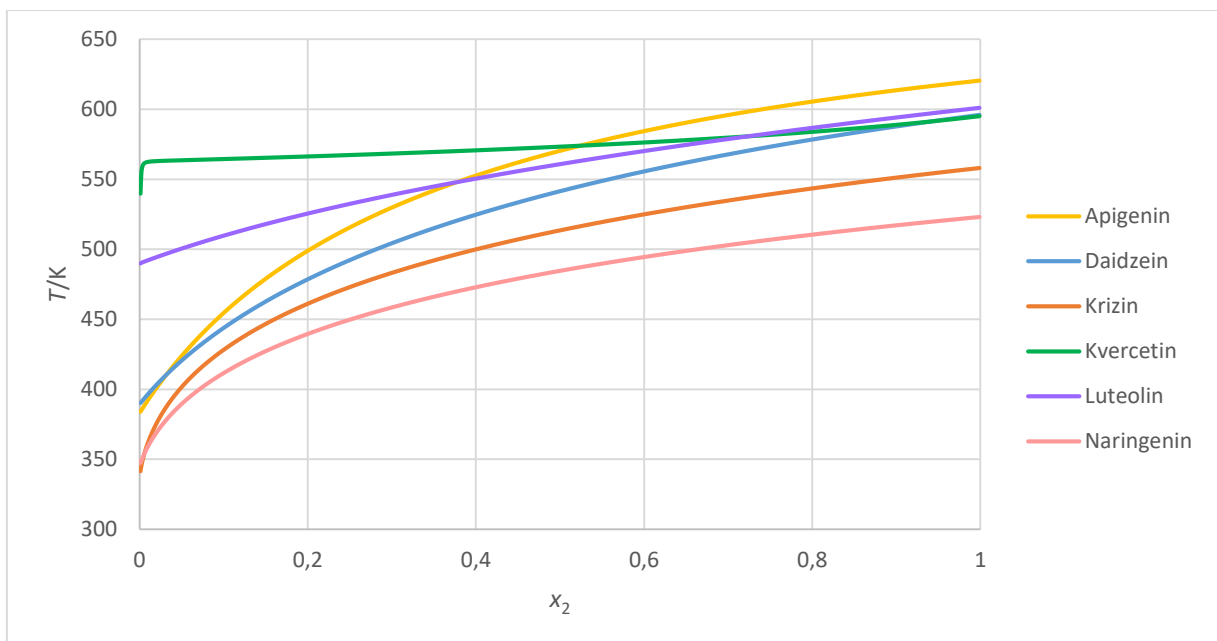


Slika 5. Slaganje eksperimentalnih vrijednosti topljivosti (točke) flavonoida u alkoholu s topljivostima dobivenima modelom NRTL (krivulje)

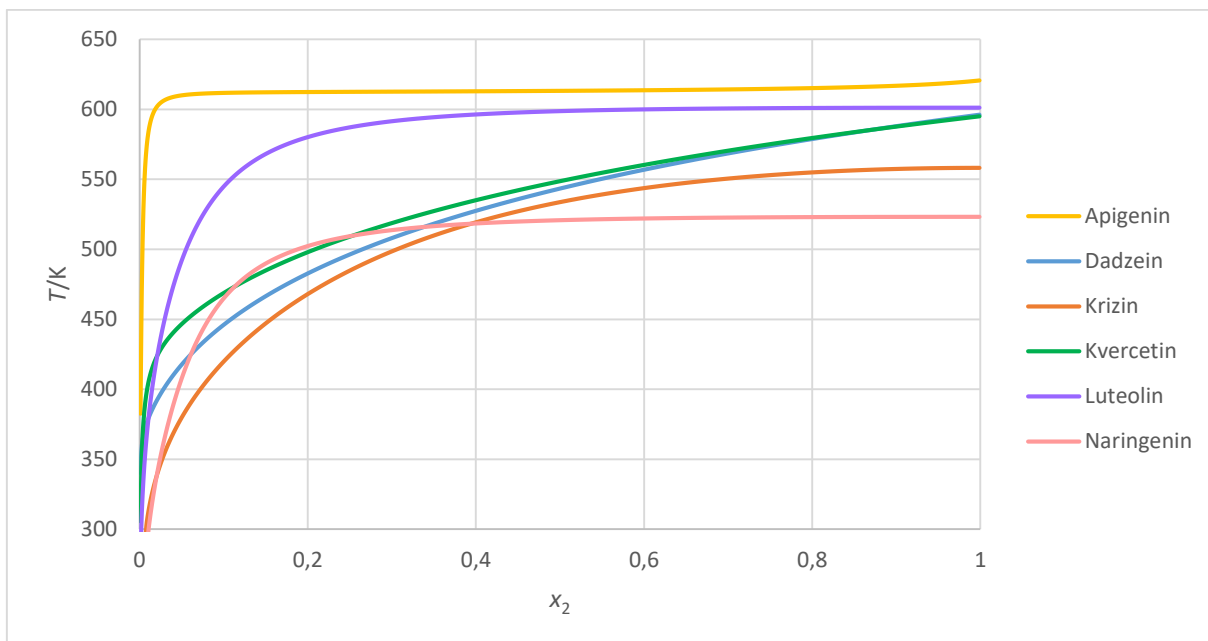
Slaganja dobivena Wilsonovim modelom puno su bolja u većini slučajeva od onih dobivenim modelom NRTL, što se vidi iz vrijednosti funkcije cilja koje su puno manje kod Wilsonova modela.

Također, za sustav krizin (2) – etanol (3) u slučaju modela NRTL iz dijagrama topljivosti uočeno je da je slaganje modela i eksperimentalnih podataka izrazito loše, usprkos tome što je vrijednost cilja funkcije mala. Pretpostavlja se da program nije mogao dovoljno precizno izračunati topljivosti jer su primjenom dobivenih parametra dobiveni izrazito mali brojevi.

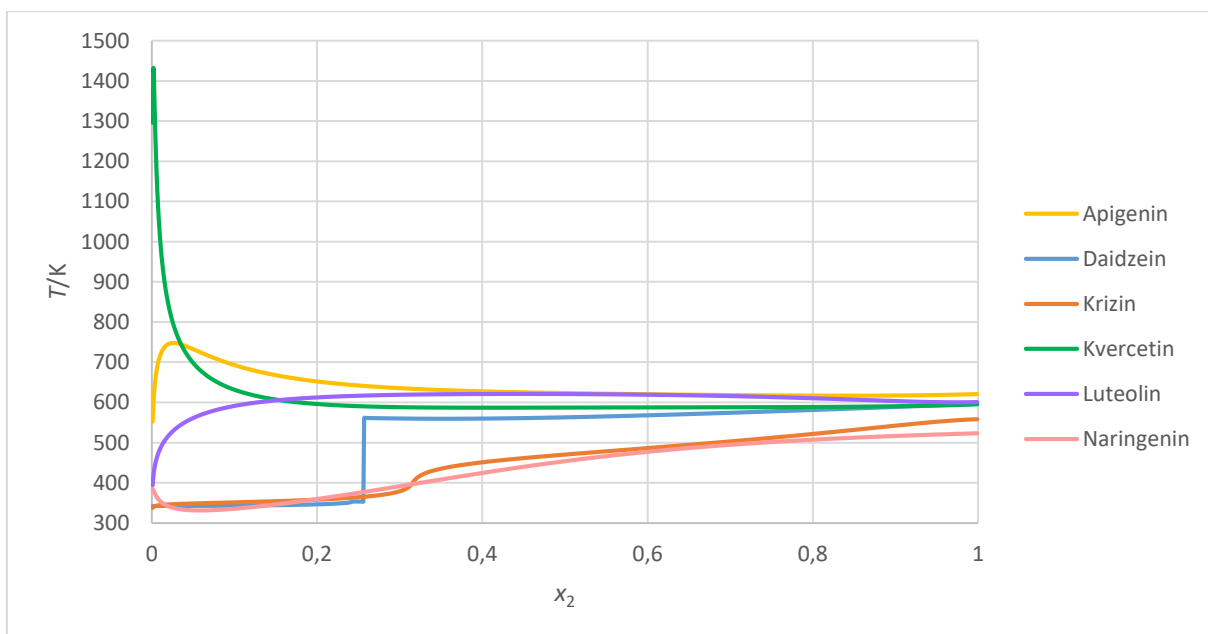
Na slikama 6.-9. prikazane su krivulje topljivosti flavonoida u čistoj vodi i u čistom alkoholu u cijelom području sastava, dobivene Wilsonovim modelom i modelom NRTL.



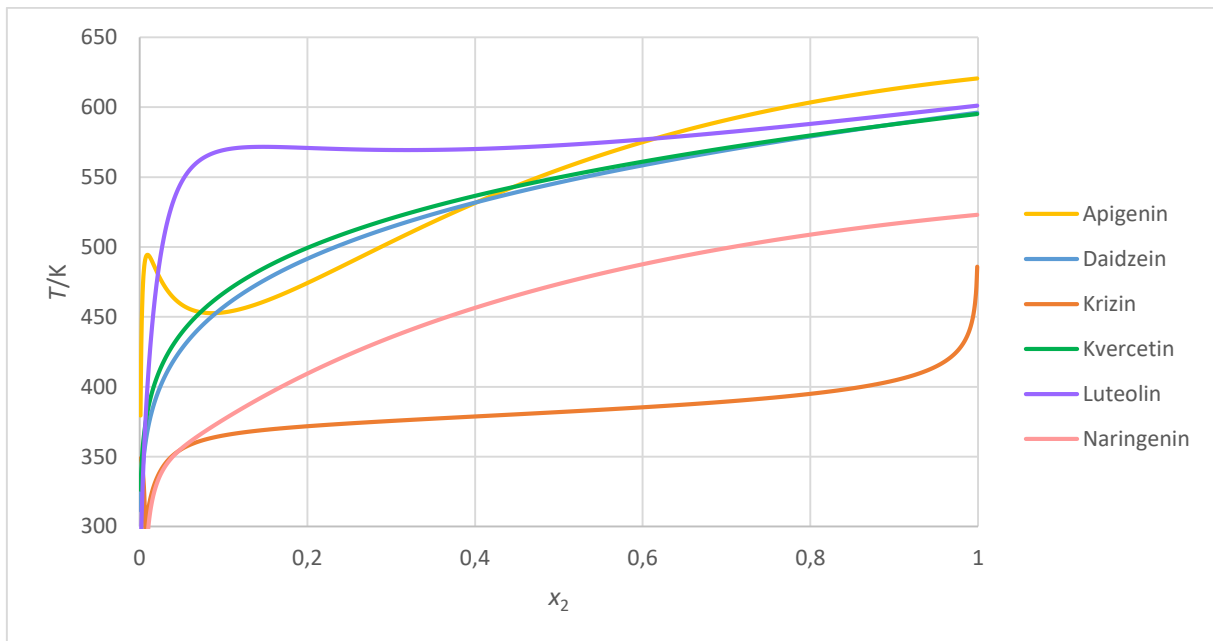
Slika 6. Krivulja topljivosti flavonoida u vodi u cijelom području sastava dobivena Wilsonovim modelom



Slika 7. Krivulja topljivosti flavonoida u alkoholu u cijelom području sastava dobivena Wilsonovim modelom



Slika 8. Krivulja topljivosti flavonoida u vodi u cijelom području sastava dobivena modelom NRTL



Slika 9. Krivulja topljivosti flavonoida u alkoholu u cijelom području sastava dobivena modelom NRTL

Wilsonov model fizički smisljeno opisuje topljivost u cijelom području sastava jer je krivulja blagog zaobljenog oblika bez maksimuma. Model NRTL ne opisuje smisljeno topljivost u cijelom području sastava. Iz tog razloga odustalo se od daljnje primjene modela NRTL za opisivanje topljivosti flavonoida u smjesama vode i alkohola

### 4.3. Opis topljivosti flavonoida u smjesama vode i alkohola Wilsonovim modelom

#### 4.3.1. Temperaturno ovisni parametri

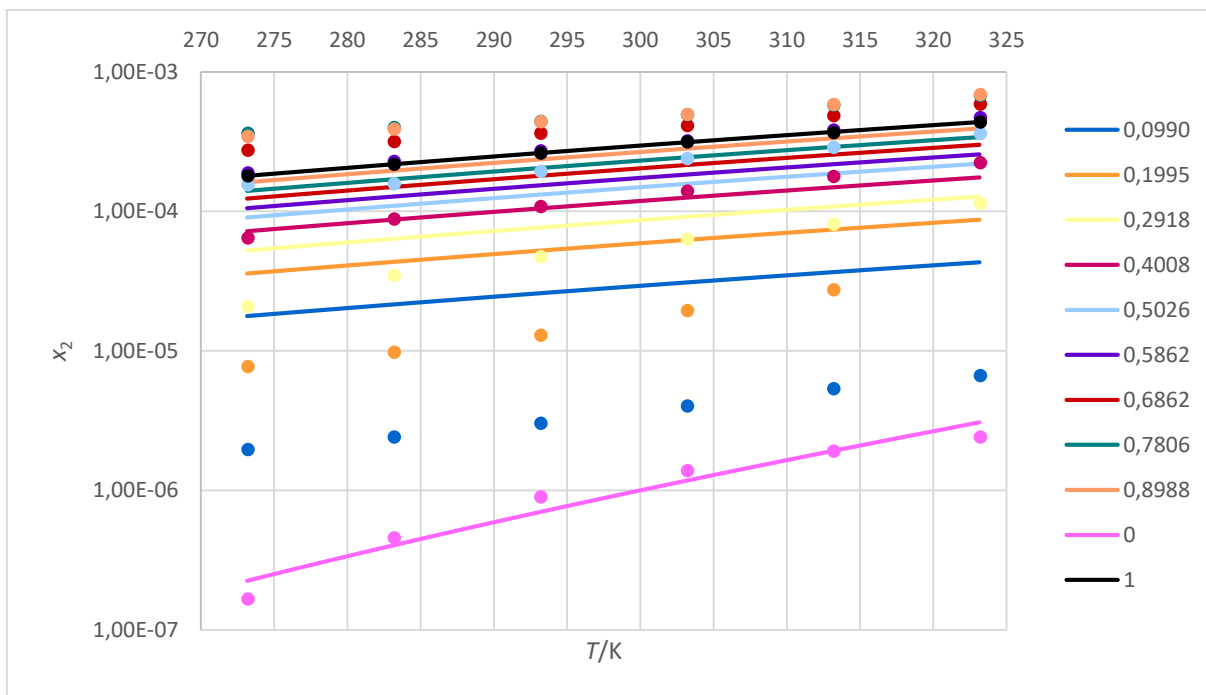
U tablici 11. prikazani su parametri Wilsonova modela za par voda (1) – alkohol (3) za sve sustave voda (1) – flavonoid (2) – alkohol (3). Parametri za parove voda (1) – flavonoid (2) i flavonoid (2) – alkohol (3) prikazani su u tablici 9.

Tablica 11. Temperaturno ovisni parametri Wilsonova modela za par voda (1) – alkohol (3) u istraženim trokomponentnim sustavima.

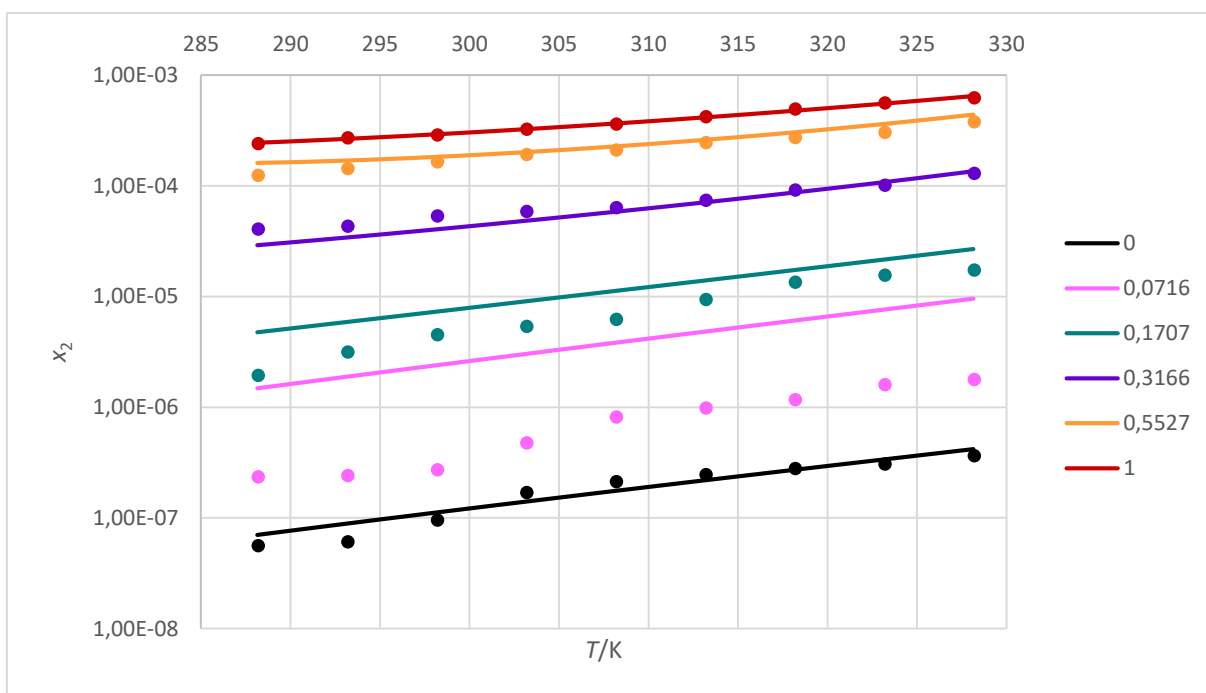
<b>spoj</b>	<b><i>m</i><sub>13</sub></b>	<b><i>n</i><sub>13</sub></b>	<b><i>m</i><sub>31</sub></b>	<b><i>n</i><sub>31</sub></b>	<b><i>OF</i></b>
Apigenin	-158749,00	91,16	1269540,00	518,62	0,108
Daidzein	120036,00	334,25	9752,06	-52,13	0,020
Krizin	206210,00	-1497,91	76218100,00	2858,24	0,095
Kvercetin	23395,80	-70,60	-19166,30	57,43	0,004
Luteolin	-43789,70	-199,05	-43874200,00	-145231,0000	0,271
Naringenin	-15216,70	-258,20	55611400,00	-200250,0000	0,367

Dobivene vrijednosti funkcije cilja znatno su veće kod određivanja interakcijskih parametara vode i alkohola u trokomponentnim sustavima nego kod interakcijskih parametara za parove voda (1) – flavonoid (2) i flavonoid (2) – alkohol (3) u dvokomponentnim sustavima.

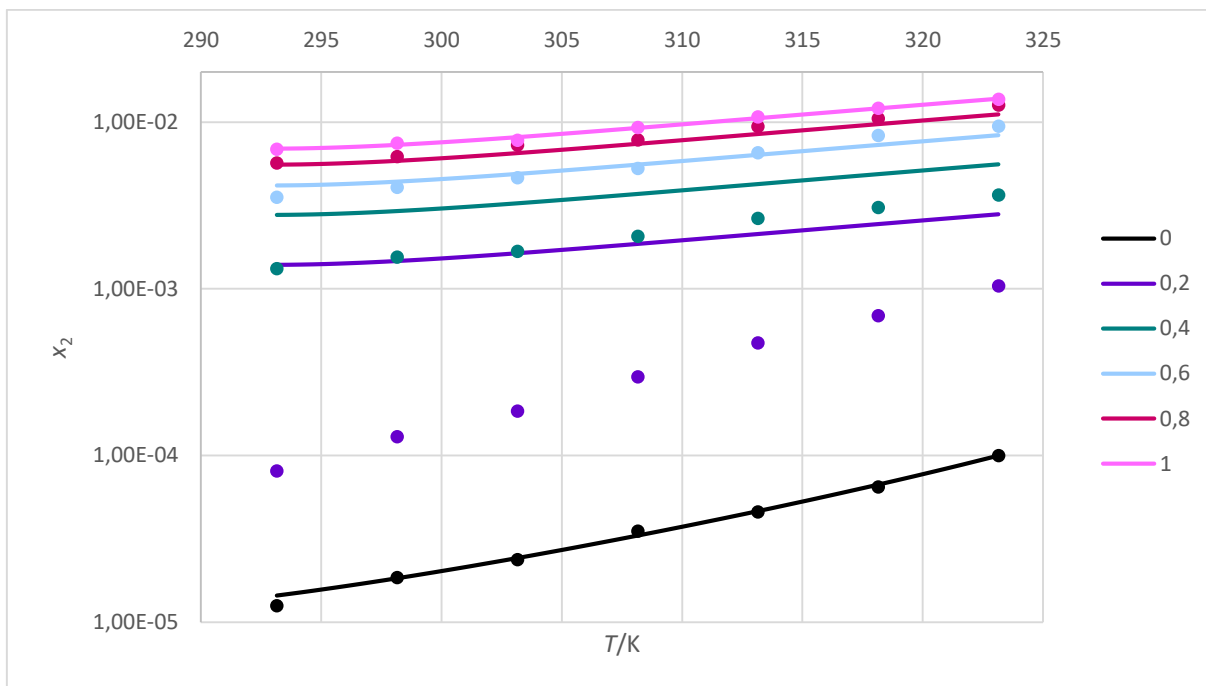
Na slikama 10.-15. prikazano je slaganje između eksperimentalnih topljivosti flavonoida u smjesama vode i etanola i onih dobivenih Wilsonovim modelom uz temperaturno ovisne parametre.



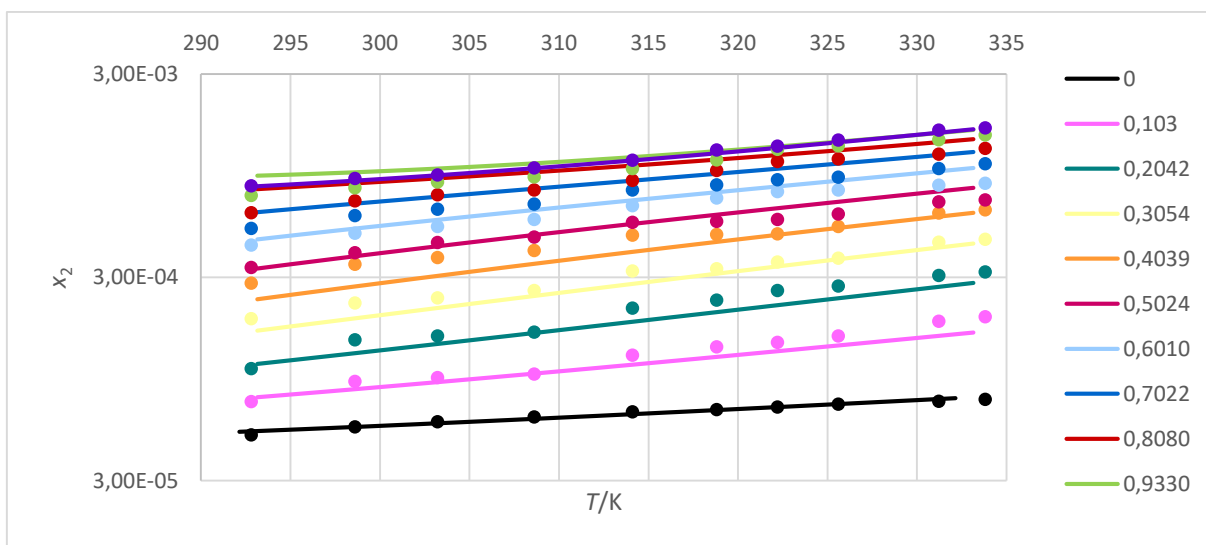
Slika 10. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) apigenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



Slika 11. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) daidzeina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala

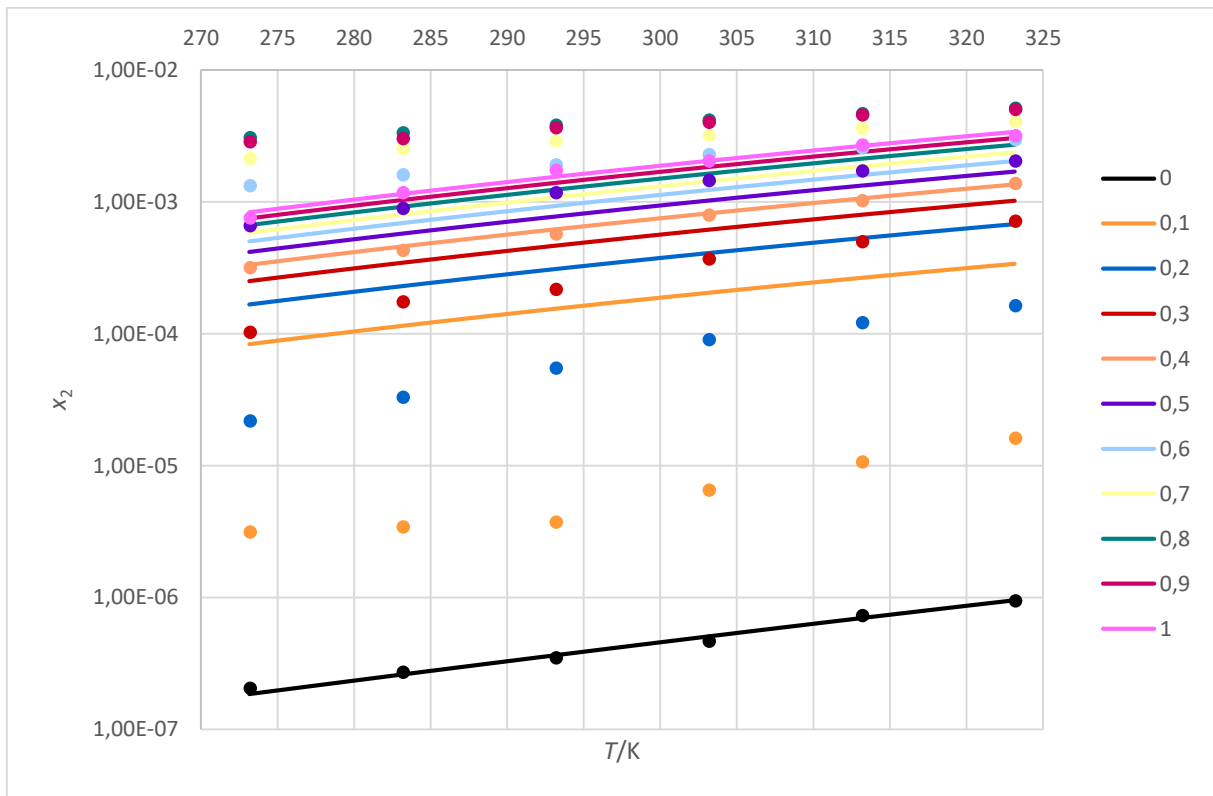


Slika 12. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) krizina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala

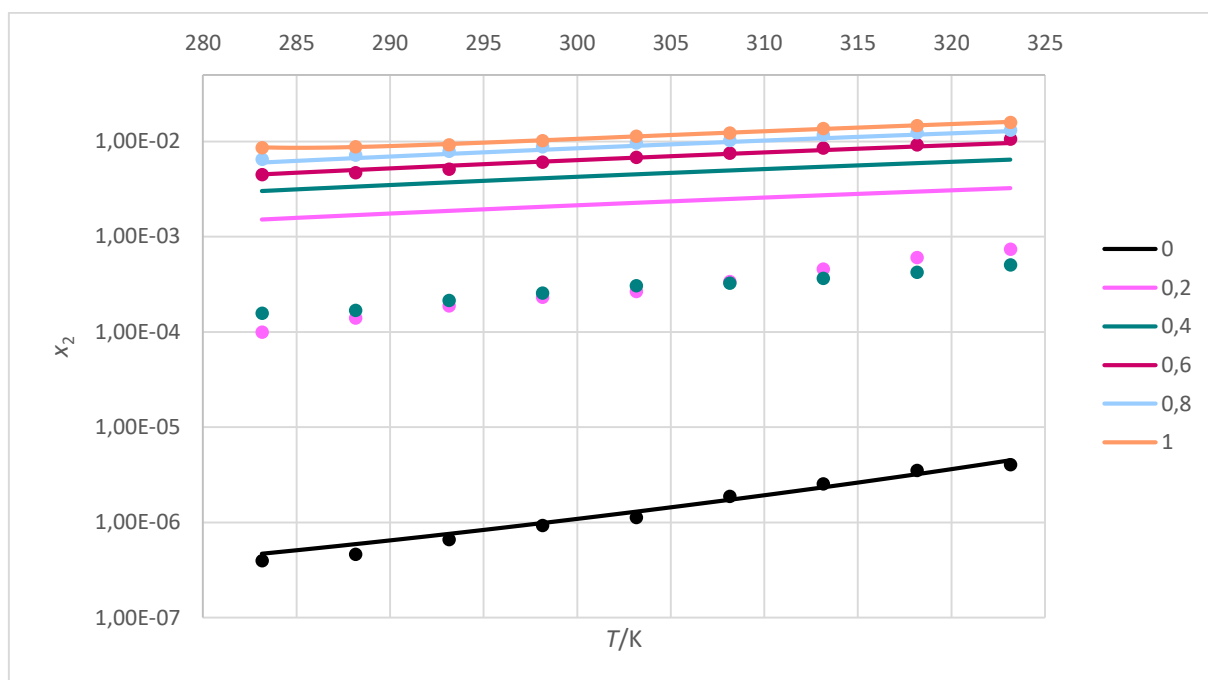


Slika 13. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) kvercetina (2) u smjesi vode (1) i metanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio metanola,  $x_3$ , u smjesi otapala





Slika 14. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) luteolina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenim Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



Slika 15. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) naringenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenim Wilsonovim modelom s temperaturno ovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala

Slaganja modela s eksperimentima nisu osobito dobra, pogotovo za luteolin, dok su za daidzein daleko najbolja.

#### 4.3.2. Temperaturno neovisni parametri

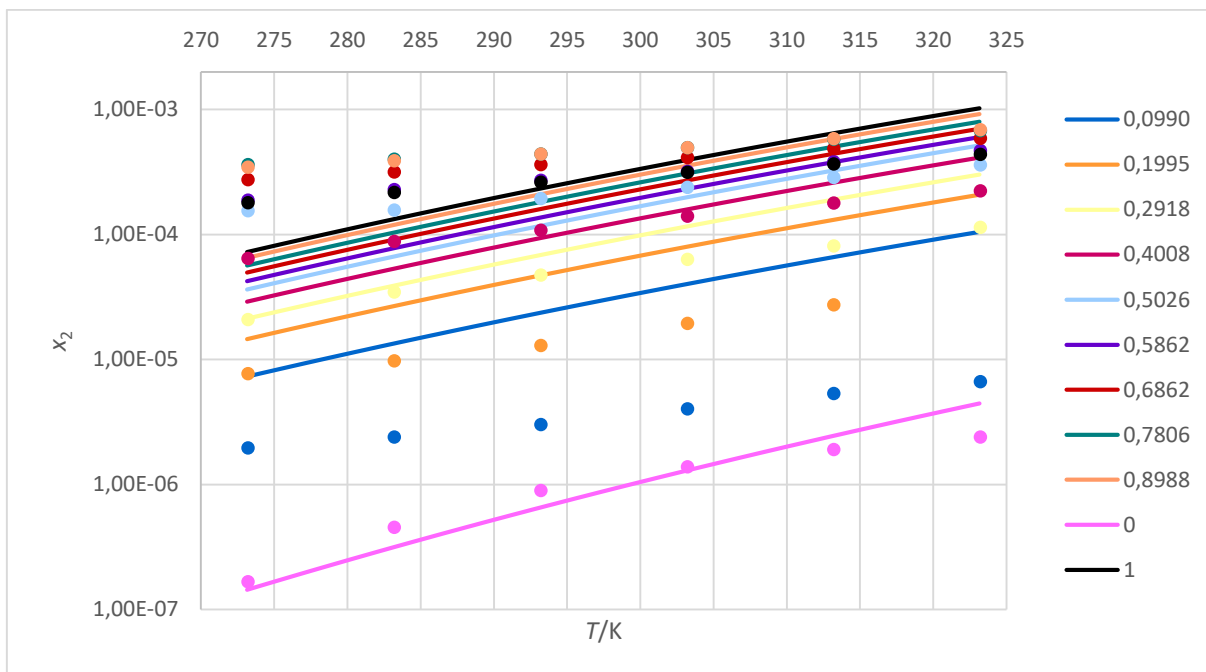
U ovom dijelu istraživanja htjelo se provjeriti bi li jednostavniji model bio robusniji od kompleksnijeg. Stoga je istražen Wilsonov model u obliku s temperaturno neovisnim parametrima. U tablici 12. prikazani su parametri takvoga Wilsonova modela za sve trokomponentne sustave voda (1) – flavonoid (2) – alkohol (3).

Tablica 12. Parametri Wilsonova modela s temperaturno neovisnim parametrima za sve trokomponentne sustave. Alkohol je etanol, osim u sustavu s kvercetinom, gdje se radi o metanolu.

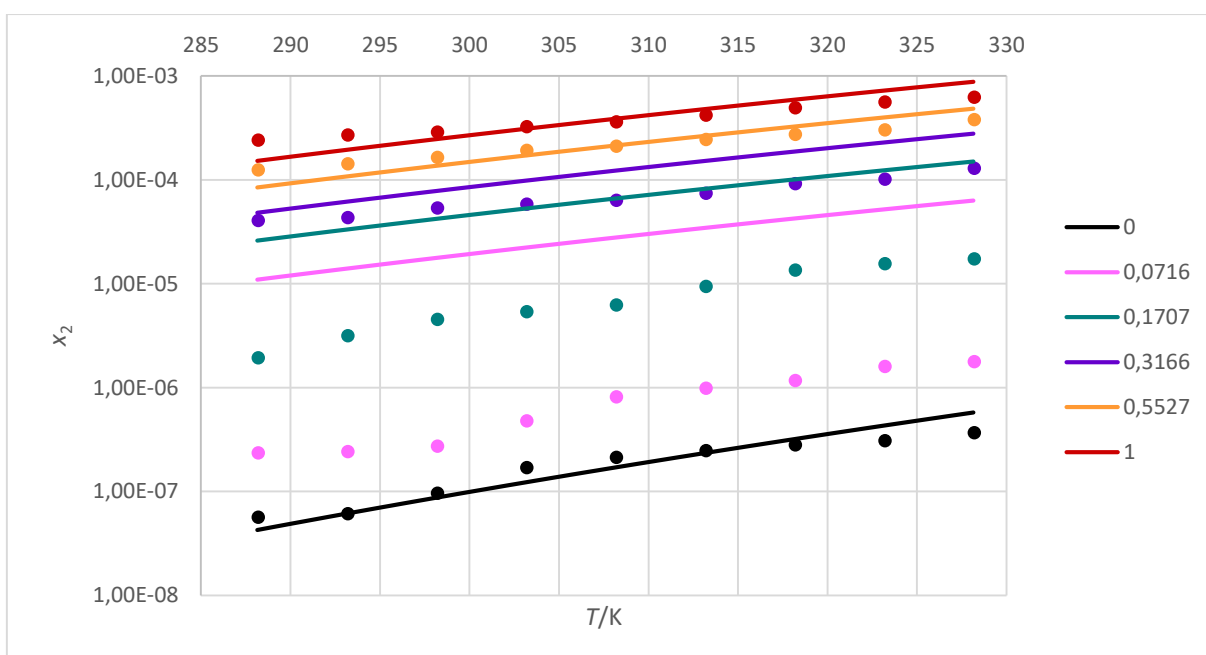
VODA (1) – FLAVONOID (2)			
<b>spoj</b>	$\lambda_{12}$	$\lambda_{21}$	<b>OF</b>
Apigenin	97480,855	688,826849	$1,78 \times 10^{-2}$
Daidzein	143187,91	13596,7386	$1,13 \times 10^{-3}$
Krizin	3781,5884	5834,07615	$3,18 \times 10^{-5}$
Kvercetin	102220,36	-3230,5767	$9,68 \times 10^{-3}$
Luteolin	110761,48	-5597,4023	$2,64 \times 10^{-3}$
Naringenin	99528,729	9351,55987	$1,64 \times 10^{-4}$
FLAVONOID (2) – ALKOHOL (3)			
<b>spoj</b>	$\lambda_{23}$	$\lambda_{32}$	<b>OF</b>
Apigenin	99224,986	-10766,756	$5,37 \times 10^{-3}$
Daidzein	105000,74	-3181,5962	$2,65 \times 10^{-3}$
Krizin	95202,195	-10864,014	$4,58 \times 10^{-4}$
Kvercetin	105558,03	-8675,1389	$3,86 \times 10^{-3}$
Luteolin	99328,514	-11817,18	$1,50 \times 10^{-3}$
Naringenin	98826,19	-10621,345	$2,85 \times 10^{-3}$
VODA (1) – ALKOHOL (3)			
<b>spoj</b>	$\lambda_{13}$	$\lambda_{31}$	<b>OF</b>
Apigenin	10000	10000	$1,50 \times 10^{-1}$
Daidzein	100	100	$5,48 \times 10^{-1}$
Krizin	-67895,1	$-5,26 \times 10^{20}$	$9,37 \times 10^{-2}$
Kvercetin	-69948,4	-588709	$4,66 \times 10^{-2}$
Luteolin	10000	10000	$3,16 \times 10^{-1}$
Naringenin	7633,61	20446	$5,85 \times 10^{-1}$

Vrijednosti cilja funkcije su dosta veće nego u slučaju kada su parametri bili ovisni o temperaturi. Također, vrijednosti interakcijskih parametara vode i alkohola za sustave s apigeninom, daidzeinom i luteolinom istog su iznosa kao i početna pretpostavka, što znači da proračun nije doveo do optimalnih vrijednosti parametara.

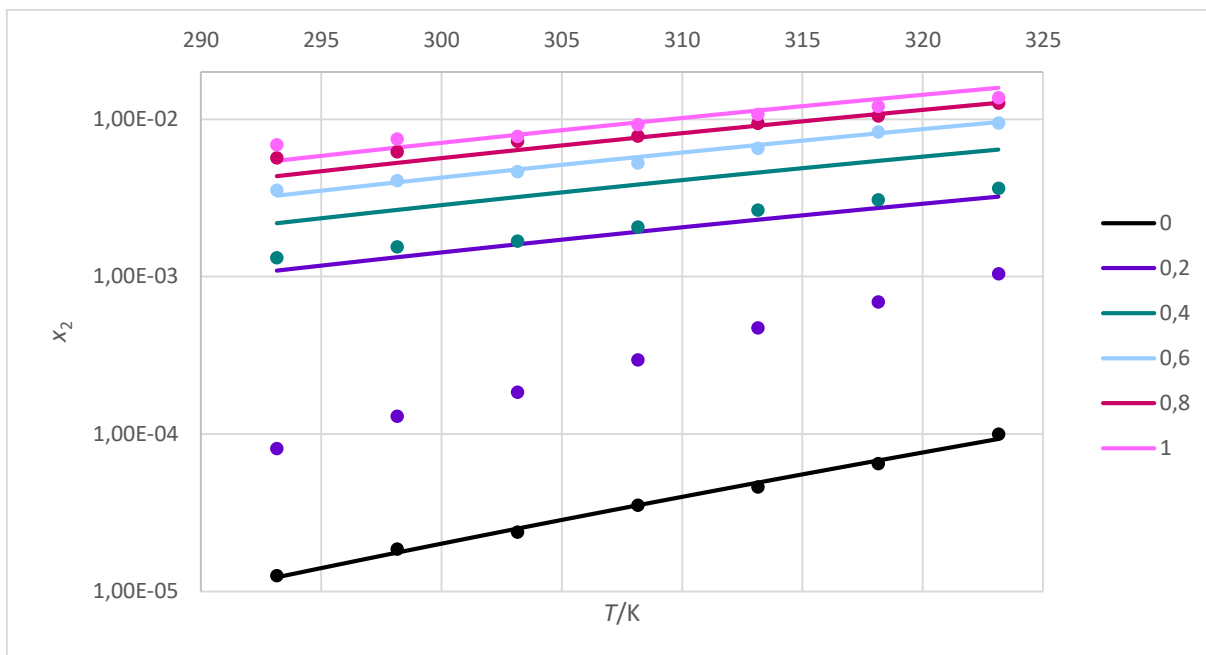
Na slikama 16.-21. prikazana su slaganja modela s eksperimentalnim podacima. Vidljivo je da su slaganja izrazito loša. Mogući daljnji koraci za poboljšanje termodinamičkog opis istraženih sustava navest će se u Zaključku.



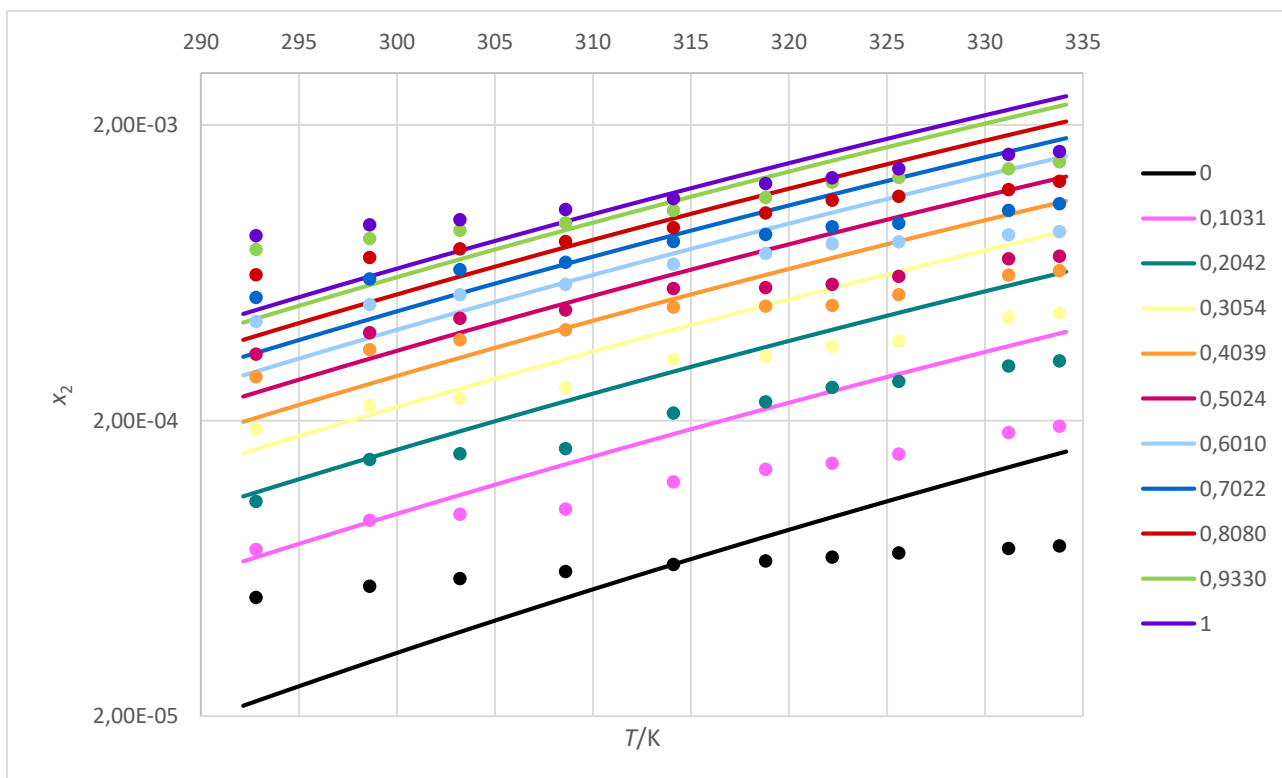
Slika 16. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) apigenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



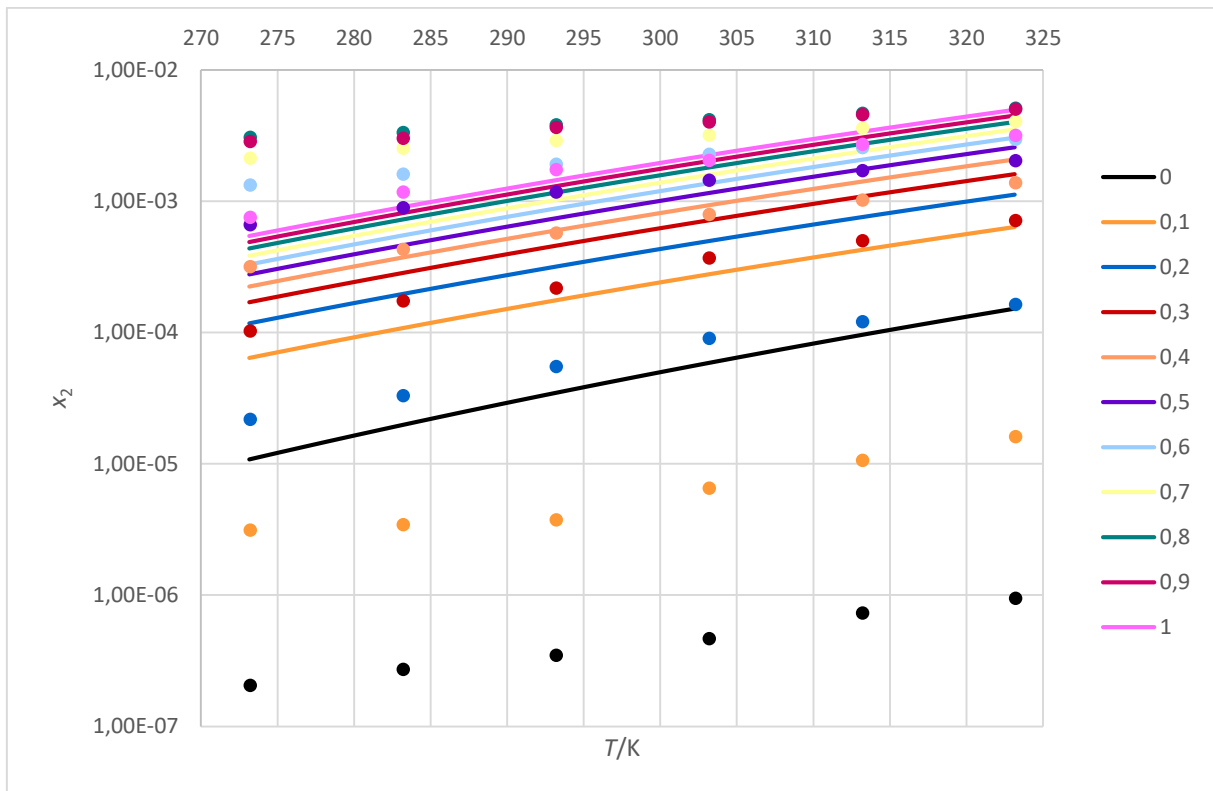
Slika 17. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) daidzeina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



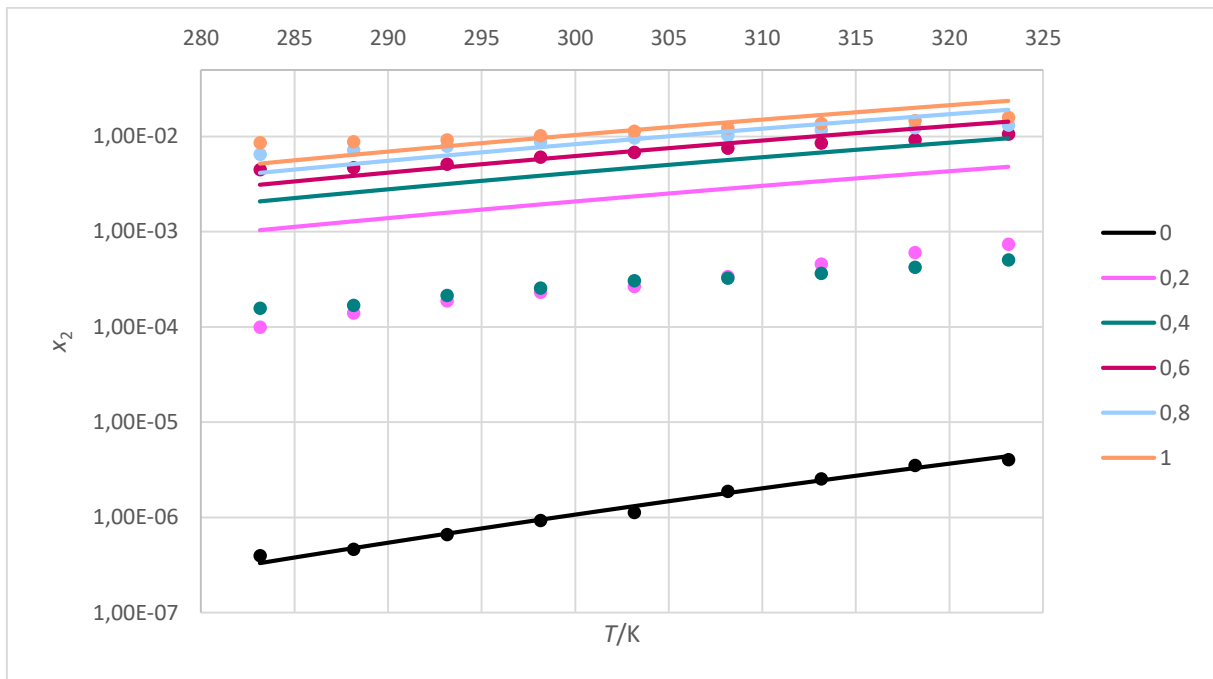
Slika 18. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) krizina(2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



Slika 19. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) kvercetina (2) u smjesi vode (1) i metanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio metanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



Slika 20. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) luteolina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala



Slika 21. Slaganje eksperimentalnih topljivosti (točke) naringenina (2) u smjesi vode (1) i etanola (3) s topljivostima dobivenima Wilsonovim modelom s temperaturno neovisnim parametrima (krivulje); svaka boja predstavlja udio etanola,  $x_3$ , u smjesi otapala

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražena je primjenjivost dvaju modela koeficijenta aktivnosti: Wilsonova i modela NRTL za opisivanje topljivosti flavonoida u smjesama vode i alkohola. Za testiranje modela odabrano je šest sustava iz literature.

Iako je slaganje eksperimentalnih i računskih ravnotežnih temperatura bilo zadovoljavajuće u većini sustava, primjena modela NRTL odbačena je jer se pokazalo kako on ne opisuje dobro topljivost flavonoida u vodi i u alkoholu u cijelom području sastava. To ne znači da model NRTL općenito ne zadovoljava. Treba ga testirati s drugim vrijednostima parametra neslučajnosti i s drugim oblicima temperaturne ovisnosti parametara.

Iz dijagrama topljivosti vidi se da je Wilsonov model za sve dvokomponentne sustave – otopine flavonoida u vodi i alkoholima – pokazao dobro slaganje s eksperimentalnim podacima. Također, model je uspio na zadovoljavajući način opisati topljivost u cijelom području sastava. U slučaju opisa trokomponentnog sustava slaganje modela s eksperimentom znatno je lošije. Najlošije je za sustav voda (1) – luteolin (2) – etanol (3), a najbolje za sustav voda (1) – daidzein (2) – etanol (3). Za poboljšanje rezultata, i kod Wilsonova modela moguće je testirati druge oblike temperaturne ovisnosti parametara.

Pristup s temperaturno neovisnim parametrima pokazao se lošim. U većini sustava nisu se mogli niti odrediti parametri modela, a čak kad bi i bili određeni, iznosi funkcija cilja bili su veliki i slaganja s eksperimentom iznimno loša.

U cijelom radu testirana je osnovna ideja modela koeficijenta aktivnosti o prenošenju parametara iz dvokomponentnih u trokomponentne sustave koja se nije pokazala sasvim uspješnom. No, poznato je da takva ideja ne funkcionira niti kod ravnoteže kapljevina-kapljevina. Tamo je uobičajeno sve interakcijske parametre određivati istodobno kao temperaturno neovisne vrijednosti pa bi i to mogao biti put za uspješniji opis istraženih sustava. U ovom trenutku, čini se da bi istodobno određivanje interakcijskih parametara kao temperaturno ovisnih vrijednosti mogao biti previše složen zadatak.

Ovdje provedena istraživanja pokazala su da nema jednostavnoga i jednoznačnoga pristupa za modeliranje ravnoteže kapljevina-krutina u trokomponentnim sustavima. Dobar opis sustava vjerojatno je moguće postići za svaki od istraženih sustava, ali uz velik utrošak vremena što bi moglo biti opravdano samo kada bi se ti parametri uistinu i primijenili u konkretnim simulacijama tehnoloških operacija.



## 6. POPIS SIMBOLA

$a_{ij}$	potencijalna energija međudjelovanja čestica
$c_p$	specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku
$\hat{f}_i^L$	parcijalna fugacitivnost komponente u kapljevitoj fazi
$f_2^S$	parcijalna fugacitivnost komponente u čvrstoj fazi
$f_2^{SCL^o}$	fugacitivnost komponente 2 u čistoj pothlađenoj kapljevini
$G_{ij}$	pomoćna varijabla modela NRTL
$g_{ij}$	Gibbsova energija međudjelovanja
$h_i$	molarna entalpija komponente
$\Delta h^{\text{talj}}$	standardna entalpija taljenja
$M$	molarna masa
$m_{ij}$	parametri međudjelovanja dobiveni na osnovi eksperimentalnih podataka
$n_{ij}$	parametri međudjelovanja dobiveni na osnovi eksperimentalnih podataka
$OF$	funkcija cilja
$p$	tlak
$R$	opća plinska konstanta
$T$	temperatura
$T_{\text{eksp},i}$	eksperimentalna vrijednost temperature
$T_{\text{mod},i}$	modalna vrijednost temperature
$T^{\text{talj}}$	temperatura taljenja
$v_i$	molarni volumen komponente
$x_i$	množinski udio komponente
$\alpha_{ij}$	parametar neslučajnosti modela NRTL

$\gamma_i$	koeficijent aktivnosti komponente
$\lambda_{ij}$	interakcijski parametar Wilsonova modela
$\Lambda_{ij}$	parametar Wilsonova modela
$\rho$	gustoća
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar modela NRTL

## 7. LITERATURA

Opća literatura:

M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

Posebna literatura:

- [1] A. Panche, A. Diwan i S. Chandra, Flavonoids: An overview, *Journal of Nutritional Science* 5 (2016) e47.
- [2] M. Xiao, W. Yan i Z. Zhang, Solubilities of apigenin in ethanol + water at different temperature, *Journal of Chemical and Engineering Data* 55 (2010) 3346-3348.
- [3] K. G. Joback i R. C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chemical Engineering Communications* 57 (1987) 233-243.
- [4] [https://checalc.com/solved/property\\_joback.html](https://checalc.com/solved/property_joback.html) (pristup 4. 7. 2023.)
- [5] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95<sup>th</sup> edition, 2014-2015.
- [6] F. Shakeel, S. Alshehri, M. A. Ibrahim, E. M. Elzayat, M. A. Altamimi, K. Mohsin, F. K. Alanazi i I. A. Alsarra, Solubility and thermodynamic parameters of apigenin in different neat solvents at different temperatures, *Journal of Molecular Liquids* 234 (2017) 73-80.
- [7] X. Dong, Y. Cao, H. Lin, Y. Yao, Y. Guo, T. Wang, S. Wu i Z. Wu, Solubilities of formononetin and daidzein in organic solvents: Effect of molecular structure and interaction on solvation process, *Journal of Molecular Liquids* 231 (2017) 542-554.
- [8] L. Chebil, C. Humeau, J. Anthoni, F. Dehez, J.-M. Engasser i M. Ghoul, Solubility of flavonoids in organic solvents, *Journal of Chemical and Engineering Data* 52 (2007) 1552-1556.
- [9] L. Jones, Developing Multi-component Crystal Forms of Daidzein and Luteolin for Bioavailability Improvement, Doktorski rad, Faculty of Health and Life and Sciences, De Montfort University Leicester, 2022.

- [10] G. Yang, Y. Huang, G. Nan, H. Chen, A. Zeng i X. Bian, Solubility of daidzein in the binary system of ethanol and water, *Journal of Molecular Liquids* 180 (2013) 160-163.
- [11] L. Zhou, P. Zhang, G. Yang, R. Lin, W. Wang, T. Liu, L. Zhang i J. Zhang, Solubility of chrysin in ethanol and water mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (2014) 2215-2220.
- [12] A. Daneshfar, R. Sahraei i R. Sahraei, Solubility of quercetin in water + methanol and water + ethanol from (292.8 to 333.8) K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 55 (2010) 3934-3936.
- [13] B. Peng i W. Yan, Solubility of luteolin in ethanol + water mixed solvents at different temperatures, *Journal of Chemical and Engineering Data* 55 (2010) 583-585.
- [14] P. Zhang, R. Lin, G. Yang, J. Zhang, L. Zhou i T. Liu, Solubility of naringenin in ethanol and water mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data* 58 (2013) 2402-2404.

## 8. PRILOZI

Za svaki sustav voda (1) – flavonoid (2), flavonoid (2) – alkohol (3) i voda (1) – flavonoid (2) – alkohol (3) napisan je poseban program te se međusobno razlikuju samo u unesenim numeričkim vrijednostima.

## Program za računanje topljivosti apigenina u vodi pomoću Wilsonova modela, temperaturno ovisni parametri

```

in:- (*iscenje memorije*)
clearAll("Global*");

(*apigenin, voda*)
Tsol = {273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2};
x2sol = {0.00000167, 0.000000457, 0.000000899, 0.00000139, 0.00000191, 0.00000241};

(*termodinamički podaci*)
R = 8.3144; (*J/mol.K*)
Δh2 = 49660; (*J/mol*)
Tm2 = 620.65; (*K*)
v2 = 0.000163979; (*m3/mol*)
v1 = 0.000018055471; (*m3/mol*)

T = Tsol;
popis = {};
Do[
  λ12 = m12 + n12 Tsol;
  λ21 = m21 + n21 Tsol;
  Δ12 = -Exp[- $\frac{\lambda_{12}}{RT}$ ];
  v1 = Exp[- $\frac{\lambda_{12}}{RT}$ ];
  Δ21 = -Exp[- $\frac{\lambda_{21}}{RT}$ ];
  v2 = Exp[- $\frac{\lambda_{21}}{RT}$ ];
  lny2 = -Log[x2sol + Δ21 (1 - x2sol)] -
    (1 - x2sol)  $\left( \frac{\Delta_{12}}{(1 - x2sol) + \Delta_{12} x2sol} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21} (1 - x2sol) + x2sol} \right)$ ;
  Tcalc =  $\frac{1}{\frac{1}{m2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \text{lny2})}$ ;

  OF =  $\sum_{i=1}^{\text{length}[Tsol]} \left( \frac{Tcalc[i] - Tsol[i]}{Tsol[i]} \right)^2$ ;
  rjesenje = FindMinimum[OF, {{m12, 100}, {n12, 10}, {m21, 100}, {n21, 10}}];
  AppendTo[popis, rjesenje];
  (*Print[rjesenje];*)
  OFval = rjesenje[1];
  par1 = rjesenje[2, 1, 2];
  par2 = rjesenje[2, 2, 2];
  par3 = rjesenje[2, 3, 2];
  par4 = rjesenje[2, 4, 2];

  λ12 = par1 + par2 T;
  λ21 = par3 + par4 T;
  Δ12 = -Exp[- $\frac{\lambda_{12}}{RT}$ ];
  v1 = Exp[- $\frac{\lambda_{12}}{RT}$ ];
  Δ21 = -Exp[- $\frac{\lambda_{21}}{RT}$ ];
  v2 = Exp[- $\frac{\lambda_{21}}{RT}$ ];

```

```

lny2 = -Log[x2sol + Δ21 (1 - x2sol)] -
(1 - x2sol)  $\left( \frac{\Delta 12}{(1 - x2sol) + \Delta 12 x2sol} - \frac{\Delta 21}{\Delta 21 (1 - x2sol) + x2sol} \right)$ ;
Tnew =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \text{lny2})}$ ;
(*Print[Tnew];*)
T = Tnew;

, {j, 1, 100}];

tablica = SortBy[popis, First];
bolji = Take[tablica, 10];
Print[MatrixForm[bolji]];
najbolji = Take[bolji, 1];
OFval = najbolji[[1, 1]];
par1 = najbolji[[1, 2, 1, 2]];
par2 = najbolji[[1, 2, 2, 2]];
par3 = najbolji[[1, 2, 3, 2]];
par4 = najbolji[[1, 2, 4, 2]];

(*crtanje*)

Tvar = Table[273.15 + j, {j, 0, 50}];
Δ12 = Table  $\left[ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1}} \text{Exp} \left[ -\frac{\text{par1} + \text{par2 Tvar}[[j]]}{R \text{Tvar}[[j]]} \right] \right]$ , {j, 1, 51}];
Δ21 = Table  $\left[ \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}} \text{Exp} \left[ -\frac{\text{par3} + \text{par4 Tvar}[[j]]}{R \text{Tvar}[[j]]} \right] \right]$ , {j, 1, 51}];
lny2 = Table  $\left[ -\text{Log}[x2var + \Delta 21 [[j]] (1 - x2var)] - \right.$ 
 $\left. (1 - x2var) \left( \frac{\Delta 12[[j]]}{(1 - x2var) + \Delta 12[[j]] x2var} - \frac{\Delta 21[[j]]}{\Delta 21[[j]] (1 - x2var) + x2var} \right) \right]$ , {j, 1, 51}];
jednadzba = Table  $\left[ x2var = \frac{1}{\text{Exp}[lny2[[j]]]} \text{Exp} \left[ \frac{\Delta h2}{R} \left( \frac{1}{Tm2} - \frac{1}{\text{Tvar}[[j]]} \right) \right] \right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci1 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, Joined → True, PlotStyle → Red];
podaci2 = Transpose[{Tsol, x2sol}];
slika2 = ListPlot[podaci2];
Show[slika1, slika2]

(*crtanje3*)

```

```

Clear[x2var];
Clear[Tvar];
x2var = Table[j, {j, 0.001, 0.999, 0.001}];


$$\Delta 12 = \frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1} + \text{par2 Tvar}}{R \text{Tvar}}\right];$$


$$\Delta 21 = \frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par3} + \text{par4 Tvar}}{R \text{Tvar}}\right];$$

lny2 = Table[-Log[x2var[[j]] +  $\Delta 21$  (1 - x2var[[j])] - (1 - x2var[[j])
  (

$$\frac{\Delta 12}{(1 - x2var[[j]] + \Delta 12 x2var[[j])} - \frac{\Delta 21}{\Delta 21 (1 - x2var[[j]) + x2var[[j])}$$

  )], {j, 1, 999}];
jeddazba = Table[x2var[[j]] ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\text{lny2}[[j]]]}$  Exp[ $\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{\text{Tvar}}\right)$ ], {j, 1, 999}];

x2skup = {};
Tskup = {};
lny2skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jeddazba[[j]], {Tvar, 350}];
  
$$\Delta 12\text{temp} = \frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1} + \text{par2 rjesenje}[[1, 2]]}{R \text{rjesenje}[[1, 2]]}\right];$$

  
$$\Delta 21\text{temp} = \frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par3} + \text{par4 rjesenje}[[1, 2]]}{R \text{rjesenje}[[1, 2]]}\right];$$

  lny2temp = -Log[x2var[[j]] +  $\Delta 21\text{temp}$  (1 - x2var[[j])] - (1 - x2var[[j])
    (

$$\frac{\Delta 12\text{temp}}{(1 - x2var[[j]] + \Delta 12\text{temp} x2var[[j])} - \frac{\Delta 21\text{temp}}{\Delta 21\text{temp} (1 - x2var[[j]) + x2var[[j])}$$

    )];
  AppendTo[Tskup, rjesenje[[1, 2]]];
  AppendTo[x2skup, x2var[[j]]];
  AppendTo[lny2skup, lny2temp];
  , {j, 1, 999}];
podaci1 = Transpose[{x2skup, Tskup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, PlotStyle -> Red];
podaci2 = Transpose[{x2sol, Tsol}];
slika2 = ListPlot[podaci2];
podaci3 = Transpose[{x2skup, lny2skup}];
Print[podaci3];
slika3 = ListPlot[podaci3, PlotStyle -> Red];
Show[slika1, slika2, PlotRange -> {260, 630}]
Show[slika3]

```

## Program za računanje topljivosti apigenina u vodi pomoću Wilsonova modela, temperaturno neovisni parametri

```

In[ ]:= (*isciscenje memorije*)
ClearAll["Global`*"];

(*apigenin, voda*)
Tsol = {273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2};
x2sol = {0.000000167, 0.000000457, 0.000000899, 0.00000139, 0.00000191, 0.00000241};

(*termodinamički podaci*)
R = 8.3144; (*J/mol/K*)
Δh2 = 49660; (*J/mol*)
Tm2 = 620.65; (*K*)
v2 = 0.000163979; (*m3/mol*)
v1 = 0.00018055471; (*m3/mol*)

T = Tsol;
popis = {};
Do[
  Δ12 =  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda12}{RT}\right]$ ;
  Δ21 =  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda21}{RT}\right]$ ;
  lnγ2 = -Log[x2sol + Δ21 (1 - x2sol)] -
    (1 - x2sol)  $\left(\frac{\Delta12}{(1 - x2sol) + \Delta12 x2sol} - \frac{\Delta21}{\Delta21 (1 - x2sol) + x2sol}\right)$ ;
  Tcalc =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \ln\gamma2)}$ ;

  OF =  $\sum_{i=1}^{\text{Length}[Tsol]} \left(\frac{Tcalc[[i]] - Tsol[[i]]}{Tsol[[i]]}\right)^2$ ;
  rjesenje = FindMinimum[OF, {{λ12, 100}, {λ21, 100}}];
  AppendTo[popis, rjesenje];
  (*Print[rjesenje];*)
  OFval = rjesenje[[1]];
  par1 = rjesenje[[2, 1, 2]];
  par2 = rjesenje[[2, 2, 2]];
  Δ12 =  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{par1}{RT}\right]$ ;
  Δ21 =  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{par2}{RT}\right]$ ;
  lnγ2 = -Log[x2sol + Δ21 (1 - x2sol)] -
    (1 - x2sol)  $\left(\frac{\Delta12}{(1 - x2sol) + \Delta12 x2sol} - \frac{\Delta21}{\Delta21 (1 - x2sol) + x2sol}\right)$ ;
  Tnew =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \ln\gamma2)}$ ;
  (*Print[Tnew];*)
T = Tnew;

```



```

, {j, 1, 100}];

tablica = SortBy[popis, First];
bolji = Take[tablica, 10];
Print[MatrixForm[bolji]];
najbolji = Take[bolji, 1];
OFval = najbolji[[1, 1]];
par1 = najbolji[[1, 2, 1, 2]];
par2 = najbolji[[1, 2, 2, 2]];

(*crtanje*)

Tvar = Table[273.15 + j, {j, 0, 50}];
Δ12 = Table[ $\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1}}{R \text{Tvar}[[j]]}\right]$ , {j, 1, 51}];
Δ21 = Table[ $\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par2}}{R \text{Tvar}[[j]]}\right]$ , {j, 1, 51}];
lnγ2 = Table[-Log[x2var + Δ21[[j]] (1 - x2var)] -
(1 - x2var)  $\left(\frac{\Delta12[[j]]}{(1 - x2var) + \Delta12[[j]] x2var} - \frac{\Delta21[[j]]}{\Delta21[[j]] (1 - x2var) + x2var}\right)$ , {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[ln\gamma2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{\text{Tvar}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
, {j, 1, 51}];
podaci1 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, Joined → True, PlotStyle → Red];
podaci2 = Transpose[{Tsol, x2sol}];
slika2 = ListPlot[podaci2];
Show[slika1, slika2]

(*crtanje3*)
Clear[x2var];
Clear[Tvar];
x2var = Table[j, {j, 0.001, 0.999, 0.001}];

Δ12 =  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1}}{R \text{Tvar}}\right]$ ;
Δ21 =  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par2}}{R \text{Tvar}}\right]$ ;
lnγ2 = Table[-Log[x2var[[j]] + Δ21 (1 - x2var[[j]])] - (1 - x2var[[j]])

```

```

      
$$\left( \frac{\Delta 12}{(1 - x2var[[j]) + \Delta 12 x2var[[j]]} - \frac{\Delta 21}{\Delta 21 (1 - x2var[[j]) + x2var[[j]]} \right), \{j, 1, 999\}];$$

jdnadzba = Table[x2var[[j]] ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma 2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h 2}{R} \left(\frac{1}{Tm 2} - \frac{1}{Tvar}\right)\right]$ , {j, 1, 999}];

x2skup = {};
Tskup = {};
lnγ2skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jdnadzba[[j]], {Tvar, 350}];
  Δ12temp =  $\frac{v 2}{v 1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par} 1}{R rjesenje[[1, 2]]}\right]$ ;
  Δ21temp =  $\frac{v 1}{v 2} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par} 2}{R rjesenje[[1, 2]]}\right]$ ;
  lnγ2temp = -Log[x2var[[j]] + Δ21temp (1 - x2var[[j])] - (1 - x2var[[j])
    
$$\left( \frac{\Delta 12 \text{temp}}{(1 - x2var[[j]) + \Delta 12 \text{temp} x2var[[j]]} - \frac{\Delta 21 \text{temp}}{\Delta 21 \text{temp} (1 - x2var[[j]) + x2var[[j]]} \right)];$$

  AppendTo[Tskup, rjesenje[[1, 2]]];
  AppendTo[x2skup, x2var[[j]]];
  AppendTo[lnγ2skup, lnγ2temp];
, {j, 1, 999}];

podaci1 = Transpose[{x2skup, Tskup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, PlotStyle → Red];
podaci2 = Transpose[{x2sol, Tsol}];
slika2 = ListPlot[podaci2];
podaci3 = Transpose[{x2skup, lnγ2skup}];
Print[podaci3];
slika3 = ListPlot[podaci3, PlotStyle → Red];
Show[slika1, slika2, PlotRange → {260, 630}]
Show[slika3]

```

Program za računanje topljivosti apigenina u smjesi etanola i vode pomoću Wilsonova modela, temperaturno ovisni parametri

```
(*ciscenje memorije*)
ClearAll["Global`*"];

(* (1) voda, (2) apigenin, (3) etanol *)
Tsol = {273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2,
        313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2,
        303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2,
        293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2,
        283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2};
x1 = {0.90099822503, 0.90099782859, 0.90099726997, 0.90099636897,
      0.90099517064, 0.90099399934, 0.8004938201, 0.8004921471, 0.8004895935,
      0.8004843903, 0.8004779863, 0.8004697411, 0.70818519862, 0.70817535464,
      0.70816643132, 0.70815517094, 0.70814249416, 0.70811905274, 0.59916129168,
      0.59914715056, 0.59913492688, 0.59911599216, 0.59909292296, 0.59906577920,
      0.49733752656, 0.49732160976, 0.49730345466, 0.49728082296, 0.49725689802,
      0.49722009042, 0.41372195732, 0.41370536394, 0.41368761192, 0.41366725296,
      0.41364159736, 0.41360456226, 0.31371367362, 0.31370036850, 0.31368602784,
      0.31367052612, 0.31364708526, 0.31361488938, 0.21932031392, 0.21931206448,
      0.21930295938, 0.21929135312, 0.21927266024, 0.21925107128, 0.10116499492,
      0.10116046116, 0.10115540116, 0.10114966312, 0.10114069680, 0.10113004044};
x2sol = {0.00000197000, 0.00000241000, 0.00000303000, 0.00000403000,
         0.00000536000, 0.00000666000, 0.00000772000, 0.00000981000, 0.0000130000,
         0.0000195000, 0.0000275000, 0.0000378000, 0.00002090000, 0.00003480000,
         0.00004740000, 0.00006330000, 0.00008120000, 0.00011430000, 0.00006460000,
         0.00008820000, 0.00010860000, 0.00014020000, 0.00017870000, 0.00022400000,
         0.00012560000, 0.00015760000, 0.00019410000, 0.00023960000, 0.00028770000,
         0.00036170000, 0.00018860000, 0.00022870000, 0.00027160000, 0.00032080000,
         0.00038280000, 0.00047230000, 0.00027510000, 0.00031750000, 0.00036320000,
         0.00041260000, 0.00048730000, 0.00058990000, 0.00036320000, 0.00040080000,
         0.00044230000, 0.00049520000, 0.00058040000, 0.00067880000, 0.00034590000,
         0.00039070000, 0.00044070000, 0.00049740000, 0.00058600000, 0.00069130000};
x3 = {0.09899980497, 0.09899976141, 0.09899970003, 0.09899960103,
      0.09899946936, 0.09899934066, 0.1994984599, 0.1994980429, 0.1994974065,
      0.1994961098, 0.1994945138, 0.1994924589, 0.29179390138, 0.29178984536,
      0.29178616868, 0.29178152906, 0.29177630584, 0.29176664726, 0.40077410832,
      0.40076464944, 0.40075647312, 0.40074380784, 0.40072837704, 0.40071022080,
      0.50253687344, 0.50252079024, 0.50250244534, 0.50247957704, 0.50245540198,
      0.50241820958, 0.58608944268, 0.58606593606, 0.58604078808, 0.58601194704,
      0.58597560264, 0.58592313774, 0.68601122638, 0.68598213150, 0.68595077216,
      0.68591687388, 0.68586561474, 0.68579521062, 0.78031648608, 0.78028713552,
      0.78025474062, 0.78021344688, 0.78014693976, 0.78007012872, 0.89848910508,
      0.89844883884, 0.89840389884, 0.89835293688, 0.89827330320, 0.89817865956};

(*termodinamički podaci*)
R = 8.3144; (*J/mol/K*)
Δh2 = 49660; (*J/mol*)
Tm2 = 620.65; (*K*)
v3 = 0.00058403042; (*m3/mol*)
v2 = 0.000163979; (*m3/mol*)
```

```

v1 = 18 / 1000000; (*m3/mol*)

(*parametri Wilson*)
m12 = -690.4976070789273;
n12 = 5.301319199934147;
m21 = -7655.232284814697;
n21 = 80.96912065616507;
m32 = -6740.471017501831;
n32 = 36.352204199155246;
m23 = -32913.68553892276;
n23 = 79.23819209383451;

T = Tsol;
popis = {};

Do[
  λ12 = m12 + n12 Tsol;
  λ21 = m21 + n21 Tsol;
  Δ12 =  $\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda12}{RT}\right]$ ;
  Δ21 =  $\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda21}{RT}\right]$ ;
  λ32 = m32 + n32 Tsol;
  λ23 = m23 + n23 Tsol;
  Δ32 =  $\frac{v2}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda32}{RT}\right]$ ;
  Δ23 =  $\frac{v3}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda23}{RT}\right]$ ;
  λ13 = m13 + n13 Tsol;
  λ31 = m31 + n31 Tsol;
  Δ13 =  $\frac{v3}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda13}{RT}\right]$ ;
  Δ31 =  $\frac{v1}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda31}{RT}\right]$ ;
  lnγ2 = 1 - Log[x2sol + Δ21 x1 + Δ23 x3] -
     $\left(\frac{x2sol}{x2sol + \Delta21 x1 + \Delta23 x3} + \frac{x1 \Delta12}{x2sol \Delta12 + x1 + x3 \Delta13} + \frac{x3 \Delta32}{x2sol \Delta32 + x1 \Delta31 + x3}\right)$ ;
  Tcalc =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \ln\gamma2)}$ ;
  OF =  $\sum_{i=1}^{\text{Length}[Tsol]} \left(\frac{Tcalc[[i]] - Tsol[[i]]}{Tsol[[i]]}\right)^2$ ;
  rjesenje = FindMinimum[OF, {{m13, 100}, {n13, 10}, {m31, 100}, {n31, 10}}];

AppendTo[popis, rjesenje];
(*Print[rjesenje];*)
OFval = rjesenje[[1]];
par1 = rjesenje[[2, 1, 2]];
par2 = rjesenje[[2, 2, 2]];

```

```

par3 = rjesenje[[2, 3, 2]];
par4 = rjesenje[[2, 4, 2]];

λ13 = par1 + par2 T;
λ31 = par3 + par4 T;
Δ13 =  $\frac{v3}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda13}{R T}\right]$ ;
Δ31 =  $\frac{v1}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda31}{R T}\right]$ ;
lnγ2 = 1 - Log[x2sol + Δ21 x1 + Δ23 x3] -
 $\left(\frac{x2sol}{x2sol + \Delta21 x1 + \Delta23 x3} + \frac{x1 \Delta12}{x2sol \Delta12 + x1 + x3 \Delta13} + \frac{x3 \Delta32}{x2sol \Delta32 + x1 \Delta31 + x3}\right)$ ;
Tnew =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \text{ln}\gamma2)}$ ;
(*Print[Tnew];*)
T = Tnew;

, {j, 1, 100}];

tablica = SortBy[popis, First];
bolji = Take[tablica, 10];
Print[MatrixForm[bolji]];
najbolji = Take[bolji, 1];
OFval = najbolji[[1, 1]];
par1 = najbolji[[1, 2, 1, 2]];
par2 = najbolji[[1, 2, 2, 2]];
par3 = najbolji[[1, 2, 3, 2]];
par4 = najbolji[[1, 2, 4, 2]];

(*crtanje*)

Tvar = Table[273.15 + j, {j, 0, 50}];
Δ12 = Table $\left[\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{m12 + n12 Tvar[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;
Δ21 = Table $\left[\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{m21 + n21 Tvar[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;
Δ32 = Table $\left[\frac{v2}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{m32 + n32 Tvar[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;
Δ23 = Table $\left[\frac{v3}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{m23 + n23 Tvar[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;
Δ13 = Table $\left[\frac{v3}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1} + \text{par2 Tvar}[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;
Δ31 = Table $\left[\frac{v1}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par3} + \text{par4 Tvar}[[j]]}{R Tvar[[j]]}\right], \{j, 1, 51}\right]$ ;

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.901) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.099)] -

```

```

(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.901) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.099)) +
((1 - x2var) * 0.901) Δ12[[j]] / (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.901) +
((1 - x2var) * 0.099) Δ13[[j]]) + (((1 - x2var) * 0.099) Δ32[[j]] /
(x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.901) Δ31[[j]] + ((1 - x2var) * 0.099))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma_2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h_2}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{var}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci1 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, Joined → True, PlotStyle → Red];
podaci2 = Transpose[{Take[Tsol, {1, 6}], Take[x2sol, {1, 6}]}];
slika2 = ListPlot[podaci2, PlotStyle → Red];

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.8005) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.1995)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.8005) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.1995)) +
((1 - x2var) * 0.8005) Δ12[[j]] /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.8005) + ((1 - x2var) * 0.1995) Δ13[[j]]) +
(((1 - x2var) * 0.1995) Δ32[[j]] / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.8005) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.1995))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma_2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h_2}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{var}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci3 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci3];
slika3 = ListPlot[podaci3, Joined → True, PlotStyle → Green];
podaci4 = Transpose[{Take[Tsol, {7, 12}], Take[x2sol, {7, 12}]}];
slika4 = ListPlot[podaci4, PlotStyle → Green];

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.7082) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.2918)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.7082) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.2918)) +
((1 - x2var) * 0.7082) Δ12[[j]] /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.7082) + ((1 - x2var) * 0.2918) Δ13[[j]]) +
(((1 - x2var) * 0.2918) Δ32[[j]] / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.7082) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.2918))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma_2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h_2}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{var}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];

```

```

podaci5 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci5];
slika5 = ListPlot[podaci5, Joined → True, PlotStyle → Yellow];
podaci6 = Transpose[{Take[Tsol, {13, 18}], Take[x2sol, {13, 18}]}];
slika6 = ListPlot[podaci6, PlotStyle → Yellow];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.5992) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.4008)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.5992) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.4008)) +
((1 - x2var) * 0.5992) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.5992) + ((1 - x2var) * 0.4008) Δ13[[j]]) +
(((1 - x2var) * 0.4008) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.5992) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.4008)), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1ny2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci7 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci7];
slika7 = ListPlot[podaci7, Joined → True, PlotStyle → Blue];
podaci8 = Transpose[{Take[Tsol, {19, 24}], Take[x2sol, {19, 24}]}];
slika8 = ListPlot[podaci8, PlotStyle → Blue];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4974) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5026)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4974) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5026)) +
((1 - x2var) * 0.4974) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4974) + ((1 - x2var) * 0.5026) Δ13[[j]]) +
(((1 - x2var) * 0.5026) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4974) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.5026)), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1ny2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci9 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci9];
slika9 = ListPlot[podaci9, Joined → True, PlotStyle → Purple];
podaci10 = Transpose[{Take[Tsol, {25, 30}], Take[x2sol, {25, 30}]}];
slika10 = ListPlot[podaci10, PlotStyle → Purple];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5862)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5862)) +
((1 - x2var) * 0.4138) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4138) + ((1 - x2var) * 0.5862) Δ13[[j]]) +
(((1 - x2var) * 0.5862) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4138) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.5862)), {j, 1, 51}];

```

```

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci11 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci11];
slika11 = ListPlot[podaci11, Joined -> True, PlotStyle -> Pink];
podaci12 = Transpose[{Take[Tsol, {31, 36}], Take[x2sol, {31, 36}]}];
slika12 = ListPlot[podaci12, PlotStyle -> Pink];

1ny2 = Table[1 - Log[x2var +  $\Delta 21[[j]] ((1 - x2var) * 0.3138) + \Delta 23[[j]] ((1 - x2var) * 0.6862)$ ] -
  (x2var / (x2var +  $\Delta 21[[j]] ((1 - x2var) * 0.3138) + \Delta 23[[j]] ((1 - x2var) * 0.6862)$ ) +
  ((1 - x2var) *  $0.3138 \Delta 12[[j]] /$ 
  (x2var  $\Delta 12[[j]] + (1 - x2var) * 0.3138 + (1 - x2var) * 0.6862 \Delta 13[[j]] +$ 
  ((1 - x2var) *  $0.6862 \Delta 32[[j]] / (x2var \Delta 32[[j]] + (1 - x2var) * 0.3138 \Delta 31[[j]] +$ 
  ((1 - x2var) *  $0.6862)$ )), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci13 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci13];
slika13 = ListPlot[podaci13, Joined -> True, PlotStyle -> Black];
podaci14 = Transpose[{Take[Tsol, {37, 42}], Take[x2sol, {37, 42}]}];
slika14 = ListPlot[podaci14, PlotStyle -> Black];

1ny2 = Table[1 - Log[x2var +  $\Delta 21[[j]] ((1 - x2var) * 0.2194) + \Delta 23[[j]] ((1 - x2var) * 0.7806)$ ] -
  (x2var / (x2var +  $\Delta 21[[j]] ((1 - x2var) * 0.2194) + \Delta 23[[j]] ((1 - x2var) * 0.7806)$ ) +
  ((1 - x2var) *  $0.2194 \Delta 12[[j]] /$ 
  (x2var  $\Delta 12[[j]] + (1 - x2var) * 0.2194 + (1 - x2var) * 0.7806 \Delta 13[[j]] +$ 
  ((1 - x2var) *  $0.7806 \Delta 32[[j]] / (x2var \Delta 32[[j]] + (1 - x2var) * 0.2194 \Delta 31[[j]] +$ 
  ((1 - x2var) *  $0.7806)$ )), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci15 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci15];
slika15 = ListPlot[podaci15, Joined -> True, PlotStyle -> Orange];
podaci16 = Transpose[{Take[Tsol, {43, 48}], Take[x2sol, {43, 48}]}];
slika16 = ListPlot[podaci16, PlotStyle -> Orange];

```



```

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.1012) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.8988)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.1012) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.8988)) +
  ( ((1 - x2var) * 0.1012) Δ12[[j]] /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.1012) + ((1 - x2var) * 0.8988) Δ13[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.8988) Δ32[[j]] / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.1012) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.8988))), {j, 1, 51}];
jedinadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma_2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h_2}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{var}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jedinadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci17 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci17];
slika17 = ListPlot[podaci17, Joined → True, PlotStyle → Magenta];
podaci18 = Transpose[{Take[Tsol, {49, 54}], Take[x2sol, {49, 54}]}];
slika18 = ListPlot[podaci18, PlotStyle → Magenta];

Show[slika1, slika2, slika3, slika4, slika5, slika6, slika7, slika8, slika9, slika10,
  slika11, slika12, slika13, slika14, slika15, slika16, slika17, slika18, PlotRange → All]

```

# Program za računanje topljivosti apigenina u smjesi etanola i vode pomoću Wilsonova modela, temperaturno neovisni parametri

```

In[*]:= (*ciscenje memorije*)
ClearAll["Global`*"];

(* (1)voda, (2) apigenin, (3) etanol*)
Tsol = {273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2,
        313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2,
        303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2,
        293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2,
        283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2, 273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2};
x1 = {0.90099822503, 0.90099782859, 0.90099726997, 0.90099636897,
      0.90099517064, 0.90099399934, 0.8004938201, 0.8004921471, 0.8004895935,
      0.8004843903, 0.8004779863, 0.8004697411, 0.70818519862, 0.70817535464,
      0.70816643132, 0.70815517094, 0.70814249416, 0.70811905274, 0.59916129168,
      0.59914715056, 0.59913492688, 0.59911599216, 0.59909292296, 0.59906577920,
      0.49733752656, 0.49732160976, 0.49730345466, 0.49728082296, 0.49725689802,
      0.49722009042, 0.41372195732, 0.41370536394, 0.41368761192, 0.41366725296,
      0.41364159736, 0.41360456226, 0.31371367362, 0.31370036850, 0.31368602784,
      0.31367052612, 0.31364708526, 0.31361488938, 0.21932031392, 0.21931206448,
      0.21930295938, 0.21929135312, 0.21927266024, 0.21925107128, 0.10116499492,
      0.10116046116, 0.10115540116, 0.10114966312, 0.10114069680, 0.10113004044};
x2sol = {0.00000197000, 0.00000241000, 0.00000303000, 0.00000403000,
         0.00000536000, 0.00000666000, 0.00000772000, 0.00000981000, 0.0000130000,
         0.0000195000, 0.0000275000, 0.0000378000, 0.00002090000, 0.00003480000,
         0.00004740000, 0.00006330000, 0.00008120000, 0.00011430000, 0.00006460000,
         0.00008820000, 0.00010860000, 0.00014020000, 0.00017870000, 0.00022400000,
         0.00012560000, 0.00015760000, 0.00019410000, 0.00023960000, 0.00028770000,
         0.00036170000, 0.00018860000, 0.00022870000, 0.00027160000, 0.00032080000,
         0.00038280000, 0.00047230000, 0.00027510000, 0.00031750000, 0.00036320000,
         0.00041260000, 0.00048730000, 0.00058990000, 0.00036320000, 0.00040080000,
         0.00044230000, 0.00049520000, 0.00058040000, 0.00067880000, 0.00034590000,
         0.00039070000, 0.00044070000, 0.00049740000, 0.00058600000, 0.00069130000};
x3 = {0.09899980497, 0.09899976141, 0.09899970003, 0.09899960103,
      0.09899946936, 0.09899934066, 0.1994984599, 0.1994980429, 0.1994974065,
      0.1994961098, 0.1994945138, 0.1994924589, 0.29179390138, 0.29178984536,
      0.29178616868, 0.29178152906, 0.29177630584, 0.29176664726, 0.40077410832,
      0.40076464944, 0.40075647312, 0.40074380784, 0.40072837704, 0.40071022080,
      0.50253687344, 0.50252079024, 0.50250244534, 0.50247957704, 0.50245540198,
      0.50241820958, 0.58608944268, 0.58606593606, 0.58604078808, 0.58601194704,
      0.58597560264, 0.58592313774, 0.68601122638, 0.68598213150, 0.68595077216,
      0.68591687388, 0.68586561474, 0.68579521062, 0.78031648608, 0.78028713552,
      0.78025474062, 0.78021344688, 0.78014693976, 0.78007012872, 0.89848910508,
      0.89844883884, 0.89840389884, 0.89835293688, 0.89827330320, 0.89817865956};

(*termodinamički podaci*)
R = 8.3144; (*J/mol/K*)
Δh2 = 49 660; (*J/mol*)
Tm2 = 620.65; (*K*)
v3 = 0.000058403042; (*m3/mol*)
v2 = 0.000163979; (*m3/mol*)

```

```

v1 = 18 / 1000000; (*m3/mol*)

(*parametri Wilson*)
λ12 = 97480.85470457342;
λ21 = 688.8268493672132;
λ32 = 99224.9862975644;
λ23 = -10766.755540096168;

T = Tsol;
popis = {};

Do[
  Δ12 =  $\frac{v_2}{v_1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right]$ ;
  Δ21 =  $\frac{v_1}{v_2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right]$ ;
  Δ32 =  $\frac{v_2}{v_3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{32}}{RT}\right]$ ;
  Δ23 =  $\frac{v_3}{v_2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{23}}{RT}\right]$ ;
  Δ13 =  $\frac{v_3}{v_1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{13}}{RT}\right]$ ;
  Δ31 =  $\frac{v_1}{v_3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda_{31}}{RT}\right]$ ;
  lnγ2 = 1 - Log[x2sol + Δ21 x1 + Δ23 x3] -
     $\left(\frac{x_2 \text{sol}}{x_2 \text{sol} + \Delta_{21} x_1 + \Delta_{23} x_3} + \frac{x_1 \Delta_{12}}{x_2 \text{sol} \Delta_{12} + x_1 + x_3 \Delta_{13}} + \frac{x_3 \Delta_{32}}{x_2 \text{sol} \Delta_{32} + x_1 \Delta_{31} + x_3}\right)$ ;
  Tcalc =  $\frac{1}{\frac{1}{T_{m2}} - \frac{R}{\Delta h_2} (\text{Log}[x_2 \text{sol}] + \ln \gamma_2)}$ ;
  OF =  $\sum_{i=1}^{\text{Length}[Tsol]} \left(\frac{Tcalc[[i]] - Tsol[[i]]}{Tsol[[i]]}\right)^2$ ;
  rjesenje = FindMinimum[OF, {{λ13, 10000}, {λ31, 10000}}];

AppendTo[popis, rjesenje];
(*Print[rjesenje];*)
OFval = rjesenje[[1]];
par1 = rjesenje[[2, 1, 2]];
par2 = rjesenje[[2, 2, 2]];

Δ13 =  $\frac{v_3}{v_1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1}}{RT}\right]$ ;
Δ31 =  $\frac{v_1}{v_3} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par2}}{RT}\right]$ ;
lnγ2 = 1 - Log[x2sol + Δ21 x1 + Δ23 x3] -
   $\left(\frac{x_2 \text{sol}}{x_2 \text{sol} + \Delta_{21} x_1 + \Delta_{23} x_3} + \frac{x_1 \Delta_{12}}{x_2 \text{sol} \Delta_{12} + x_1 + x_3 \Delta_{13}} + \frac{x_3 \Delta_{32}}{x_2 \text{sol} \Delta_{32} + x_1 \Delta_{31} + x_3}\right)$ ;

```

```

Tnew = 
$$\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \text{ln}\gamma2)}$$
;
(*Print[Tnew];*)
T = Tnew;

, {j, 1, 100}];

tablica = SortBy[popis, First];
bolji = Take[tablica, 10];
Print[MatrixForm[bolji]];
najbolji = Take[bolji, 1];
OFval = najbolji[[1, 1]];
par1 = najbolji[[1, 2, 1, 2]];
par2 = najbolji[[1, 2, 2, 2]];

In[*]:= (*crtanje*)

Tvar = Table[273.15 + j, {j, 0, 50}];

$$\Delta 12 = \text{Table}\left[\frac{v2}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda 12}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


$$\Delta 21 = \text{Table}\left[\frac{v1}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda 21}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


$$\Delta 32 = \text{Table}\left[\frac{v2}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda 32}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


$$\Delta 23 = \text{Table}\left[\frac{v3}{v2} \text{Exp}\left[-\frac{\lambda 23}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


$$\Delta 13 = \text{Table}\left[\frac{v3}{v1} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par1}}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


$$\Delta 31 = \text{Table}\left[\frac{v1}{v3} \text{Exp}\left[-\frac{\text{par2}}{R \text{Tvar}[[j]]}\right], \{j, 1, 51\}\right];$$


Iny2 = Table[1 - Log[x2var +  $\Delta 21[[j]]$  ((1 - x2var) * 0.901) +  $\Delta 23[[j]]$  ((1 - x2var) * 0.099)] -
(x2var / (x2var +  $\Delta 21[[j]]$  ((1 - x2var) * 0.901) +  $\Delta 23[[j]]$  ((1 - x2var) * 0.099)) +
((1 - x2var) * 0.901)  $\Delta 12[[j]]$  / (x2var  $\Delta 12[[j]]$  + ((1 - x2var) * 0.901) +
((1 - x2var) * 0.099)  $\Delta 13[[j]]$ ) + (((1 - x2var) * 0.099)  $\Delta 32[[j]]$  /
(x2var  $\Delta 32[[j]]$  + ((1 - x2var) * 0.901)  $\Delta 31[[j]]$  + ((1 - x2var) * 0.099))), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\text{ln}\gamma 2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{\text{Tvar}[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
, {j, 1, 51}];
podaci1 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, Joined -> True, PlotStyle -> Red];
podaci2 = Transpose[{Take[Tsol, {1, 6}], Take[x2sol, {1, 6}]}];

```

```

slika2 = ListPlot[podaci2, PlotStyle → Red];

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.8005) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.1995)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.8005) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.1995)) +
  ((1 - x2var) * 0.8005) Δ12[[j]]) /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.8005) + ((1 - x2var) * 0.1995) Δ13[[j]) +
  (((1 - x2var) * 0.1995) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.8005) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.1995))), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[ln\gamma2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci3 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci3];
slika3 = ListPlot[podaci3, Joined → True, PlotStyle → Green];
podaci4 = Transpose[{Take[Tsol, {7, 12}], Take[x2sol, {7, 12}]}];
slika4 = ListPlot[podaci4, PlotStyle → Green];

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.7082) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.2918)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.7082) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.2918)) +
  ((1 - x2var) * 0.7082) Δ12[[j]]) /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.7082) + ((1 - x2var) * 0.2918) Δ13[[j]) +
  (((1 - x2var) * 0.2918) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.7082) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.2918))), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[ln\gamma2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci5 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci5];
slika5 = ListPlot[podaci5, Joined → True, PlotStyle → Yellow];
podaci6 = Transpose[{Take[Tsol, {13, 18}], Take[x2sol, {13, 18}]}];
slika6 = ListPlot[podaci6, PlotStyle → Yellow];

lnγ2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.5992) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.4008)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.5992) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.4008)) +
  ((1 - x2var) * 0.5992) Δ12[[j]]) /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.5992) + ((1 - x2var) * 0.4008) Δ13[[j]) +
  (((1 - x2var) * 0.4008) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.5992) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.4008))), {j, 1, 51}];

jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[ln\gamma2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};

```

```

Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci7 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci7];
slika7 = ListPlot[podaci7, Joined → True, PlotStyle → Blue];
podaci8 = Transpose[{Take[Tsol, {19, 24}], Take[x2sol, {19, 24}]}];
slika8 = ListPlot[podaci8, PlotStyle → Blue];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4974) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5026)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4974) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5026)) +
  ((1 - x2var) * 0.4974) Δ12[[j]] /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4974) + ((1 - x2var) * 0.5026) Δ13[[j]] +
  (((1 - x2var) * 0.5026) Δ32[[j])) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4974) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.5026))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1ny2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci9 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci9];
slika9 = ListPlot[podaci9, Joined → True, PlotStyle → Purple];
podaci10 = Transpose[{Take[Tsol, {25, 30}], Take[x2sol, {25, 30}]}];
slika10 = ListPlot[podaci10, PlotStyle → Purple];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5862)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.4138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.5862)) +
  ((1 - x2var) * 0.4138) Δ12[[j]] /
  (x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4138) + ((1 - x2var) * 0.5862) Δ13[[j]] +
  (((1 - x2var) * 0.5862) Δ32[[j])) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.4138) Δ31[[j]] +
  ((1 - x2var) * 0.5862))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1ny2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci11 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci11];
slika11 = ListPlot[podaci11, Joined → True, PlotStyle → Pink];
podaci12 = Transpose[{Take[Tsol, {31, 36}], Take[x2sol, {31, 36}]}];
slika12 = ListPlot[podaci12, PlotStyle → Pink];

Iny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.3138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.6862)] -
  (x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.3138) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.6862)) +

```

```

(( (1 - x2var) * 0.3138) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.3138) + ((1 - x2var) * 0.6862) Δ13[[j]]) +
(( (1 - x2var) * 0.6862) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.3138) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.6862)), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci13 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci13];
slika13 = ListPlot[podaci13, Joined → True, PlotStyle → Black];
podaci14 = Transpose[{Take[Tsol, {37, 42}], Take[x2sol, {37, 42}]}];
slika14 = ListPlot[podaci14, PlotStyle → Black];

1ny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.2194) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.7806)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.2194) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.7806)) +
(( (1 - x2var) * 0.2194) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.2194) + ((1 - x2var) * 0.7806) Δ13[[j]]) +
(( (1 - x2var) * 0.7806) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.2194) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.7806))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci15 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci15];
slika15 = ListPlot[podaci15, Joined → True, PlotStyle → Orange];
podaci16 = Transpose[{Take[Tsol, {43, 48}], Take[x2sol, {43, 48}]}];
slika16 = ListPlot[podaci16, PlotStyle → Orange];
1ny2 = Table[1 - Log[x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.1012) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.8988)] -
(x2var / (x2var + Δ21[[j]] ((1 - x2var) * 0.1012) + Δ23[[j]] ((1 - x2var) * 0.8988)) +
(( (1 - x2var) * 0.1012) Δ12[[j]]) /
(x2var Δ12[[j]] + ((1 - x2var) * 0.1012) + ((1 - x2var) * 0.8988) Δ13[[j]]) +
(( (1 - x2var) * 0.8988) Δ32[[j]]) / (x2var Δ32[[j]] + ((1 - x2var) * 0.1012) Δ31[[j]] +
((1 - x2var) * 0.8988))), {j, 1, 51}];
jednadzba = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[1\text{ny}2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left(\frac{1}{Tm2} - \frac{1}{Tvar[[j]]}\right)\right]$ , {j, 1, 51}];
skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci17 = Transpose[{Tvar, skup}];

```

```
Print[podaci17];  
slika17 = ListPlot[podaci17, Joined → True, PlotStyle → Magenta];  
podaci18 = Transpose[{Take[Tsol, {49, 54}], Take[x2sol, {49, 54}]}];  
slika18 = ListPlot[podaci18, PlotStyle → Magenta];  
  
Show[slika1, slika2, slika3, slika4, slika5, slika6, slika7, slika8, slika9, slika10,  
slika11, slika12, slika13, slika14, slika15, slika16, slika17, slika18, PlotRange → All]
```



## Program za računanje topljivosti apigenina u vodi pomoću modela NRTL

```

in[-]- (*cisiscenje memorije*)
ClearAll["Global`*"];

(*apigenin, voda*)
Tsol = {273.2, 283.2, 293.2, 303.2, 313.2, 323.2};
x2sol = {0.000000167, 0.000000457, 0.000000899, 0.00000139, 0.00000191, 0.00000241};

(*termodinamički podaci*)
R = 8.3144; (*J/mol/K*)
Δh2 = 49660; (*J/mol*)
Tm2 = 620.65; (*K*)
v2 = 0.000163979; (*m3/mol*)
v1 = 0.000018055471; (*m3/mol*)
α12 = 0.3;

T = Tsol;
popis = {};

Do[
  Δg12 = m12 + n12 T;
  Δg21 = m21 + n21 T;
  τ12 =  $\frac{\Delta g12}{R T}$ ;
  τ21 =  $\frac{\Delta g21}{R T}$ ;
  G12 = Exp[-α12 τ12];
  G21 = Exp[-α12 τ21];
  lnγ2 = (1 - x2sol)2  $\left( \tau12 \left( \frac{G12}{(1 - x2sol) G12 + x2sol} \right)^2 + \frac{\tau21 G21}{(1 - x2sol + x2sol G21)^2} \right)$ ;
  Tcalc =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x2sol] + \text{ln}\gamma2)}$ ;

  OF =  $\sum_{i=1}^{\text{Length}[Tsol]} \left( \frac{Tcalc[[i]] - Tsol[[i]]}{Tsol[[i]]} \right)^2$ ;
  rjesenje = FindMinimum[OF, {{m12, 100}, {n12, 10}, {m21, 100}, {n21, 10}}];
  AppendTo[popis, rjesenje];
  (*Print[rjesenje];*)
  OFval = rjesenje[[1]];
  par1 = rjesenje[[2, 1, 2]];
  par2 = rjesenje[[2, 2, 2]];
  par3 = rjesenje[[2, 3, 2]];
  par4 = rjesenje[[2, 4, 2]];

  Δg12 = par1 + par2 T;
  Δg21 = par3 + par4 T;
  τ12 =  $\frac{\Delta g12}{R T}$ ;

```

```

τ21 =  $\frac{\Delta g_{21}}{R T}$ ;
G12 = Exp[-α12 τ12];
G21 = Exp[-α12 τ21];
lnγ2 = (1 - x2sol)2  $\left( \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{(1 - x_{2sol}) G_{12} + x_{2sol}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(1 - x_{2sol} + x_{2sol} G_{21})^2} \right)$ ;
Tnew =  $\frac{1}{\frac{1}{Tm2} - \frac{R}{\Delta h2} (\text{Log}[x_{2sol}] + \ln\gamma_2)}$ ;
(*Print[Tnew];*)
T = Tnew;

, {j, 1, 100}];

tablica = SortBy[popis, First];
bolji = Take[tablica, 10];
Print[MatrixForm[bolji]];
najbolji = Take[bolji, 1];
OFval = najbolji[[1, 1]];
par1 = najbolji[[1, 2, 1, 2]];
par2 = najbolji[[1, 2, 2, 2]];
par3 = najbolji[[1, 2, 3, 2]];
par4 = najbolji[[1, 2, 4, 2]];

(*crtanje*)

Tvar = Table[273.15 + j, {j, 0, 50}];
τ12 = Table[ $\frac{\text{par1} + \text{par2 Tvar}[[j]]}{R \text{Tvar}[[j]]}$ , {j, 1, 51}];
τ21 = Table[ $\frac{\text{par3} + \text{par4 Tvar}[[j]]}{R \text{Tvar}[[j]]}$ , {j, 1, 51}];
G12 = Exp[-α12 τ12];
G21 = Exp[-α12 τ21];
lnγ2 = Table[(1 - x2var)2  $\left( \tau_{12}[[j]] \left( \frac{G_{12}[[j]]}{(1 - x_{2var}) G_{12}[[j]] + x_{2var}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}[[j]] \times G_{21}[[j]]}{(1 - x_{2var} + x_{2var} G_{21}[[j]])^2} \right)$ , {j, 1, 51}];
jedinadza = Table[x2var ==  $\frac{1}{\text{Exp}[\ln\gamma_2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h2}{R} \left( \frac{1}{Tm2} - \frac{1}{\text{Tvar}[[j]]} \right)\right]$ , {j, 1, 51}];

skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jedinadza[[j]], {x2var, 0.00001}];
  AppendTo[skup, rjesenje[[1, 2]]];
  , {j, 1, 51}];
podaci1 = Transpose[{Tvar, skup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, Joined → True, PlotStyle → Red];
podaci2 = Transpose[{Tsol, x2sol}];

```

```

slika2 = ListPlot[podaci2];
Show[slika1, slika2]

(*crtanje3*)
Clear[x2var];
Clear[Tvar];
x2var = Table[j, {j, 0.001, 0.999, 0.001}];


$$\tau_{12} = \frac{\text{par1} + \text{par2 Tvar}}{R \text{Tvar}};$$


$$\tau_{21} = \frac{\text{par3} + \text{par4 Tvar}}{R \text{Tvar}};$$

G12 = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{12}$ ];
G21 = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{21}$ ];
ln $\gamma$ 2 = Table[(1 - x2var[[j]])2
  (  $\tau_{12} \left( \frac{G12}{(1 - x2var[[j]) G12 + x2var[[j]]} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G21}{(1 - x2var[[j]) + x2var[[j]] G21} \right)^2$ , {j, 1, 999}];
jednadzba = Table[x2var[[j]] =  $\frac{1}{\text{Exp}[ln\gamma 2[[j]]]} \text{Exp}\left[\frac{\Delta h_2}{R} \left( \frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{Tvar} \right)\right]$ , {j, 1, 999}];

x2skup = {};
Tskup = {};
ln $\gamma$ 2skup = {};
Do[
  rjesenje = FindRoot[jednadzba[[j]], {Tvar, 350}];
   $\tau_{12}$ temp =  $\frac{\text{par1} + \text{par2 rjesenje}[[1, 2]]}{R \text{ rjesenje}[[1, 2]]}$ ;
   $\tau_{21}$ temp =  $\frac{\text{par3} + \text{par4 rjesenje}[[1, 2]]}{R \text{ rjesenje}[[1, 2]]}$ ;
  G12temp = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{12}$ temp];
  G21temp = Exp[- $\alpha_{12} \tau_{21}$ temp];
  ln $\gamma$ 2temp = (1 - x2var[[j]])2
    (  $\tau_{12}$ temp  $\left( \frac{G12temp}{(1 - x2var[[j]) G12temp + x2var[[j]]} \right)^2 + \frac{\tau_{21}$ temp G21temp}{(1 - x2var[[j]) + x2var[[j]] G21temp} )2);
  AppendTo[Tskup, rjesenje[[1, 2]]];
  AppendTo[x2skup, x2var[[j]]];
  AppendTo[ln $\gamma$ 2skup, ln $\gamma$ 2temp];
  , {j, 1, 999}];
podaci1 = Transpose[{x2skup, Tskup}];
Print[podaci1];
slika1 = ListPlot[podaci1, PlotStyle -> Red];
podaci2 = Transpose[{x2sol, Tsol}];
slika2 = ListPlot[podaci2];
podaci3 = Transpose[{x2skup, ln $\gamma$ 2skup}];
Print[podaci3];
slika3 = ListPlot[podaci3, PlotStyle -> Red];
Show[slika1, slika2, PlotRange -> {260, 750}]

```

Show[slika3]