

1975. máj. 18

MTA Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézet Budapest





MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézet

VEGYÉSZMÉRNÖKI SZÁMITÁSI MÓDSZEREK  
FÁZISEGYENSÜLYOK ÉS KÉMIAI EGYENSÜLYOK VIZSGÁLATÁRA

dr. Móritz Péter

Tanulmányok 29/1974.

757123 MTA KESZ Sokszorosító. F. v.: Szabó Gyula

---

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
ELŐSZÓ . . . . .	7
BEVEZETÉS. . . . .	11
1. A MEGFELELŐ ÁLLAPOTOK TÉTELE. . . . .	17
2. FÁZISEGYENSULYOKKAL KAPCSOLATOS SZÁMITÁSOK. . . . .	25
2.1 Folyadékok kritikus állapotathatározóinak kiszá- mitására ismert közelítő eljárások. . . . .	25
2.1.1 Kritikus hőmérséklet. . . . .	26
2.1.2 Kritikus nyomás . . . . .	29
2.1.3 Kritikus térfogat . . . . .	32
2.1.4 Módszerek mindhárom kritikus állapotha- tározó közelítő kiszámítására . . . . .	32
2.1.5 A kritikus állapotathatározók összefüggé- se egymással. . . . .	33
2.2 Néhány új módszer a kritikus állapotathatározók kiszámítására . . . . .	35
2.2.1 Kritikus nyomás . . . . .	37
2.2.2 Mindhárom kritikus állapotathatározó. . . . .	38
2.2.3 A kritikus koeficiens. . . . .	40
3. FOLYADÉKOK GŐZNYOMÁSÁNAK KÖZELÍTŐ KISZÁMITÁSA . . . . .	45
3.1 Számítás a redukált tenzióegyenlettel . . . . .	45
3.2 Számítás a Cox-egyenlettel. . . . .	45
3.3 Új vonatkoztatási állapot bevezetése a redukált tenzióegyenletbe. . . . .	46
3.4 Új vonatkoztatási állapot bevezetése a Cox- egyenletbe. . . . .	46
4. VIZSGÁLATOK AZ ÁLLAPOTEGYENLET KÉRDÉSÉNEK TÁRGY- KÖRÉBEN . . . . .	49
4.1 Hőmérséklet-nyomás-térfogat adatok megközeli- tése. . . . .	49
4.2 Új vonatkoztatási állapotathatározók bevezetése .	51
4.3 A kompresszibilitási tényező kiszámítása. . . . .	52

	Oldal
5. A FELÜLETI FESZÜLTSG KÖZELITŐ KISZÁMITÁSA . . . .	53
5.1 A felületi feszültség hőmérsékleti együttható- jának közelítő számítása . . . . .	53
5.2 A felületi feszültség összefüggése a viszkozi- tással . . . . .	58
6. FOLYADÉK-ELEGYEK NÉHÁNY TULAJDONSÁGÁNAK KISZÁMITÁ- SA . . . . .	69
6.1 Valódi forráspont-görbék egyenletének meghatá- rozása . . . . .	69
6.2 Valódi forráspont-görbék alkalmazása elegyek néhány fizikai-kémiai tulajdonságának kiszámi- tására . . . . .	71
6.2.1 A módszer alapelve . . . . .	71
6.2.2 Elegyek összetételének jellemzése szük frakciókkal. . . . .	72
6.2.3 Az elegyszabály. . . . .	73
6.3 A folyadék-gőz egyensúlyi arány számítása. . .	75
7. KÉMIAI EGYENSULYOK. AZ EGYENSULYI KONVERZIÓ KISZÁ- MITÁSA AZ EGYENSULYI ÁLLANDÓBÓL. . . . .	85
7.1 Egyszerű reakciók. . . . .	85
7.1.1 A megoldás egyértelmősége. . . . .	85
7.1.2 Számítási módszer. . . . .	90
7.2 Összetett (szimultán) reakciók . . . . .	90
7.2.1 Bevezetés. . . . .	90
7.2.2 A feladat megfogalmazása . . . . .	91
7.2.3 A megoldás egyértelmősége. . . . .	97
7.2.3.1 Van megoldás . . . . .	98
7.2.3.2 Csak egy megoldás van. . . . .	98
7.2.4 Az egyensúlyi konverzió definíciója. . .	105
7.2.4.1 Az egyensúlyi konverzió kifeje- zése az egyensúlyi mólszámokkal. . . . .	106
7.2.4.2 Az egyensúlyi konverziók kiszá- mitásának egyértelmősége . . . . .	107

	Oldal
7.2.5 Az egyensulyi konverzióértékek a (0,1) intervallumban vannak . . . . .	110
7.2.6 Az egyensulyi konverzió kiszámítása . . .	112

FÜGGELÉK

Fenomenologikus összefüggések meghatározásának módszertana . . . . .	113
F.1 Módszer mérési eredmények homogenitásának megítélésére, a kiugró eredmények megkeresésére. . . . .	117
F.2 Szignifikancia vizsgálat . . . . .	119
F.3 Összefüggések konkrét alakjának meghatározására. .	121
F.3.1 Módszer észlelési sorozatok megközelítésére legalkalmasabb függvénytípus kiválasztására és a megközelítő függvény meghatározására. .	121
F.3.2 Módszer észlelési sorozatok megközelítésére többváltozós nem-lineáris függvénnyel. . . .	124
F.3.3 Módszer paramétertől függő görbesereg egyenletének meghatározására észlelési adatokból. .	126
F.4 Összefüggések alkalmazása determinisztikus rendszerekre . . . . .	127
F.5 Összefüggések alkalmazása döntési rendszerekre. .	
Módszer fizikai-kémiai modellek optimalizálására .	127
ÖSSZEFOGLALÁS. . . . .	131
IRODALOMJEGYZÉK. . . . .	135
SZERZŐ IRODALMI MUNKÁSSÁGA . . . . .	145
MELLÉKLETEK. . . . .	153
Angol nyelvű összefoglaló. . . . .	301







## ELŐSZÓ

Dolgozatomban a Magyar Tudományos Akadémia Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézetének Folytonos folyamatok irányítása osztályán kidolgozott, matematikai modellezéssel kapcsolatos vegyészmérnöki számítási módszereimet foglalom össze. A dolgozat részben régebbi munkáim rövid áttekintését, részben eddig másutt nem közölt eredményeim részletesebb leírását tartalmazza.

Munkám célja az volt, hogy a gyakorlatban felmerült néhány vegyipari modellezési feladat megoldásához fizikai-kémiai alapokon nyugvó, vegyészmérnöki számítások céljára nem túlságosan bonyolult, de gyakorlati szempontból mégis kielégítő pontosságú összefüggéseket állítsak fel. Ezen túlmenően célom volt, hogy ilyen összefüggések felállításának és alkalmazásának módszertanát összefoglaljam.

Vegyipari rendszerek számítógépes modellezése néhány kérdésének vizsgálata, számítási módszerek és széles körben alkalmazható algoritmusok kidolgozását indokolja az a tény is, hogy 1973-ban jelent meg a Minisztertanácsnak a számítástechnikai ismeretek hazai elterjesztésével és ipari alkalmazásával foglalkozó határozata.

Vegyipari rendszerek matematikai modellezésének tárgyköréből azért választottam a fizikai-kémiai tulajdonságok közelítő kiszámítására szolgáló módszereket, mert ezek alkalmazása képezi a fizikai-kémiai modellkészítés alapját.

Ez a téma azonban igen bő, részletes kifejtése meghaladná egy dolgozat terjedelmét. Ezért vizsgálataimat leszűkítettem az egyensúlyokkal kapcsolatos számításokra.

Fizikai egyensúlyokkal kapcsolatos számítások terén elsősorban olyan tulajdonságok kiszámításával foglalkoztam, ame-

lyek további tulajdonságok kiszámítására alkalmasak. Kémiai egyensúlyok számítása területén egyik legfontosabb kérdéssel, az egyensúlyi konverziók kiszámításával foglalkozom elvi és számítástechnikai szempontból.

A téma ilyen leszűkítés mellett még mindig szerteágazó és a dolgozat két jól elkülöníthető fejezetre és a függelékre, ezeken belül több különálló pontra tagozódik. Erre való tekintettel a dolgozat a szokástól eltérően nem tartalmaz a címben foglalt tárgykör egészére vonatkozó irodalmi áttekintést és nem tárgyalja ebben az értelemben a tudományos előzményeket.

A fizikai-kémiai tulajdonságok közelítő kiszámítására irányuló törekvések kezdetei visszanyulnak a múlt század végére. Ezeket a dolgozatban idézett összefoglaló jellegű munkák és kézikönyvek részletesen ismertetik. Az egyes fejezetek anyagának kidolgozásához támpontot nyújtó forrásmunkákat és a tárgyalta szűkebb témák körében az elmúlt két évtizedben megjelent, fontosnak tartott folyóiratcikkeket a tárgyalás során idézem. A fizikai-kémiai tulajdonságok közelítő számítására alkalmas, különböző cégek által forgalomba hozott programrendszerek leírását ezzel szemben nem idézem, mert ilyen leírások általában felhasználók számára készültek és keveset mondanak a programrendszerek felépítéséről és elkészítésük részletkérdéseiről.

A dolgozat címében foglalt célkitűzés elérését nagymértékben segítette elő, hogy a Magyar Tudományos Akadémia Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézetében lehetőségem nyílt a modern számítástechnikai módszerek megismerésére és alkalmazására, továbbá, hogy gyakorlati feladatok megoldása közben számos elvi kérdés megvizsgálására is mód volt.

Köszönetet mondok dr. Hamar Károly tudományos osztályvezetőnek, a kémiai tudományok kandidátusának, dr. Almásy Gedeon tudományos főmunkatársnak, a kémiai tudományok kandidátusának /Magyar Tudományos Akadémia Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézete/, Dr. Pallai Iván egyetemi tanárnak, a kémiai

tudományok doktorának /Magyar Vegyipari Egyesülés Mérnöki Irodája/ és Veress Gábor tudományos munkatársnak /Budapesti Műszaki Egyetem/, akik a készülő kéziratot több ízben átnézték és a kidolgozás során a dolgozat felépítését és több részletkérdést illetően számos észrevétellel és tanáccsal segítették munkámat.

Részleteredmények eléréséhez segítséget nyújtottak a következők: Dr. Frey Tamás egyetemi tanár, tudományos osztályvezető, a matematikai tudományok doktora és Dr. Prékopa András egyetemi tanár, tudományos osztályvezető, a matematikai tudományok doktora /Magyar Tudományos Akadémia Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézete, Budapesti Műszaki Egyetem/, továbbá Dr. Földes Péter egyetemi tanár, a kémiai tudományok doktora /Budapesti Műszaki Egyetem/, Farkas Zoltán okl. matematikus és Járdán R. Kálmánné okl. matematikus /Magyar Tudományos Akadémia Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézete/, dr. Lehoczky Lászlóné okl. vegyészmérnök /Dunai Kőolajipari Vállalat/. Valamennyiük közreműködését hálásan köszönöm.

dr. Mórity Péter



## BEVEZETÉS

Folytonos vegyipari folyamatok optimális tervezésének és irányításának alapfeltétele a folyamat matematikai modelljének elkészítése. Elektronikus számítógép birtokában a modell segítségével elfogadható idő alatt szimulálni tudjuk a folyamatot. Ha a modell állandósult állapotra változik, akkor a paraméterek értékének szisztematikus változtatásával gazdasági optimalizálásra, ha a modell a folyamat dinamikus tulajdonságait írja le, akkor irányító algoritmus készítésére lehet a modellt felhasználni.

Modellezés során készíthetünk fizikai-kémiai vagy statisztikus modellt. Fizikai-kémiai modellt akkor lehet készíteni, ha a rendszert felépítő műveleti egységekbe belépő és onnan kilépő anyagáramoknak az egység működése szempontjából fontos fizikai-kémiai tulajdonságait ismerjük.

Ha a szükséges fizikai-kémiai tulajdonságok számértéke mérésekből vagy az irodalomból ismert, ekkor a modell elkészítése bizonyos szempontból egyszerűbb. Ha azonban általánosan használható modellt akarunk készíteni, úgy hogy a folyamat paramétereinek és az anyagáramok összetételének és anyagi minőségének megváltoztatása esetén is alkalmas legyen a folyamat szimulálására, akkor a fizikai-kémiai tulajdonságoknak az állapot-határozoóktól, az összetételtől és az anyagi minőségtől való függését egyszerűbb esetekben egyenlet, bonyolultabb esetben számítógépi eljárás alakjában kell a modellbe beépíteni. Ez még fontosabb akkor, amikor valamely szükséges fizikai-kémiai tulajdonság számértéke az irodalomban nem található és közelítő számítási módszerre vagyunk utalva.

Dolgozatom elkészítésénél az a cél vezetett, hogy néhány fontos fizikai-kémiai tulajdonság kiszámítására adjak meg modellkészítés során jól felhasználható összefüggéseket és módszereket.

A vegyészmérnöki számítások céljára általam kidolgozott módszerek:

1. fázisok között és
2. kémiai reakciók során kialakuló egyensúlyok vizsgálatára készültek.

1. A fázisegyensúlyok tárgykörében

- 1.1 a kritikus állapotátározók közelítő kiszámításával foglalkozom. Ezek a módszerek más tulajdonságok számértékének becslése szempontjából is fontosak. A továbbiakban egy- és többkomponensű rendszerek folyadék-gőz egyensúlyával;
- 1.2 folyadékok gőznyomásával;
- 1.3 folyadékelegyek folyadék-gőz egyensúlyi arányának kiszámításával;
- 1.4 egykomponensű gázfázisu rendszerek egyensúlyát leíró állapotegyenletekkel, végül
- 1.5 folyadékok felüli rétegében kialakuló egyensúlyokkal foglalkozom.

2. Az egyszerű és összetett kémiai reakciók során kialakuló egyensúlyi konverziók meghatározására

- 2.1 számítási módszert közlök és
- 2.2 a megoldás egyértelműségének bizonyítását adom.

Dolgozatomban a felsorolt tárgyköröket nem ismertetem kimerítően, hanem az általam kidolgozott módszereket és ezek alkalmazását írom le a fenti sorrendnek megfelelően.

Fizikai-kémiai tulajdonságoknak vegyésztechnológiai célokra való kiszámításánál arra kell törekedni, hogy az alkalmazott módszerek egyszerűek legyenek és gyakorlati szempontból mégis ki-elégítő eredményeket szolgáltatassanak. Nem elhanyagolható előnyökkel jár az is, hogyha a számítási eljárások egységesek, ez azt jelenti, hogy egy fizikai-kémiai tulajdonság kiszámítására lehetőleg csak egy összefüggést alkalmazzunk úgy, hogy csak az összefüggésben szereplő állandók számértéke függjön az anyagi minőségtől, de az összefüggés alakja minden vegyületre ugyanaz legyen.

Ezt a vegyipari modellezés szempontjából fontos elvet csak részben sikerült követni. Vannak módszerek, amelyek csak a vegyületeknek bizonyos osztályára érvényesek, ott is néhol homológ sorok első tagjaira nem.

Vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságai számértékének becslésére alkalmas eljárásokat Gardy [1], [2] szerint a következő csoportokba lehet osztani:

1. Interpoláción és extrapoláción alapuló módszerek. Ide tartoznak a kritikus hőmérséklet és a kritikus térfogat kiszámítására szolgáló módszereim. Ezeknek lényege az, hogy ezek a módszerek vegyületek homológ soraiban a szénatomszám függvényeként adják meg az említett kritikus tulajdonságok számértékét. Kimutattam, hogy a szénatomszám behelyettesítésével az összefüggés megállapításánál figyelembe nem vett vegyületek kritikus állapotjelzőit szénatomszámok megvizsgált intervallumában interpolációval, azonkívül - kellő óvatossággal - extrapolációval határozhatjuk meg. [M8], [M9], [M24]-[M27].
2. Az általánosításon alapuló módszerek. Ide tartoznak a megfelelő állapotok tételén és ennek különféle általánosítá-

sain alapuló módszerek. Ha az állapothatározókat alkalmas vonatkoztatási állapothatározók törtrészeiben fejezzük ki, akkor a folyadékok és gázok állapotegyenlete nemcsak az anyagi minőségtől független alakú, hanem a benne szereplő állandók számértéke is minden vegyületre ugyanaz. Ebben a tárgykörben módszert dolgoztam ki a vonatkoztatási állapothatározók számértékének optimális meghatározására és megvizsgáltam, hogy ezek milyen összefüggésben vannak a molekulaszervezetével.

3. A szintézisen alapuló módszerek.

Az ide tartozó módszerek klasszikus példája a mólrefrakciónak atom-, csoport- és kötésinkrementumokból összeadással való kiszámítása. Ebbe a csoportba tartoznak a gőznyomás, a kritikus nyomás és a felületi feszültség közelítő kiszámítására kidolgozott módszereim. [M1], [M8], [M9], [M15], [M17], [M19].

4. A legáltalánosabb számítási módszerek azok, amelyeket tapasztalati összefüggések grafikus ábrázolásával és a görbék egyenletének meghatározásával kapunk. Az ide tartozó legegyszerűbb összefüggések olyanok, hogy bizonyos tulajdonságok számértékének valamely algebrai kifejezése univerzális állandóval egyenlő. Ilyen összefüggés pl. A Trouton-szabály.

Dolgozatomban főleg egykomponensű rendszerekre, kémiai szempontból vegyületekre vonatkozó számításokkal foglalkozom, de foglalkozom elegyek tulajdonságaival is [M47], [M50] a folyadék-gőz egyensúlyokat és a kémiai egyensúlyokat tárgyaló részekben. Elegyek tulajdonságainak a komponensekéből való kiszámításával kapcsolatban megvizsgálom, hogy az egyes tulajdonságok számértékének kiszámításánál az elegyszabály melyik konkrét alakjának alkalmazásával érjük el a legnagyobb pontosságot.



A számítógép nyújtotta előnyöket nemcsak bonyolult összefüggésekbe való helyettesítésre, a modellek végigszámítására, hanem a modellekbe beépített fizikai-kémiai tulajdonságokat számító összefüggések felállításához, továbbá több lehetséges számítási módszer gyors kipróbálására és a legalkalmasabb összefüggés megkeresésére is eredményesen használhatjuk fel.

A dolgozatban leírt számítási módszerek kidolgozásához számos matematikai és számítástechnikai módszer alkalmazására volt szükség. Ezeket a Függelékben ismertetem. A matematikai és számítástechnikai módszerek egy része ismert elvek felhasználásával kidolgozott eredeti programok vagy számítógépi eljárások, más részük saját gondolaton alapszik. Olyan eset is előfordult, amikor meglévő programot vagy számítógépi eljárást kellett átalakítani úgy, hogy minden olyan speciális esetben is alkalmazható legyen, amelyre készítőik során nem gondoltak. Ezeket a számítástechnikai módszereket is magában foglalja a dolgozat annak hangsúlyozásával, hogy a dolgozat megírásánál elsőrendű szempont vegyész-mérnöki számítások, vegyipari műveleti egységek modellezése céljára készített módszereim bemutatása volt.

A felhasznált, a dolgozat célkitűzései szempontjából átalakított és újonnan kidolgozott számítástechnikai módszereket a fenomenologikus összefüggések felállításának módszertana által megkövetelt logikai sorrendben ismertetem. Ennek a sorrendnek az az alapja, hogy először adva vannak a mérési adatok, ezekből ki kell szűrni a valószínűen hibás eredményeket. Ezután meg kell vizsgálni, milyen változók között van összefüggés, majd meg kell állapítani az összefüggés konkrét alakját, más szóval: modellezni kell a jelenséget. A következő lépés a modell alkalmazása konkrét számítási feladatok megoldására. Végül következik a modell alkalmazása optimalizálás céljára.

A következő fejezetekben leírt összefüggések nagy része a megfelelő állapotok tételének tárgykörével kapcsolatos. Módszereket adok meg a tétel alkalmazásához szükséges kritikus állapothatározók kiszámítására és számítási módszereket dolgoztam ki a tétel általánosításaival. Ezért a következő fejezetben a megfelelő állapotok tételének tárgykörével kapcsolatos, vegyészmérnöki számítások szempontjából fontos ismeretek rendszerezését közlöm.

## 1. A MEGFELELŐ ÁLLAPOTOK TÉTELE

Folyadékok és gázok állapotának leírására nagyszámu

$$F(p, v, T) = 0$$

alaku egyenlet ismeretes. Az erre vonatkozó nagyszámu irodalmi adatból csupán néhányra hivatkozom ([3], [4], [5], [6]). Az ilyen egyenletek, az un. állapotegyenletek összefüggést állapítanak meg folyadékok és gázok  $p$  nyomás,  $v$  térfogat és  $T$  hőmérsékletértékei között. Az ismert állapotegyenletek általában nem egyetemes érvényűek, mivel a bennük szereplő állandók értéke függ a folyadék vagy gáz anyagi minőségétől és gyakran a vizsgált hőmérséklet- és nyomástartománytól.

Pethő Á. a dimenzióelmélet alaptételének felhasználásával bebizonyította [7], hogy a három tapasztalati állandót tartalmazó

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0 \quad /1.1/$$

alaku állapotegyenletekből az  $a$ ,  $b$ ,  $R$  állandókat alkalmasan választott un. vonatkoztatási állapothatározók, a  $p_0$ ,  $v_0$ ,  $T_0$  vonatkoztatási nyomás, térfogat ill. hőmérséklet bevezetésével ki lehet küszöbölni azáltal, hogy az állapothatározókat a vonatkoztatási állapothoz tartozók törtrészeiben fejezzük ki. Ezáltal /1.1/ egyenletünket

$$f_1(p, v, T, p_0, v_0, T_0) = 0 \quad /1.2/$$

ill.

$$f_2\left(\frac{p}{p_0}, \frac{v}{v_0}, \frac{T}{T_0}\right) = 0 \quad /1.3/$$

vagy a

$$\Pi = \frac{p}{p_0}, \quad \phi = \frac{v}{v_0}, \quad \Theta = \frac{T}{T_0}$$

jelölés bevezetésével

$$f_3(\Pi, \phi, \Theta) = 0 \quad /1.4/$$

alakban írhatjuk fel. A megfelelő állapotok tételének [8], [9] értelmében /1.4/ egyenlet valamennyi folyadékra ill. gázra azonos alakú és a benne szereplő állandók számértéke az anyagi minőségtől független. A folyadékok és gázok viselkedésében az anyagi minőségtől függő különbözőségeket így a vonatkoztatási állapot különbözőségében lehet keresnünk.

A megfelelő állapotok tételének értelmében alkalmas állapot-egyenlet és jól választott vonatkoztatási állapot birtokában feltételezhetjük, hogy a gyakorlati célokat szolgáló számítások egyszerűvé és mégis kielégítő pontosságúvá válnak. A megfelelő állapotok tételét elsőnek van der Waals mondta ki abban az alakban, hogy valamennyi folyadék és gáz redukált nyomása a redukált térfogatnak és a redukált hőmérsékletnek univerzális függvénye, ha a redukciót a kritikus állapotátározókra végezzük el [10], vagyis ha a vonatkoztatási állapot a kritikus állapot. Ezt az /1.4/ egyenlettel formailag analóg

$$f_4(\pi, \varphi, \vartheta) = 0 \quad /1.5/$$

vagy a

$$\pi = \pi(\varphi, \vartheta)$$

egyenlettel fejezhetjük ki, ahol  $\pi$ ,  $\varphi$  és  $\vartheta$  az állapotátározóknak a kritikus állapotátározókra redukált értékét jelenti:

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \vartheta = \frac{T}{T_k}$$

A megfelelő állapotok tételére vonatkozó ismeretek jó összefoglalását találjuk Lydersen és munkatársai [11], valamint Leland és munkatársa közleményében [12].

A megfelelő állapotok tétele /1.4/ és /1.5/ egyenlettel kifejezett alakjában azonban csak közelítőleg érvényes. Nernst [13] szerint pl. a megfelelő állapotok tétele akkor érvényes, ha az összehasonlított vegyületek kritikus hőmérsékletei nem

nagyon különböznek egymástól. Teljesen használhatatlan a tétel, ha ezek nagymértékben eltérők.

Több kísérlet történt arra vonatkozólag, hogy az /1.4/ típusu állapotegyenlettel elérhető pontosságot növeljék.

1. A megfelelő állapotok tételétől való kismértékű eltérések kiküszöbölésére a legegyszerűbben úgy járhatunk el, hogy az állapothatározókat alkalmas nem-lineáris összefüggéssel transzformáljuk. Jól megválasztott transzformációval elérhetjük, hogy a megfelelő állapotok tételét a transzformált változókra felírva a tapasztalattal jobb egyezést kapjunk, mint a tétel eredeti alakjával.
2. A pontosság növelésének második utja, hogy /1.4/ helyett az említett állapothatározókon kívül, vagy ezek helyett más fizikai mennyiségeket is tartalmazó állapotegyenletet állítsunk fel.

Az /1.4/ egyenlet helyett tehát az

$$f_5(\pi, \varphi, \psi, \alpha, \beta, \dots) = 0$$

alaku állapotegyenletet kell tekintenünk, ahol  $\alpha, \beta, \dots$  a folyadékok, illetve gázok állapotának jellemzésére alkalmas fizikai mennyiségekből képzett dimenziómentes kifejezések. Meg kell keresnünk azokat a fizikai mennyiségeket, amelyekből a kívánt cél elérése érdekében dimenziómentes kifejezéseket képezni érdemes és meg kell vizsgálnunk, mi a tétel ilyen módon bővített alakjának, az  $f_5$  függvénynek konkrét alakja.

3. Harmadik lehetőség az, hogy megvizsgáljuk, milyen összefüggésben vannak az egyenletben szereplő, első közelítésben állandónak tekinthető mennyiségek a molekulaszervezettel.

4. Végül még egy lehetősége a pontosság növelésének a kritikus állapot helyett más vonatkoztatási állapot bevezetése. Ebben az esetben az állapotthatározók számértékét a vonatkoztatási állapotthatározók számértékének törtrészeiben fejezzük ki.

A pontosság növelésének ez utóbbi két módszerét természetesen együtt is alkalmazhatjuk.

A megfelelő tételének ismertebb általánosításai a következők:

- 1.1 A hőmérséklet transzformációján alapszik Florin módszere folyadékok redukált gőznyomásának kiszámítására. A módszer lényege a redukált tenzióegyenletnek olyan módosítása, hogy benne az abszolút hőmérséklet helyett ennek egy  $T = T(\tau)$  univerzális, táblázatban megadott függvénye szerepeljen. Ezzel elérhető, hogy a redukált tenzió-egyenletnek megfelelő "tenzió-egyenletek" kismértékű, de nagyobb hőmérséklet-közben észrevehető görbülete kiküszöbölődik [14].
- 1.2 Az állapotegyenlet a redukált hőmérsékleten, nyomáson és térfogaton kívül, vagy részben ezek helyett egyéb dimenziómentes kifejezéseket is tartalmaz.
  - 1.2.1 Az összefüggésben a redukált térfogat helyett a  $z=pV/RT$  kompresszibilitási tényező, a redukált viszkozitás (Hougen és Watson [15]), a redukált hővezetőképesség (Gamson és Hougen [16]), gázok fajhőjének, illetve entalpiájának és tökéletes gázállapotra vonatkozó fajhőjének és entalpiájának különbsége, [17], illetve fugacitása [18] szerepel.

1.2.2 Az összefüggésben a redukált állapothatározókon kívül egyéb dimenziómentes kifejezések is szerepelnek.

a/ A leggyakrabban alkalmazott ilyen dimenziómentes kifejezés a  $z = pV/RT$  egyenlettel definiált kompresszibilitási tényezőnek a kritikus pontban felvett  $z_k$  értéke [19]. A megfelelő állapotok tételének ennek bevezetésével általánosított alakja azt mondja ki, hogy ha két vegyületnek nemcsak a redukált nyomása és redukált hőmérséklete, hanem kritikus kompresszibilitási tényezője is azonos, akkor a redukált térfogatok azonosak. Ezt az összefüggést rendszerint nomogram alakjában adják meg [20].

b/ Ilyen kifejezés a Riedel [21] szerint az

$$\alpha = \frac{d \log p}{d \log T} \quad /1.6/$$

egyenlettel definiált paraméternek a kritikus pontban felvett értéke ( $\alpha_k$ ), az un. kritikus paraméter. Ennek felhasználásával a megfelelő állapotok tétele alapján számíthatjuk ki folyadékok redukált sűrűségét [22], hőtágulási együtthatóját, telített gőzök  $z = pV/RT$  kompresszibilitási tényezőjét, az előbb definiált  $\alpha$  értéket, a moláris párolgáshő és a kritikus hőmérséklet hányadosát [23], az izoterm kompresszibilitást, az Eötvös-féle állandót és a hővezetőképességét [24].

A kritikus paraméter felhasználásával elvégezhető számítások terén elért újabb eredményeket Stein [25] foglalja össze.

c/ A megfelelő állapotok tétele némely alakjának általánosítására alkalmas dimenziómentes mennyiség az  $\omega = -\log p/p_k - 1$  kifejezésnek  $T/T_k = 0.7$ -nél felvett értéke (Curl és Pitzer [26].) Az így definiált  $\omega$  annak mértéke, hogy a különféle vegyületek molekulái mennyire térnek el a gömbalaktól.

Hirschfelder és munkatársai [27] a megfelelő állapotok tételét úgy általánosítják, hogy két új paramétert, a kompresszibilitási tényezőnek a kritikus állapotban felvett  $z_k$  értékét és az /1.6/ egyenlettel definiált  $\alpha$  paramétert vezetnek be.

1.3 A megfelelő állapotok tételét kiegészíthetjük a szóban forgó vegyületekben előforduló atomokra, csoportokra és kötésekre jellemző inkrementumokból összeadással kiszámítható mennyiségekkel is.

Kimutattam, hogy a redukált gőztenióegyenlet a tapasztalattal jobban egyező eredményeket ad, ha a benne szereplő állandót nem tekintjük az anyagi minőségtől függetlennek, hanem atom-, csoport- és kötésinkrementumokból való összeadással minden vegyületre külön kiszámítjuk. [M1].

1.4 Már régebben ismertünk néhány olyan összefüggést, amelyekben a vonatkoztatási állapotátározók részben, vagy egészben nem a kritikus, hanem más alkalmas állapotátározók.

Sugden [28] szerint a redukált folyadéksűrűség és a redukált gőzsűrűség különbsége a redukált hőmérséklet univerzális függvénye:



$$\frac{D}{D_0} - \frac{d}{D_0} = \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{3/10}$$

A sűrűségeket ebben az összefüggésben az abszolút zéruspontra extrapolált sűrűségek törtrészeiben kell kifejezni.

Folyadékok gőznyomását közelítőleg kiszámíthatjuk a

$$\log (p/p_f) = A(1-T_f/T)$$

egyenlettel, ahol a gőznyomást és a hőmérsékletet a  $p_f = 1$  atm vagy 760 Hg mm vonatkoztatási nyomás, illetve a  $T_f$  normális forráspont törtrészeiben fejezzük ki. Feltételezve, hogy a megfelelő állapotok tétele és a Guldberg-Guye szabály [29] érvényes, az A állandó számértéke valamennyi folyadékra közös. Ez azonban csak közelítően van így: Cragoe szerint még a hasonló típusú vegyületeknél sem állandó, hanem a normális forráspont lineáris függvénye [30].

Némely fizikai-kémiai tulajdonság számértékének közelítő kiszámítására előnyösen használhatjuk a megfelelő állapotok tételét, ha a hőmérsékletet nem a kritikus hőmérséklet törtrészeiben, hanem a

$$\theta = \frac{T-T_h}{T_k-T_h}$$

képlettel definiált hőmérsékleti skála egységeiben fejezzük ki. Itt  $T_h$  a hőmérsékleti skálán a hármaspont hőmérséklete. A hármaspontban  $\theta = 0$ , a kritikus pontban  $\theta = 1$ . Ez a hőmérsékleti skála a folyékony fázis állapotának jellemzésére alkalmasnak látszik [31].

A kritikus állapothatározók helyett más vonatkoztatási állapothatározók bevezetésének fontosságára újabban is többen hívták fel a figyelmet. Így Yakovlev [32] sze-

rint, mivel az állapotváltozóknak a kritikus pontban és másutt mért értékeit hibák terhelik, azokat a kritikus állapotváltozókat kell kiválasztani, amelyekkel a kísérleti adatok megközelítése a legpontosabb, Stein [33] szerint a vonatkoztatási állapotváltozó helyes megválasztásától nagymértékben függ, hogy az állapotváltozó széles tartományban jól közelítse egy állapotegyenlet a mérési adatokat, Yang és Yendall [34] van der Waals-típusu egyenleteken megállapította, hogy a vonatkoztatási állapotnak nem kell okvetlen a kritikus állapotnak lenni, hanem ennek paramétereit optimalizálással kell meghatározni.

Gőzükkel egyensúlyban lévő folyadékok móltérfogatának kiszámításánál Gunn és Yamaha [35] olyan vonatkoztatási móltérfogatot javasol, amely a móltérfogatnak egy rögzített hőmérsékleten vett értékéből és a Curl-Pitzer-féle, 2/c pontban említett  $\omega$  értékből univerzális összefüggéssel számítható ki.

Holleran [36]-[39] vonatkoztatási állapotváltozókként a  $T_B$  Boyle-féle hőmérsékletet, a móltérfogat abszolút zérus hőmérsékletre és zérus nyomásra extrapolált  $V_O$  értékét, vonatkoztatási nyomásként a  $P_O = RT_B/V_O$  képlettel definiált mennyiséget vezeti be.

Az ebben a tárgykörben elért eredményeimet később (a 4. fejezetben) közlöm.

## 2. FÁZISEGYENSULYOKKAL KAPCSOLATOS SZÁMITÁSOK

### 2.1 Folyadékok kritikus állapothatározóinak kiszámítására ismert közelítő eljárások

A fázisegyensúlyokkal kapcsolatos számításokkal foglalkozván elsőként a kritikus állapothatározók közelítő kiszámítására szolgáló eljárásokat tanulmányoztam. Ezt az is indokolja, hogy a megfelelő állapotok tételének alkalmazásánál a vonatkoztatási állapot rendszerint a kritikus állapot.

Igy kétkomponensű rendszerek egyensúlyi viszonyait többek között a van Laar-egyenlettel [40], [41] lehet leírni és ennek az egyenletnek az állandóit Carlson és Colburn [42] szerint a kritikus hőmérsékletből és a kritikus nyomásból lehet kiszámítani. Ezért, valamint egyéb közelítő összefüggések alkalmazásához is szükség van a kritikus állapothatározók számértékére.

A kritikus állapothatározók közelítő kiszámítására általánosan használaton és ismertebb eljárásokat az irodalom részletesen tárgyalja [43-50]. A következőkben a kézikönyvekben szereplő összefüggések közül a fontosabbakat, valamint a legújabb irodalomban közöltek az alábbi szempontok szerint ismertetem.

A kritikus állapothatározókat ki lehet számítani:

- a/ a molekulaszulóból,
- b/ szerves vegyületek homológ sorai esetében a molekulában előforduló szénatomok számából,
- c/ egyéb fizikai-kémiai tulajdonságokból.

Előfordulnak olyan összefüggések is, amelyek a felsorolt módszereket kombináltan alkalmazzák.

Az a/ és b/ alatti módszerek lényegében nem különböznek egymástól, mivel szerves vegyületek homológ soraiban a molekulaszám a szénatomszám lineáris függvénye.

Az ide tartozó összefüggések csoportosítása:

Az összefüggésekben lényegében a molekulaszám

1. különböző hatványainak lineáris kombinációja (egyszerűbb esetben első- vagy másodfoku polinomja),
2. racionális törtfüggvénye,
3. exponenciális függvénye,
4. logaritmus

fordul elő.

A felsorolt módszereken alapuló fontosabb összefüggések az egyes állapotváltozók kiszámítására a következők:

(A képletekben szereplő latin betűk univerzális, a görög betűk homológ sorokra jellemző állandókat jelentenek.)

#### 2.1.1 Kritikus hőmérséklet

a/ A kritikus hőmérséklet kiszámítása a molekulaszámból.

Mathur és munkatársai szerint szénhidrogének homológ soraira

$$T_k = \alpha \log M + \beta,$$

szerves folyadékok egyéb homológ soraira

$$T_k = \alpha M^\beta$$

érvényes [49].

Varshni és Mitra összefüggése n-parafinokra [50]:

$$\log T_k = \alpha + \beta x + \gamma x^2$$

ahol

$$x = \frac{1}{\sqrt{M}}$$

b/ A kritikus hőmérséklet kiszámítása a szénatomszámból.

Talati összefüggése n-parafinokra [51]

$$T_k = \alpha \sqrt{n} + \beta$$

Kurata és Ishida [52] szerint ugyancsak n-parafinoknál

$$\frac{1}{T_k} = \alpha + \beta \left( \frac{1}{2n} + \frac{1}{n^{1/2}} \right)$$

vagy

$$\frac{1}{T_k} = \alpha + \beta n^{-2/3}$$

Michael és Todos [53] szerint

$$T_k = \alpha \cdot \log(n+2) + \beta$$

érvényes.

Corner [54] az  $n = 3$  és  $8$  közötti szénatomszámú n-parafinok kritikus hőmérsékletének kiszámítására egy sor képletet állított össze. Ezek közül a leghasználhatóbbak:

$$\log T_k = \alpha + \beta \log(n+\gamma)$$

$$\log \frac{T_k}{n} = \frac{\alpha + \beta n}{1 + \gamma n}$$

c/ Egyéb összefüggések a kritikus hőmérséklet kiszámítására. Ezek között legfontosabb a kritikus hőmérséklet kiszámítása a  $T_f$  normális forráspontból.

Varshni és Mitra összefüggése n-parafinokra [55]

$$T_k = \alpha T_f^\beta$$

ennek  $\beta = 1$ -re vonatkozó speciális esete a Guldberg-Guye-szabály [56]

$$T_k = aT_f$$

amely a legrégebb, általánosan ismert ilyen összefüggés. A Guldberg-Guye szabály csak közelítőben érvényes, viszont a benne szereplő állandó valamennyi vegyületre közös:  $a = 1.6$ .

Varshni szerint [57]-[59] n-parafinokra:

$$\frac{T_f}{T_k} = \alpha T_f + \beta$$

és

$$\left(\frac{T_f}{T_k}\right)^8 = \alpha \cdot n + \beta$$

ahol n a molekulában előforduló szénatomok számát jelenti. Marschner és Beverly szerint [60]

$$\frac{1}{T_k} = a + \alpha \left(\frac{1}{T_f} - a\right)$$

Varshni és Mitra n-parafinokra vonatkozó összefüggésében [58] az M molekulaszám is előfordul:

$$\log \frac{T_k}{T_f} = \alpha x + \beta x^2$$

ahol

$$x = \frac{1}{\sqrt{M}}$$

A  $T_f/T_k$  hányadost atom- és kötésinkrementumokból számítja ki Thomas [61] és Lydersen [63]. Jelöljük a megfelelő inkrementumok összegét  $S$ -sel, így

$$\frac{T_f}{T_k} = S,$$

illetve

$$\frac{T_f}{T_k} = a + S - S^2.$$

Mitra [64] szerint  $n$ -parafinok kritikus hőmérsékletének és normális forráspontjának különbsége az  $n$  szénatom-szám növekedtével nő:

$$T_k - T_f = \alpha - \frac{\beta}{n}$$

Lucskij [65] szerint a kritikus hőmérsékletet a polarizálhatóságból és a dipólus-momentumból lehet kiszámítani.

### 2.1.2 Kritikus nyomás

A kritikus nyomás közelítő kiszámítására szolgáló ismertebb összefüggések tekintetében ismét az irodalomra utalok ([44]-[49]). Ezek között nagyobb számmal akadnak olyanok, amelyek lehetővé teszik, hogy a  $T_k$  kritikus hőmérsékletet és a  $V_k$  kritikus térfogatot vagy pusztán a szerkezeti képlet ismerete alapján, vagy más fizikai mennyiségekből, tehát a többi kritikus adattól függetlenül kiszámíthatassuk, a  $p_k$  kritikus nyomást viszont általá-

ban a kritikus hőmérsékletből és a kritikus térfogatból legtöbbször a Meissner-Redding-féle

$$P_k = \frac{20,8 T_k}{V_k - 8} \quad /2.1/$$

összefüggéssel [66], vagy egyéb összefüggésekkel [67]-[75] számítják ki. Mivel a kritikus nyomásnak a kritikus hőmérsékletből és esetleg a kritikus térfogatból kiszámított értéke nemcsak a felhasznált összefüggések közelítő érvényessége, hanem a (rendszerint szintén közelítő eljárással számított) kritikus hőmérséklet és kritikus térfogatértékek hibája folytán is hibás, célszerűbb a kritikus nyomást a többi kritikus állandótól függetlenül kiszámítani. A kritikus nyomás közvetlen kiszámítására alkalmas néhány olyan összefüggést, amelyek alkalmazásánál csupán a vegyület szerkezeti képletét kellene ismernünk, aránylag kisebb számban és elsősorban a normális parafinokra vonatkozóan találunk az irodalomban.

a/ A kritikus nyomás kiszámítása a szénatomok számából. Aten [75], illetve Merckel [76] szerint normális parafinok kritikus nyomásának logaritmus a molekulában előforduló szénatomok  $n$  számával

$$\log p_k = \alpha n^\beta \quad \text{illetve}$$
$$p_k = (\alpha + \beta n + \gamma n^2)^d \quad \text{szerint függ}$$

össze.

Varshni és Srivastava [77] szerint a kritikus nyomás reciproka, Varshni [57] szerint pedig a



$$\gamma = \frac{1000}{\log p_k - 0.55}$$

mennyiség normális parafinoknál a szénatomszám lineáris függvénye, azaz

$$\frac{1}{p_k} = \alpha \cdot n + \beta$$

illetve

$$\gamma = \alpha \cdot n + \beta$$

vagy másképpen:

$$\log p_k = \frac{\alpha + \beta n}{1 + \gamma n}$$

b/ Egyéb összefüggések. Benkő módszere. [78], [79]:

$$p_k = \frac{A}{\sqrt{m}}$$

ahol  $m$  a molekulában előforduló atomok összes száma. Itt  $A$  valamennyi vegyületre közös állandó.

Riedel [80] szerint a  $\sqrt{\frac{M}{p_k}}$ , Grunberg [71] szerint az  $(M p_k)^3$  mennyiség atom- és kötésinkrementumokból való összeadással számítható ki.

Herzog [74], valamint Michael és Thodos [81] szerint a kritikus nyomás a  $P$  parachorral is kifejezhető. Herzog szerint:

$$\log p_k = \alpha + \beta \cdot \log P.$$

### 2.1.3 Kritikus térfogat

A kritikus térfogat közelítő kiszámítására is több általánosan elterjedt módszer ismeretes [19], [44-47], [78], [85]. Ezek között vannak olyanok, amelyek additív mennyiségből, a parachorból [86] vagy a mólrefrekcióból [87] számítják ki a kritikus térfogatot. Kiszámítható a kritikus térfogat a szénatomszám első és másodfokú függvényeként [84]. A molekulaszámból és a d sűrűségből

$$V_k = aM^b d^c$$

univerzális képlettel számíthatjuk ki a kritikus térfogatot [85].

Joliet [86]-[87] az atomok méretéből és az atomok közti távolságokból számítja ki szervetlen és szerves vegyületek kritikus térfogatát.

### 2.1.4 Módszerek mindhárom kritikus állapototározó közelítő kiszámítására

Az ebbe a csoportba tartozó összefüggések

- a/ vagy formailag azonosak mindhárom kritikus állapototározóra, vagypedig,
- b/ mindhárom kritikus állapototározó egyidejű kiszámítását teszik lehetővé.
- a/ Horvath [88] szerint teljesen halogénezett szénhidrogének homológ soraira

$$X = \alpha + \beta M,$$

ahol X a három kritikus paraméter bármelyikét jelentheti.

Nagata [89] szerint a kritikus paraméterek értékét a szénatomszámból számíthatjuk ki

$$\log(X-\alpha) = \beta + \gamma n^{\delta}.$$

- b/ A három kritikus állapothatározó együttes, iterációval való meghatározását írja le Fishtine [90], valamint Hakuta és Hirata [91].

#### 2.1.5 A kritikus állapothatározók összefüggése egymással

Ebbe a csoportba egyrészt olyan összefüggések tartoznak, amelyek egyik kritikus állapothatározónak a másiktól való kiszámítására, másrészt pedig a  $z_k = \frac{P_k V}{T_k}$  összefüggéssel definiált kritikus koefficiens kiszámítására szolgálnak.

- a/ A kritikus állapothatározóknak egymásból való kiszámítására szolgáló összefüggések közül legismertebb a már idézett /2.1/ egyenlet, a Meissner-Redding-féle összefüggés [66].

Viswanath [92] univerzális összefüggése:

$$V_k = a + b \cdot \frac{T_k}{P_k}$$

Ennek  $a = 0$ -ra vonatkozó speciális esete az egyesített gáztörvényből levezethető legegyszerűbb ilyen természetű összefüggés:

$$Z_k = \text{konst.}$$

Normális parafinok kritikus hőmérséklete és nyomása között a következő összefüggések állnak fenn:

Grunberg [71] szerint

$$\frac{MP_k}{T_k} = \alpha$$

Varshni [68] szerint közelítőleg

$$T_k \sqrt{P_k} = \alpha,$$

nagyobb pontossággal

$$T_k \sqrt{P_k} + \frac{\beta}{T_k \sqrt{P_k}} = \alpha$$

érvényes. Ugyancsak Varshni [70] szerint

$$T_k^3 = \frac{\alpha}{P_k} + \beta.$$

Szintén n-parafinokra Varshni [67], illetve Mitra [64] szerint a

$$\frac{T_k^2}{\sqrt{P_k}}, \text{ illetve az } \frac{n}{\log\left(\frac{T_k}{P_k}\right)}$$

kifejezések értékét, mint az n szénatomszám lineáris függvényét lehet kifejezni.

Atom- és kötésinkrementumok összegezésére vezet vissza a kritikus hőmérséklet és kritikus nyomás összefüggését Thomas [62]. Megállapítja, hogy az

$$A = \frac{\log \frac{P_k}{P_f}}{\frac{T_k}{T_f} - 1}$$

kifejezés értéke atom- és kötésinkrementumokból tevődik össze. (Itt  $p_f$  a normális forrásponthoz tartozó gőznyomást jelenti.) Ha tehát

ismerjük egy vegyület normális forráspontját és kritikus hőmérsékletét (vagy nyomását), akkor kritikus nyomását (vagy hőmérsékletét) a Thomas által közölt inkrementum-táblázat segítségével kiszámíthatjuk.

Thodos, [93]-[95] a kritikus állapotathározók kiszámítása a van der Waals-féle állapotegyenletre vezeti vissza úgy, hogy ennek állandóit lényegében atom-, csoport- és kötésinkrementumokból számítja ki.

Meissner már hivatkozott dolgozatában [45] a kritikus nyomást a kritikus hőmérsékletből, a parachorból és a mólrefrekációból számítja ki.

- b/ A kritikus hoefficiens kiszámítása Kurata és Isida szerint [52] n-parafinok homológ sorában a szénatomszám bonyolult logaritmikus függvényével történhetik. Ez a módszer azonban gyakorlati szempontból kevésbé jelentős.

## 2.2 Néhány új módszer a kritikus állapotathározók kiszámítására

Az ismerttetett összefüggéseket általánosságban értékelve megállapíthatjuk, hogy pontosság tekintetében nehéz különbséget tenni köztük. A közleményekből - amelyekben az eljárásokkal elérhető pontosságról szó esik - az derül ki, hogy az összefüggések legnagyobb részével néhány százalékos pontosságot lehet elérni és kevés olyan összefüggés van, amely 1 %-nál nagyobb pontosság elérését teszi lehetővé. Ilyen összefüggéseket tartalmaz pl. a [87] alatt idézett dolgozat, amelyek azonban a vegyületek jól körülhatárolt szűk csoportjaira vonatkoznak.

Az eljárásokkal elérhető pontosságot nehéz megítélni, mert a legtöbb közlemény azokon a vegyületeken mutatja be a módszer használhatóságát, amelyeket az összefüggés levezetésénél felhasználtak. Nem könnyű előre megmondani, hogy valódi extrapoláció, vagyis eddig még nem mért kritikus állapotváltozók értékének közelítő számítása mennyire megbízható eredményre vezet.

A kritikus állapotváltozók közelítő kiszámítására vegyészmérnöki számításokra alkalmas olyan módszerek kidolgozását tűztem ki célul, amelyek egyszerű, áttekinthető és könnyen kezelhető összefüggéseken alapulnak, a vegyületek elég tág körére alkalmazhatók, és amelyeknek pontossága legalább akkora, mint a közismert összefüggéseké, a számított és mért értékek eltérése nem nagyobb, mint a különböző forrásokból származó mérési adatok eltérése, de mindenesetre vegyészmérnöki számítások céljára megfelelő.

Az ismert összefüggések egy része úgy küszöböli ki a kísérleti hibákat, hogy a kritikus állapotváltozók számértékét alkalmas kitevőre hatványozza, vagy ezek logaritmusát veszi és ezeknek a molekulaszervezettel való összefüggését vizsgálja. Ilyen módon az adatok kísérleti hibái kiegyenlítődnek és a számított értékeknek az észleltektől való eltérése rendszerint még mindig nem haladja meg a mérési hibákat. Szerves vegyületek fontosabb és gyakrabban előforduló homológ soraival kapcsolatban a következő kérdést vetettem fel:

Milyen alaknak kell az  $X = X(n)$  függvénynek lenni ahhoz, hogy vele az  $X$  kritikus állapotváltozók értékét, mint a szénatomszám függvényét egy homológ soron belül jól megközelítsük. Ismeretes, hogy  $X(n)$  nem állandó és nem is elsőfokú függvény.

Megkísérelhetjük, hogy ezt az összefüggést hatványsorral fejezzük ki, mivel Weierstrass tétele [96] szerint minden folytonos függvényt elegendően nagy fokszámu polinommal tetszőleges pontossággal meg lehet közelíteni. Ilyen hatványsor tulságosan sok állandót tartalmazna és ezek kiszámítása hosszadalmas volna. Célszerűbbnek látszott, hogy X helyett ennek logaritmusát közelítsem meg alkalmas  $f(n)$  függvénnyel és

$$\log X = f(n)$$

összefüggés konkrét alakját keressem.

Első közelítésként feltételezhetjük, hogy  $f(n)$  elsőfoku függvény, vagyis

$$\log X = An + B \quad /2.2/$$

### 2.2.1 Kritikus nyomás

Kimutattam, hogy /2.2/ típusu egyenletekkel a kritikus nyomást 58 folyadék esetében 1.5 atm átlagos hibával, a n-parafinokét (ha  $4 \leq n \leq 12$ ) 0.5 atm. átlagos hibával lehet becsülni. Kimutattam továbbá, hogy a parafinok aromás szénhidrogének, alifás alkoholok zsirsavak, észterek, éterek és aminok homológ sorában  $A < 0$  és ebből  $\lim_{n \rightarrow \infty} p_k = 0$  következik. [M8], [M9].

A számított és mért értékek összehasonlításának megítélésére alkalmas táblázat az 1. mellékletben található.

A /2.2/ egyenlet azonban a többi kritikus állapotatórózó kiszámítására nem alkalmas.

2.2.2 Mindhárom kritikus állapototárózó [M29], [M32]

Mindhárom kritikus állapototárózó közelítő érté-  
kének kiszámítására alkalmasak az

$$f(n) = n \log(n+c) + b$$

alaku összefüggések. Más szóval a

$$\log X = a \log(n+c) + b \quad /2.3/$$

összefüggés érvényes.

A /2.3/ összefüggés állandóit két lépésben: egy-  
változós optimalizálással és lineáris regresszi-  
óval határoztam meg. Először  $c$  helyébe különféle  
egész számokat helyettesítettem és megvizsgáltam,  
hogy  $c$  mely értékénél közelíti meg a korrelációs  
együttható abszolút értéke 1-et a legjobban, utá-  
na lineáris regresszióval határoztam meg  $a$  és  $b$   
értékét. Legjobb közelítésnek azt tekintetem,  
amelyre az eltérések négyzetösszege a legkisebb.

A /2.3/ egyenletben szereplő állandók számértékét  
az 1. táblázatban foglaltam össze. Az összefüggés-  
ben szereplő állandók meghatározásához felhasz-  
nált kritikus hőmérséklet- és kritikus térfogat-  
értékek [M24]-[M27] dolgozataimból származnak. A  
kritikus nyomásnak  $p_k$  mért és  $p'_k$  számított érté-  
két, valamint a  $\delta = p'_k - p_k$  eltérést a 2. mellék-  
letben foglaltam össze. A kritikus hőmérséklet,  
kritikus térfogat, illetve kritikus nyomás köze-  
lítő meghatározásának átlagos hibája  $2,5 K^0$ ,  $2,0$   
ml/mól, illetve  $1,3$  atm. Utóbbinál, ha csak a  
szénhidrogéneket vesszük figyelembe,  $0,4$  atm.



1. táblázat

A /2.3/ egyenletben szereplő állandók

Homológ sor	$T_k$			$V_k$			$p_k$			
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	
n-paraffinok	0,3352	2,4722	-1	1,2974	1,3912	2	-1,2212	2,7855	6	1
Cikloparaffinok	0,3393	2,5057	-1	1,3041	1,3131	2	-0,4885	2,0313	2	39
Alkilbenzolok	0,2274	2,6143	-2	2,235	0,0192	6	-0,4072	1,8179	-4	1
n-alkanok	0,4337	3,3160	6	1,2068	1,4961	2	-1,5194	-3,1761	6	
zsírsavak	0,2738	2,5263	6	-	-	-	-	-	-	
észterek	0,4411	2,2836	6	1,2589	1,4775	2	-1,0606	2,6771	6	

### 2.2.3 A kritikus koeficiens [M21], [M29], [M32]

A  $z_k$  kritikus koeficiens értékének valamelyik jól ismert állapotegyenlet érvényességét feltételezve az anyagi minőségtől független állandónak kell lennie. Ha feltételezzük, hogy a Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-féle egyesített gáztörvény érvényes, akkor  $z_k = R$ .

Ha van der Waals, Dieterici, Berthelot, illetve Wohl állapotegyenletét tekintjük érvényesnek, akkor

$$z_k = \frac{3R}{8}, \quad z_k = \frac{2R}{e^2}, \quad z_k = \frac{83R}{128}, \quad \text{ill.} \quad z_k = \frac{4R}{15}$$

Ha a

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$$

állapotegyenlet érvényes, ahol B és C állandók, akkor

$$z_k = \frac{R}{3}$$

Taylor és Glasstone [98] gömbalaku molekulákra érvényes

$$\frac{p_k \sigma^3}{\epsilon} = 0.12; \quad \frac{V_k}{N\sigma^3} = 3.1; \quad \frac{kT_k}{\epsilon} = 1.28$$

közelítő képleteiből, ahol  $\epsilon$  és  $\sigma$  a Lennard-Jones-féle potenciálfüggvényben szereplő paraméterek: a potenciálvölgy mélysége, illetve a molekula átmérője,

$$z_k = 0.292 kN = 0.292 R$$

adódik.

Ismeretes, hogy a kritikus koeficiens értéke a vegyület anyagi minőségétől függ. Az eddigiek alapján valószínűnek látszott és be is bizonyítottam, hogy ezt az összefüggést egy-egy homológ sorra /2.3/ egyenlettel jól le lehet írni [M9]. Abból a célból, hogy a képletek alakja egységes legyen, közös  $c$  értéket kerestem valamennyi homológ sorra, mivel a hasonló összefüggések nagyrésze, pl. a Kreglewski és Zwolinski [99] által különféle mennyiségek becslésére kidolgozott összefüggések csak az 5-nél több szénatomot tartalmazó vegyületekre érvényesek, nyilvánvaló volt, hogy  $c$  értéke nem lehet 5-nél kisebb. A  $c$  állandó optimális értékére 6 adódott és így meghatároztam

$$z_k = \alpha \log(n+6) + \beta \quad /2.4/$$

egyenlet  $\alpha$  és  $\beta$  állandójának értékét. Ezeket a 2. táblázatban foglaltam össze. A kritikus koeficiensnek irodalmi adatokból, illetve /2.4/ egyenlettel számított  $z_k$ , illetve  $z'_k$  értékét, valamint ezek  $\delta = z'_k - z_k$  eltérését a 3. mellékletben foglaltam össze. A számított  $z_k$  értékek átlagos hibája kb. 1 %. Valószínű, hogy a talált összefüggések extrapoláció céljára is alkalmasak.

## 2. táblázat

A /2.4/ egyenletben szereplő állandók

	$\alpha$	$\beta$
n-paraffinok	-0,1514	1,4967
cikloparaffinok	-0,1632	1,5257
n-alkanolok	0,5354	0,8158
észterek	0,0163	1,3065

A /2.4/ egyenletet átalakíthatjuk a következőképen: Végezzük el az  $N = n + 6$  helyettesítést és nevezzük  $N$ -t módosított szénatomszámmak. Jelöljük  $\beta$ -t  $\log z_{k0}$ -sal, ahol  $z_{k0}$  a kritikus koeficiensnek  $N = 1$ -re, azaz  $n = -5$ -re extrapolált értéke. /2.4/ egyenletből ezzel a jelöléssel a

$$\log \frac{z_k}{z_{k0}} = \log N$$

összefüggést kapjuk. Ezt az egyenletet a

$$\frac{dz_k}{z_k} = \frac{dN}{N} \quad /2.5/$$

differenciálegyenletnek  $N = 1$ ,  $z_k = z_{k0}$  kezdeti feltétel mellett való megoldásának tekinthetjük.

A /2.5/ egyenletet úgy értelmezhetjük, hogy a kritikus koeficiens értékének relativ megváltoztatása a módosított szénatomszám relativ megváltozásával arányos.

A /2.4/ és /2.5/ egyenletekben szereplő  $\alpha$  állandó előjele apoláris vegyületeknél negatív. Ez összhangban van Black [100] eredményével

$$z_k = a - bT_k$$

ahol  $a$  és  $b$  állandók. Ez azt jelenti, hogy apoláris vegyületeknél  $z_k$  növekvő szénatomszámmal csökken, mivel  $b$  pozitív és mivel  $T_k$  növekvő szénatomszámmal mindig nő. Eucken [101] szerint a kritikus koeficiens számértéke a molekula szerkezetére jellemző a kritikus pontban. Pontosabban:  $z_k$  értéke növekvő asszociáció esetén nő. Az asszociáció foka  $n$  növekedtével nő és így  $z_k$

értékének is nőnie kell. Ez a hatás n-alkanoloknál felülmúlja  $z_k$ -nak a szénatomszám növelésével bekövetkező csökkenését. Ezzel magyarázhatjuk, hogy ebben az esetben pozitív előjelű és meglehetősen nagy érték. Észterek esetében ez a két hatás kompenzálja egymást és így  $\alpha \approx 0$ .



### 3. FOLYADÉKOK GŐZNYOMÁSÁNAK KÖZELITŐ KISZÁMITÁSA

Jóllehet sok módszer található az irodalomban folyadékok gőznyomásának közelítő kiszámítására, olyan módszerek kidolgozását tűztem ki célul, amelyekkel a gőznyomást a molekulaszervezet alapján viszonylag egyszerű egyenletekkel könnyen és mégis kielégítő pontossággal lehessen kiszámítani.

#### 3.1 Számítás a redukált tenzióegyenlettel

A redukált tenzióegyenlet:

$$\log \frac{p_k}{p} = a \left( \frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad /3.1/$$

ahol  $p$  a gőznyomás,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $p_k$  és  $T_k$  a kritikus állapotjelzők, nagy hőmérsékletközben és a vegyületek széles körben kielégítő pontossággal használható a gőznyomás közelítő kiszámítására, ha a állandót atom- és kötésinkrementumokból való összeadással számítjuk ki [M1].

#### 3.2 Számítás a Cox-egyenlettel

Kimutattam továbbá [M18], [M20], [M23], hogy a módszer pontossága fokozható, ha a Cox-egyenlet [102] redukált alakját

$$\log \frac{p_o}{p} = A \left( \frac{\theta_o}{\theta} - 1 \right) \quad /3.2/$$

egyenletet tekintjük, ahol  $\theta = T - 43$  és  $p_o$ ,  $\theta_o$  alkalmas vonatkoztatási gőznyomás-hőmérséklet értékpár: pl. a normális forráspont. Az  $A$  állandót atom-, csoport-, és kötésinkrementumokból való összeadással lehet kiszámítani. Az  $A$  állandó inkrementumtáblázata a /3.1/ egyenletben szereplő  $A$  állandóénál részletesebb, mivel a kritikus állapotjelzők értéke kevesebb folyadéknál ismert, mint a normális forrásponté.

Mindkét felírt egyenlet a megfelelő állapotok tételének egy-egy konkrét alakja. A gőznyomásnak a megfelelő állapotok tétele alapján való kiszámítására még további két módszert ismertettek.

### 3.3 Uj vonatkoztatási állapot bevezetése a redukált tenzió-egyenletbe

Ebből a célból a /3.1/ egyenletet némileg átalakítjuk:

$$\lg \frac{p_o}{p} = f\left(\frac{T_o}{T} - 1\right)$$

ahol  $p_o$  és  $T_o$  vonatkoztatási állapothatározók. Ezek értékét azzal a feltétellel rögzíthetjük, hogy  $f = 1$  legyen, így

$$\lg \frac{p_o}{p} = \frac{T_o}{T} - 1 \quad /3.3/$$

A /3.3/ egyenletet /3.1/-gyel összevetve

$$\lg p_o = \lg p_k + a - 1$$

$$T_o = aT_k.$$

$\lg p_o$ -nak a molekulaszervezettel való összefüggése nyilvánvaló, tekintve, hogy  $\lg p_k$  a 2.2 pontban leírtak, az a állandó pedig a fentiek szerint atom-, csoport- és kötésinkrementumokból összeadással számítható ki. A  $T_o = aT_k$  mennyiség értéke is kifejezhető legalábbis homolog sorokban, mint a szénatomszám első-, vagy másodfokú függvénye. Így új vonatkoztatási állapot bevezetésével a gőzteniót pusztán a molekulaszervezet alapján kielégítő pontossággal kiszámíthatjuk.

### 3.4 Uj vonatkoztatási állapot bevezetése a Cox-egyenletbe

Az előbbiekhöz hasonlóan, ha a /3.2/ egyenletbe vezetünk be  $(\theta^*, p^*)$ -val jelölt új vonatkoztatási állapotot, akkor a

$$\lg \frac{p^*}{p} = \frac{\theta^*}{\theta} - 1 \quad /3.4/$$



egyenletet kapjuk. Ezt /3.2/-vel összevetve:

$$\lg p^* = \lg p_0 + A-1$$

$$\theta^* = A\theta^0$$

adódik. Mivel [M10], [M11] és [M12] dolgozataim szerint A atom-, csoport- és kötésinkrementumokból való összeadással számítható ki,  $p_0$  pedig állandó, pl. 1 atm., ezért  $\lg p^*$  kiszámítása is A-éhoz hasonló. Mivel mind A, mind  $\theta^0$ , a normális (vagy a  $p_0$ -hoz tartozó) forráspont is összefügg a molekulaszervezettel, szorzatukat is egyszerűen kapcsolatba hozhatjuk a molekulaszervezettel. Így a /3.4/ egyenlettel olyan módszerhez jutottunk a gőznyomás kiszámítására, amelynek alkalmazásához azonfelül, hogy csupán a molekulaszervezetet kell ismernünk, a hőmérséklet Cox szerinti korrekciója révén nagyobb hőmérsékletközben alkalmazható gyakorlati célokra kielégítő pontossággal, mint a /3.3/ egyenlet.



#### 4. VIZSGÁLATOK AZ ÁLLAPOTEGYENLET KÉRDÉSÉNEK TÁRGYKÖRÉBEN

##### 4.1 Hőmérséklet-nyomás-térfogat adatok megközelítése

Munkám célja az volt, hogy gázok és gőzök, nyomás-térfogat - hőmérséklet adatait, elsősorban a folyadék-gőz-egyensúlyi görbe mentén - kevés állandóval lehetőleg jól közelítsem meg. A

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) - RT = 0$$

van der Waals-egyenlet ennek a célnak jól megfelel, ha állandóit helyesen határozzuk meg. Az irodalomban közölt vagy a kritikus állapotjelzőkből számított állandókkal számolva tapasztalat szerint az eltérések annál nagyobbak, minél távolabb vagyunk a normál-állapottól.

A van der Waals-egyenlet a és b állandóinak olyan értékét keressük, amelyekre az

$$S = \sum_i \left[ \left(p_i + \frac{a}{V_i^2}\right) (V_i - b) - RT_i \right]^2$$

összeg értéke minimális. Az összegezést vegyületenként, valamennyi mérési pontra kell elvégezni.

Az S összeg minimalizálása kétféle módszerrel történhet:

1. Minimalizálás valamely optimalizáló eljárással (pl. a szimplex módszerrel, az OPTSIMP-eljárással, F.5 fejezet). A módszer előnye, hogy alkalmazásához nincs szükség jó kezdőértékre, hátránya viszont, hogy némely esetben lassu.

2. Taylor-sorba fejtjük az  $f = (p + \frac{a}{V^2})(V-b) - RT$  függvényt, amelynek független változói most a és b, és az elsónél magasabb foku tagokat elhanyagoljuk. Jelöljük azokat az a és b értékeket, amelyeknek környezetében a sorfejtést végezzük,  $a_0$ -sal és  $b_0$ -sal.

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)_{a_0, b_0} da + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)_{a_0, b_0} db =$$
$$= \left(p + \frac{a_0}{V^2}\right)(V-b_0) - RT + \frac{V-b_0}{V^2} da - \left(p + \frac{a_0}{V^2}\right) db$$

Az f függvény közelítő értékét minden észlelési pontban kiszámítjuk, jelöljük ezeket  $f_i$ -vel, az eltérések négyzetösszege:

$$S_0 = \sum f_i^2.$$

Mivel most da és db kivételével minden mennyiség ismert, da-t és db-t a mérési adatokból, illetve azok függvényeiből lineáris regresszióval határozzuk meg. A megoldásul kapott da és db értékekkel kiszámítjuk az a és b állandók javított értékét:

$$a_1 = a_0 + da$$

$$b_1 = b_0 + db$$

Ezeket az f függvénybe minden észlelési adatrendszerre behelyettesítjük. Az eltérések négyzetösszege legyen  $S_1 = \sum f_i^2$ . Ha  $S_1 < S_0$ , ekkor az  $a_0, b_0$  kezdőértékeket helyesen választottuk meg és akkor a számítást addig folytatjuk, amíg a és b korrekciója eleghetően kicsivé nem válik.

A módszer hátránya, hogy alkalmas kezdőérték megválasztására érzékeny, viszont a szimplex módszerhez képest gyorsabb. Ha a kiválasztott kezdőérték-rendszer nem megfelelő, akkor a szimplex módszerrel néhány lépés után is találhatunk alkalmas kezdőértéket.

Részletes számításokat végeztem négy gázalmazállapotú vegyületre. Az eredményeket a 4. mellékletben közlöm.

További számításokat végeztem kb. 20 vegyületre vonatkozó adatokkal, amelyek Din [103], Rossini [104] és Lange [105] munkáiból származnak. Az adatok nagy része a folyadék-gőzállapothatár görbéjére vonatkoznak. Az eredményeket az 5. mellékletben közlöm. A számított nyomás-, térfogat- és hőmérséklet-értékek az észleltektől való eltérése az esetek legnagyobb részében 1 %-nál kisebb.

Megállapítottam, hogy a helyesen meghatározott állandókkal számolva az egyenlet pontossága az irodalomban közölt állandókhöz képest megnő. A szórásnégyzetek összehasonlítását az F-próbával végeztem el és a szórásnégyzetek szignifikánsan különböznek egymástól. A számított és mért értékek egymástól való eltérése az egész vizsgált hőmérséklet- és nyomástartományban azonos nagyságrendűnek adódott.

#### 4.2 Uj vonatkoztatási állapotváltozók bevezetése

További következtetések: az eljárás segítségével meghatározott a, b állandókból kiszámítjuk a

$$p' = \frac{a}{27b^2}$$

/4.1/

$$v' = 3b \quad /4.2/$$

$$T' = \frac{8a}{27bR'} \quad /4.3/$$

mennyiségeket. Ezek a vonatkoztatási állapothatározók vegyületek homológ soraiban hasonlóan függnek a szénatomszámtól, mint a kritikus állapothatározók. Ezeket az eredeti állapotegyenletbe behelyettesítve a megfelelő állapotok tételének szokásos alakját kapjuk, amelyben a kritikus állapothatározók helyett a fenti képletekkel definiált mennyiségek szerepelnek. Ezzel a megfelelő állapotok tételének alkalmazásával nagyobb pontosságot érhetünk el.

#### 4.3 A kompresszibilitási tényező kiszámítása

Az állapotegyenlet a  $z = \frac{pV}{RT}$  kompresszibilitási tényező bevezetésével, a /4.1/-/4.3/ képletek felhasználásával

$$z^3 - \left( \frac{\pi}{8\vartheta} + 1 \right) z^2 + \frac{27\pi}{64\vartheta^2} z - \frac{27\pi^2}{512\vartheta^3} = 0;$$

$$\pi = \frac{p}{p'} ; \quad \vartheta = \frac{T}{T'}$$

alakra hozható. További előny, hogy az egyenlet nem tartalmazza  $z$ -nek a kritikus pontban felvett  $z_k$  értékét, ellentétben az ismert táblázatokkal és nomogramokkal, amelyek független változóként  $z_k$ -t is tartalmazzák. A különbség annyi, hogy az állapothatározókat a kritikus paraméterek helyett a /4.1/-/4.3/ képletekkel definiált mennyiségekre vonatkoztatjuk, de ezzel a szokásosnál nagyobb pontosság érhető el.

5. A FELÜLETI FESZÜLTSG KÖZELITŐ KISZÁMITÁSA [M13], [M15],  
[M17]

Folyadékok felületi rétegének egyensulyi viszonyait a felületi réteg állapotegyenletével lehet leírni. Az ilyen állapotegyenletek alkalmazásához szükség van a mólfelületi szabadenergia, illetve a felületi feszültség, valamint ezek hőmérsékleti együtthatója számértékének ismeretére.

A felületi feszültség közelítő kiszámítása történhetik a mólfelületi szabadenergia hőmérsékleti együtthatójából kiindulva, ha a felületi feszültséget egy hőmérsékleten ismerjük, vagy pedig pl. a parachorból [106], vagy más közelítő módszerrel kiszámítottuk. Jó összefoglalását adja a felületi feszültség kiszámítására alkalmas módszereknek Gold [107]. Kiszámítható azonban a felületi feszültség a viszkozitásból is.

5.1 A felületi feszültség hőmérsékleti együtthatójának közelítő számítása

Folyadékok  $\gamma$  felületi feszültsége és  $\underline{V}$  móltérfogata  $2/3$ -ik hatványának szorzata, a mólfelületi energia a  $T_k$  kritikus hőmérséklet és a  $T$  hőmérséklet közti különbséggel Eötvös törvénye szerint közelítőleg egyenesen arányos:

$$\gamma V^{2/3} = \kappa (T_k - T).$$

Ezt az egyenletet átalakítva a

$$\gamma V^{2/3} / T = \kappa \left( \frac{T_k}{k} - 1 \right) \quad /5.1/$$

egyenletet kapjuk. A megfelelő állapotok tétele értelmében az egyenlet baloldala, a mólfelületi energia és az abszolút hőmérséklet hányadosa a redukált hőmérséklet azonos értékénél azonos értékű [108]. Ez azonban csak úgy lehetséges, ha az egyenlet jobb oldalán szerep-

lő  $\kappa$  értéke valamennyi folyadékra nézve azonos értékű, ez azonban csak közelítőleg igaz.

Az Eötvös-féle  $\kappa$ , a mólfelületi szabadenergia negatív előjellel vett hőmérsékleti együtthatója csak első közelítésben független az anyagi minőségtől és egyenlő 2,12 erg/fokkal, sőt csak első közelítésben független a hőmérséklettől is. Számításaim szerint értéke nem asszociált, un. normális folyadékoknál 200 fokos hőmérséklet-közben a hőmérséklet növelésekor kb. 6 %-kal csökken. Asszociált folyadékok  $\kappa$  állandójának a 2,12 értéktől való eltérése alkalmas az x-szel jelölt un. asszociáció foknak, vagyis annak kiszámítására, hogy a különböző nagyságu asszociátumokból álló folyadék átlagmólsulya a legegyszerűbb tapasztalati képlet alapján számított molekulasulynak hányszorosa:

$$x = \left( \frac{2,12}{\kappa} \right)^{3/2}$$

A hőmérséklet növelésével  $x$  csökken, így  $\kappa$  a tapasztalattal megegyezésben monoton növekszik és a "normális" vegyületekre jellemző 2,12-höz tart [109], [110], [111]. Nagy molekulasulyu nem asszociált vegyületek, illetve észterek  $\kappa$ -ja is lényegesen nagyobb az átlagos 2,12-nél [112]-[117].

Mivel  $\kappa$  nem asszociált folyadékoknál a hőmérséklettel alig változik, az anyagi minőségre jellemző állandónak tekinthetjük. Asszociált folyadékoknál is tekinthetjük az anyagi minőségre jellemző állandónak megadott hőmérsékletre, ha mint pl. az alábbiakban 20 C<sup>o</sup>-ra vonatkoztatjuk.  $\kappa$ -t igen sokszor úgy számították ki, hogy Eötvös egyenletét két különböző hőmérsékletre irták fel és így a sokszor ismeretlen kritikus hőmérsékletet ki-



küszöbölték [110]. A  $(t_1, t_2)$  hőmérsékletközre vonatkozó  $\kappa$ -ra a következő kifejezést kapjuk, ahol az 1 és 2 index a  $t_1$ , illetve a  $t_2$  hőmérsékletre vonatkozik.

$$\kappa = \frac{\gamma_1 V_1^{2/3} - \gamma_2 V_2^{2/3}}{t_1 - t_2}$$

Ez az eljárás meglehetősen pontatlan, mert rendszerint kis hőmérsékletközre alkalmazták és így előfordulhatott, hogy a mérési eredmények hibái  $\kappa$ -t egy irányban befolyásolták. Mindenesetre a legpontosabb eljárás az volna, ha sok különböző hőmérsékleten mért adatból a kritikus hőmérsékletet is ismerve a legkisebb négyzetek módszerével számítanánk ki  $\kappa$  legvalószínűbb értékét, de ez az eljárás igen hosszadalmas volna. Ehelyett megelégedhetünk azzal, hogy a ma már sok folyadékknál eléggé pontosan ismert, több szerző által megmért vagy megbízható számítási eljárásokkal közelítőleg meghatározott kritikus hőmérsékletet és az ugyancsak sokszor és pontosan megmért és ellenőrzött, szobahőmérsékletre pl. 20 °C-ra vonatkozó felületi feszültség- és sűrűség-adatokat használjuk fel és így elég nagy hőmérséklet-közben határozzuk meg  $\kappa$ -t. Ezzel az eljárással nem kapunk nagy eltérést a legkisebb négyzetek elvén alapuló pontosabb eljáráshoz képest.

Ha így az Eötvös-törvényben szereplő  $\kappa$  állandót a folyadékokra jellemző állandónak tekintjük, megkísérelhetjük a megfelelő állapotok tételének ezt az alakját azal kiegészíteni és javítani, hogy megvizsgáljuk, pontosabban, milyen összefüggés van  $\kappa$  és az anyagi minőség között.

Több összefüggést ismerünk  $\kappa$ -nak más fizikai mennyiséggel való kapcsolatára, így pl. Mathews [118], illetve van Laar [119] szerint  $\kappa$  összefügg a kritikus állandókkal, a van der Waals-féle állapotegyenlet állandóival és a párolgáshővel [118], [119], [120], Bogdan [120] szerint viszont a  $z_k$  kritikus koefficienssel. Ugyancsak Bogdan szerint  $\kappa$  összefügg a dielektromos állandóval is: nagy dielektromos állandóju folyadékok (pl. a víz)  $\kappa$  értéke kicsi és ez asszociációra utal. Apoláris, ún. "normális" folyadékoknak (pl. a széntetraklorid, benzol) viszont dielektromos állandója kicsi és  $\kappa$  értéke az átlagos 2,12-vel egyenlő.

A  $\kappa$  érték a molekulasullyal is változik. Freund [121] szerint pl. parafin szénhidrogéneknél és ezek keverékeinél  $\kappa$  a molekulasúly  $2/3$ -ik hatványának lineáris, pontosabb vizsgálatok szerint [110] másodfoku függvénye. Hunten és Maass [122] szerint utóbbi megállapítás érvényes zsirsavakra is. Ramsay és Aston [123], valamint Herz [114] savak, alkoholok és észterek példáján mutatták be, hogy homológ sorokban  $\kappa$  növekvő szénatomszámmal szabályosan növekszik. Walden és Swinne [124] szerint a  $100\text{ C}^0$ -os hőmérséklet-intervallumra vonatkozó  $\kappa$  értékek kiszámítására a vegyületben szereplő elemek atomsúlyainak négyzetgyökét vesszük és ezeket összegezzük valamennyi atomra. A  $\kappa$  érték ennek az összegnek lineáris függvénye.

Kiindulva abból a tényből, hogy /5.1/ egyenlet  $\kappa$  együtt-hatója növekvő molekulasullyal nő, továbbá abból a 3. fejezetben és [M1] dolgozatban közölt eredménye mből, amely szerint folyadékok gőznyomása tetszés szerinti hőmérsékleten kiszámítható annak a ténynek az alapján, hogy a /3.1/ redukált gőznyomás-egyenlet a állandója atom- és kötésinkrementumokból additive tevődik össze,

megkiséreltem  $\kappa$ -t atom- és kötésinkrementumokra felbontani és  $\kappa$  kiszámítását ilyen inkrementumok összeadására visszavezetni.  $\kappa$ -nak ez a felbontása egyértelműen elvégezhető, és a megfelelő inkrementumokat a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat

Csoport	Inkrementum		
CH <sub>3</sub> -	0,986		
CH <sub>2</sub> -	0,062		
CH-	-0,890	(-0,766)	<sup>a</sup>
C-	-1,844	(-1,720)	<sup>a</sup>
H-	0,924	(0,916)	<sup>b</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sub>m</sub> -	2,111	-0,955 <i>m</i>	<sup>c</sup>
-O-	0,084		
OH-	0,111	<i>n</i> + 0,209	<sup>d</sup>
COOH-	0,063	<i>n</i> + 0,252	
COO-	0,159		
HCOO-	1,017		<sup>e</sup>
-CO	0,084		
N-	0,025	<i>n</i> - 0,952	
CN-	0,616		
Cl-	0,986		

<sup>a</sup> alkoholos hidroxilhoz kapcsolva

<sup>b</sup> nitrogénhez kapcsolva

<sup>c</sup> a benzolból lezármaztatható gyökök

<sup>d</sup> *n*: a vegyületben előforduló szénatomok összes száma

<sup>e</sup> hangyasavas észterekben

A 6. mellékletben felsoroltam azoknak a vegyületeknek az adatait, amelyeket a 3. táblázat inkrementumainak kiszámításánál felhasználtam, és ezeken a példákön közvetlen mérési adatok, valamint inkrementumokból számított  $\kappa$  értékek összehasonlításával mutatom be az eljárás pontosságát.

Az eltérések átlaga 0,025. Ez feltéve, hogy a kritikus hőmérséklet- és sűrűségértékeket pontosnak fogadjuk el, 20,0 din/cm körüli felületi feszültség értékeknél, kb.

0,2 din/cm átlagos hibának felel meg, ami figyelembevételével a különböző szerzők által közölt felületi feszültség adatok egymástól való eltérését, jó egyezésnek tekinthető.

## 5.2 A felületi feszültség összefüggése a viszkozitással

Folyadékok felületi feszültségét, amennyiben mérési eredményeket az irodalomban nem találunk, és a közvetlen kísérleti meghatározás is nehézségekbe ütközik, kiszámíthatjuk a nagyobb számú vegyületnél ismert és gyakran kísérletileg is könnyebben meghatározható  $\eta$  viszkozitásból. Ugyanannál a folyadéknál a hőmérséklet növelésével a viszkozitás és a felületi feszültség egyaránt csökken, és ennek megfelelően többen megkísérelték már a kettő összefüggését monoton függvényt leírni [125], [126].

5.2.1 Első összefüggésünk levezetéséhez két megállapítást használunk fel:

a/ Giacalone [127] a mólfelületi szabadenergia és a  $p$  gőznyomás között összefüggést keresve a /3.1/ redukált gőztenióegyenletet /5.1/ egyenlettel vetette össze:

$$\log \frac{p_k}{p} = c \frac{\gamma v^{2/3}}{T} \quad /5.2/$$

ahol  $c$  állandó. Giacalone szerint nemasszociált folyadékoknál az /5.2/ egyenlet  $c$  állandója:

$$c = 3 \cdot N^{1/3} / 2,303 \cdot R = 1,32$$

az anyagi minőségtől függetlenül.

A redukált tenzióegyenlet és az Eötvös-törvény összevetésével a  $c$  állandóra  $c = \frac{a}{\kappa}$  érvényes, ahol  $a$  a redukált tenzióegyenlet állandója,  $\kappa$  a mólfelületi szabadenergia hőmérsékleti együtt-hatója. Az utóbbi két mennyiség a 3.1 és 5.1 pontokban foglaltak szerint atom-, csoport- és kötésinkrementumokból való összeadással számítható ki. Ezeknek az inkrementumoknak apoláris vegyületekre vonatkozó értékeit megvizsgálva megállapítottam, hogy  $c$  ilyen vegyületeknél, elsősorban szénhidrogéneknél és halogénnel helyettesített szénhidrogéneknél, továbbá nagymolekulájú alifás savaknál és észtereknél, amelyek egyébként is közel vannak a "normális" viselkedésű vegyületekhez, állandó és átlagban 1,30 cal-val egyenlő.

b/ Egy korábbi dolgozatban [M1] rámutattam arra, hogy un. "normális" vegyületekre

$$0.22 \log \frac{p_k}{p} = \log \frac{\eta v^{1/2}}{\eta_k v_k^{1/2}} \quad /5.3/$$

érvényes, ahol  $\eta$  a viszkozitás,  $v$  a móltérfogat, a  $k$  index a kritikus állapotra utal.

Ha az /5.2/ egyenletet /5.3/ egyenlettel összevetjük, a "normális" folyadékokra érvényes

$$\log \frac{\eta v^{1/2}}{\eta_k v_k^{1/2}} = 0,290 \frac{\gamma v^{2/3}}{T} \quad /5.4/$$

összefüggést kapjuk. Thomas [128] szerint "normális" folyadékokra  $\log \eta_k v_k^{1/2} = 0,0670$ , azért az /5.4/ összefüggés így is írható:

$$\log \eta v^{1/2} = 0,0670 + 0,290 \frac{\gamma v^{2/3}}{T} \quad /5.5/$$

Az /5.5/ egyenlet segítségével valamely "normális" folyadék sűrűségét és a viszkozitását adott hőmérsékleten ismerve kiszámítjuk felületi feszültségét az adott hőmérsékleten.

5.2.2 A felületi feszültség- és viszkozitás között újabb összefüggéshez Tripathi [129] egyenletéből

$$\log \log \eta = m \gamma^{1/4} + C \quad /5.6/$$

kiindulva jutunk, ahol  $\underline{m}$  és  $\underline{C}$  a folyadék anyagi minőségétől függő, de a hőmérséklettől független állandók.

Buehler [130] szerint nem asszociált vegyületeknél az  $\underline{m}$  állandó átlagban 1,2-del,  $\underline{C}$  pedig -2,9-del egyenlő, ha a viszkozitást millipoise-ban, a felületi feszültséget din/cm-ben adjuk meg, és így a

$$\log \log \eta = 1,2 \gamma^{1/4} - 2,9$$

egyenlet alkalmas volna arra, hogy vele bármely folyadék tetszés szerinti hőmérsékleten mért viszkozitásából felületi feszültségét az illető hőmérsékleten vagy fordítva kiszámíthassuk.

Tripathi [129] szerint asszociált folyadékoknál nem számolhatunk  $\underline{m}$  és  $\underline{C}$  átlagos értékével. Ezenkívül  $\underline{m}$  a nem asszociált vegyületek homolog sorának nagyobb szénatomszámu tagjainál a szénatomszámmal monoton növekszik és 1,2-től lényegesen eltérő határértékhez, a normális paraffinoknál pl.  $m = 1,39$ -hez tart.

Abból a célból, hogy a viszkozitást (felületi feszültséget) az individuális  $\underline{m}$  és  $\underline{C}$  állandókkal pusztán felületi feszültség (viszkozitás) mérésével a Buehler-féle eljárásénál nagyobb pontossággal kiszámíthassuk, célszerűnek látszott megvizsgálni, hogy ezek az állandók kapcsolatban vannak-e a molekulaszervezettel [M13]-[M15].

A kérdést egyszerűsíthetjük a következő észrevétellel: a kritikus pontban  $\gamma = 0$  és így  $C$  a /5.6/ egyenlet alapján a kritikus pontban mért viszkozitást jelenti. Ez pedig lényegesen kisebb, mint a folyadékok viszkozitása a gyakorlatban előforduló, szobahőmérséklettől nem lényegesen eltérő hőmérsékleteken, és így nem követünk el nagy hibát, ha feltételezzük, hogy a kritikus pontban minden vegyület viszkozitása azonos és az átlagos  $C = -2,9$  értékkel számolunk.

Egy homológ soron belül  $m$  a szénatomszámmal monoton változik, sőt jó közelítéssel lineáris függvénnel írható le, és így atom- és kötésinkrementumokra bontható fel.

A számításokhoz általában a  $20\text{ C}^{\circ}$ -ra vonatkozó adatokat használtam fel, és a módszer pontosságát is általában a  $20\text{ C}^{\circ}$ -ra vonatkozó felületi feszültség mért és számított értékének összehasonlításával érzékeltettem.

A  $20\text{ C}^{\circ}$ -on mért viszkozitás és felületi feszültség adatokból kiszámított atominkrementu-

mokat - a periódusos rendszernek megfelelően elrendezve - a 4. táblázatban, a kettős és hármas kötés, a különböző szerkezeti elemek és a legfontosabb gyökök egyenértékét az 5. táblázatban találjuk összefoglalva. (A viszkozitást millipoise-ban, a felületi feszültséget din/cm-ben kell megadni.)

4. táblázat

			H
			0,588
			0,624 <sup>a)</sup>
	C	N	F
	-1,163	-0,599 <sup>b)</sup>	0,600
	-1,118 <sup>b)</sup>	-0,627 <sup>d)</sup>	
	Si		Cl
	-1,117 <sup>e)</sup>		0,600
			Br
			0,600
			J
			0,600

<sup>a)</sup> a nitrogénhez kapcsolva

<sup>b)</sup> kvaterner szénatom, illetve tercier alkoholoknak a hidroxil gyökhöz kapcsolódó szén atomja

<sup>c)</sup> alifás vegyületekben

<sup>d)</sup> aromás vegyületekben

<sup>e)</sup> egy vegyületből, a trietilfluorszilánból meghatározva

5. táblázat

Kettős kötés	1,129
Hármas kötés	2,365
Nafténes gyűrű	1,186
Sziloxán lánc	0,126
Sziloxán gyűrű	1,458
-OH (alkoholokban)	0,754
-CO	-0,014
-COOH	0,685
-COO	-0,040 + 0,016 $n$ - 0,000932 $n^2$ <sup>a)</sup>
-NO <sub>2</sub>	0,573
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(fenilgyök)	0,570 <sup>b)</sup>
-SiO <sub>x</sub> (alkoxi és aroxi szilánokban)	-1,064 - 0,0096 $x$ <sup>c)</sup>
-SiO-	-1,191

<sup>a)</sup>  $n$  a molekulában előforduló összes szénatomok száma

<sup>b)</sup> aroxi szilánokban

<sup>c)</sup> mono-, di-, tri-, illetve tetrafunkciósnál  $x = 1, 2, 3,$  illetve 4.



A 4. táblázatból megállapítható, hogy az atominkrementumok a periódusos rendszer egy csoportján belül gyakorlatilag állandók, és ezek az átlagértékek a csoportszám, ezzel együtt az oxidációs szám minimális értékének lineáris függvényei, úgyhogy az atominkrementumokat közelítőleg a

$$0,591 \cdot \nu + 1,192$$

képlettel számíthatjuk ki, ahol  $\nu$  az oxidációs szám minimális értéke, hidrogénnél pl.  $\nu = -1$ , oxigénnél  $\nu = -2$  sth. Ebből  $m$ -re csak egyes kötést tartalmazó vegyületeknél első közelítésben

$$m = 1,192 z + 0,591 \sum \nu_i z_i \quad /5.7/$$

adódik, ahol az összegezést valamennyi atomfajta-ra el kell végezni,  $z$  pedig a vegyületben előforduló összes atomok száma:  $z = \sum z_i$ .

Mivel az atominkrementumok elsősorban az oxidációs szám minimális értékétől függnek, ezért egyébként azonos körülmények között - pl. a felületi feszültség adott értéke mellett - a viszkozitás legfőképpen csak attól függ, hogy az egyes atomoktól a tér hány különböző irányában történik kapcsolódás, viszont kevésbé számítanak az atomok méretei és a kötéstávolságok. Ezt a jelenséget a  $H_{\xi}X$  ( $\xi = 1, 2, 3, 4$ ) általános képletű hidrogénvegyületek (pl.  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $PH_3$  és  $SiH_4$ ), kapcsán a következőképpen magyarázhatjuk. Az /5.7/ egyenlet alapján ezeknél a vegyületeknél  $m = 1,192 + 0,010 \xi$ , és így a felületi feszültség rögzített értéke

mellett a viszkozitásnak  $\xi$  növekedtével nőnie kell. Ennek így is kell lennie, mivel  $\xi$  növekedtével a molekula kompaktabbá válik, hézag-térfogata csökken, Bacsinszkij

$$\eta = \frac{c}{V - V_0}$$

képlete [131] szerint pedig a viszkozitás egyébként változatlan körülmények között a  $V - V_0$  hézag-térfogattal (vagy másképpen a folyadék un. "szabad" térfogatával, a "lyukak" térfogatával) fordítva arányos.

A 6. táblázatban bemutattam három vegyületnek kb. 50, illetve 100 C<sup>o</sup>-os hőmérséklet-közben mért, valamint a viszkozitásból számított felületi feszültségét.

Az  $m$  állandónak inkrementumokból számított értéke több vegyületnél, sőt vegyülettípusnál jelentősen eltér az átlagos 1.2 értéktől.

A 7. mellékletben tüntettem fel a felületi feszültség számított  $\gamma_{sz}$  és mért  $\gamma$  értékét, valamint ezek különbségét. A 172 vegyületre vonatkozó  $\delta$  eltérések átlaga 0.88 din/cm, ami kb. 3,5 %-os relatív hibának felel meg. A vázolt eljárással elsősorban paraffinoknál, savaknál, alkoholoknál és szerves szilíciumvegyületeknél érhetünk el lényegesen nagyobb pontosságot, mintha  $m$  átlagértékével, 1.2-del számolnánk. Halogéntartalmazó vegyületeknél viszont nem érünk el lényegesen jobb eredményeket.

6. táblázat  
n-Heptán  $m = 1,267$

$t^{\circ}C$	$\eta$	$\gamma$ szám.	$\gamma$	$\delta$
0	5,21	22,38	22,19	+0,19
10	4,38	20,86	21,12	-0,26
15	4,29	20,66	20,85	-0,19
20	4,09	20,20	20,31	-0,11
30	3,64	19,11	19,26	-0,15
40	3,33	18,12	18,33	-0,11
50	3,03	17,25	17,24	+0,01

i-Butil-alkohol  $m = 1,394$

20	(38,87)	24,5	23,0	+1,5
30	(28,47)	23,3	22,3	+1,0
50	(16,05)	20,9	22,7	-1,8
75	( 8,67)	18,0	18,6	-0,6
105	( 4,75)	14,7	15,9	-1,2

Ecetsav  $m = 1,286$

10	(14,16)	28,08	28,8	-0,7
15	(13,04)	27,59	27,95	-0,3
20	(12,04)	27,07	27,8	-0,7
30	(10,38)	26,09	26,34	-0,2
50	( 7,93)	24,24	24,8	-0,6
75	( 5,91)	22,05	22,3	-0,2
100	( 4,57)	20,01	19,8	+0,2
118	( 3,87)	18,54	18,1	-0,5

(A zárójelbe tett számok interpolált értékek).

A 7. mellékletből az is megállapítható, hogy minél inkább elágazó a szénatom-lánc, annál nagyobb az eltérés a számított és mért értékek között. Még nagyobb eltérések vannak néhány homológ sor első tagjánál, úgyhogy ezeket a táblázatba fel sem vettem. Végül nagyobb eltérések vannak olyan vegyületeknél, amelyekben valamelyik szénatomon a halogénatomok akkumulálódnak.

Hosszabb oldalláncot tartalmazó aromás vegyületekre csak kevés adat állt rendelkezésre, ezért ebben az esetben sem lehetett jobb eredményt elérni, mintha az  $m = 1,2$  átlagértékkel számoltunk volna. Ez talán azzal magyarázható, hogy a benzolgyűrűhöz kapcsolódó oldalláncok az itt vizsgált vegyületek legnagyobb részénél nem elég hosszúak ahhoz, hogy a benzolgyűrű hatása mellett  $m$ -re gyakorolt hatásuk jelentős legyen.

A 6. táblázatból az is nyilvánvaló, hogy a felületi feszültség az ismertetett eljárással nemcsak  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on számítható ki, hanem nagyobb hőmérsékletközben is kielégítő eredményeket kapunk.

Összefoglalva: Folyadékok  $\gamma$  felületi feszültsége  $\eta$  viszkozitásukból többek között a

$$\log \log \eta = m\gamma^{1/4} + C$$

egyenlettel számítható ki. Ez az egyenlet két egyéni állandót tartalmaz,  $m$ -et és  $C$ -t. [129].

Nem asszociált folyadékoknál bár kisebb pontossággal, de számolhatunk az  $m = 1,2$  és  $C = -2,9$  átlagértékekkel [130]. (A viszkozitást millipoiseban, a felületi feszültséget  $\text{din/cm}$ -ben kell megadni.) A legtöbb folyadék felületi feszültsége elegendő és a Buehler-eljárásénál nagyobb pontossággal számítható ki, ha feltételezzük, hogy  $C = -2,9$  és hogy az  $m$  állandó atom- és kötésinkrementumokból additive tevődik össze (4. és 5. táblázat).

Az eljárás alkalmazhatósága: a módszer alkalmazhatónak látszik üveglvadékok gyakorlati szempontból fontos felületi feszültségének a gyakrabban ismert és méréstechnikailag egyszerűbben meghatározható viszkozitásból való kiszámítására [132].

A fent leirtakra hivatkozik Gold [133], új módszerek kidolgozásához kiindulópontként Marwedel [134], Riemschneider és Sickfeld [135], továbbá Jefremov [136].



## 6. FOLYADÉK-ELEGYEK NÉHÁNY TULAJDONSÁGÁNAK SZÁMITÁSA

### 6.1 Valódi forráspont-görbék egyenletének meghatározása

[M38]

Sok komponent tartalmazó elegyek folyadék-gőz egyensúlyi viszonyait a valódi forráspont (TBP) görbével írhatjuk le, ebből következtethetünk desztilláció során való viselkedésükre és ezt használhatjuk fel szimulációs számításokban a vegyipari berendezések közötti anyagáramok modellezésére. Különösen jól használható az említett célokra a valódi forráspont görbe akkor, ha az elegy azonos típusba tartozó vegyületekből, például szénhidrogénekből áll.

A nyersolajok és a belőlük készült párlatok forráspont- vagy desztillációs görbéje egyenletének meghatározását többféle alakban kíséreltem meg. Legcélszerűbbnek a

$$t = a_0 + a_1x + b_1e^{\varphi_1x} + b_2e^{\varphi_2x} \quad /6.1/$$

egyenlet bizonyult. Az egyenlet alakjának felvételénél felhasználtuk a [137]-ben közölt gondolatokat. Itt  $x$  az átdestillált folyadék térfogattörtjét ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $t$  a  $C^0$ -ban mért hőmérsékletet jelenti,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandók. Ha  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  előre rögzített állandók, akkor a megközelítést a lineáris regresszió esetére lehet visszavezetni.

Ha a /6.1/ egyenletben szereplő valamennyi ( $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ) állandónak a legkisebb négyzetek elve szempontjából leghelyesebb értékét egyidejűleg kell meghatározni, akkor lényegében nemlineáris egyenletrendszert kell megoldanunk, ez pedig csak iterációval lehetséges. A számítások hosszadalmas volta miatt azonban

az állandókat két lépésben határoztam meg úgy, hogy csak két állandó  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  értékére vettem fel kezdő értéket, a fennmaradó négy állandó értékét lineáris regresszióval határoztam meg, és kiszámítottam az így kapott megközelítő függvény szórását. A  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  értékek szisztematikus változtatásával meghatároztam az állandóknak azt az értékrendszerét, amellyel a mért és számított értékek eltéréséből számított szórás minimális. Ezt a minimum-keresést a módosított szimplex-módszerrel végeztem. (A módszer részletes leírását az F.5 pontban közlöm). A módszer felhasználásával készített program több párlat desztillációs görbéjének egyidejűleg határozza meg azzal a kikötéssel, hogy  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  értéke valamennyi párlatra közös, az  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  együtthatók értéke párlatonként más és más legyen. A program a  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  állandóknak a szimplex módszer szerint szisztematikus variálásával minden lépésben lineáris regresszióval meghatározza valamennyi párlat  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  állandóját, kiszámítja az eltérések négyzetösszegét, ezeket valamennyi párlatra összeadja. Ennek alapján meghatározza  $\varphi_1$ -nek és  $\varphi_2$ -nek azokat az értékeit, amelyekkel az eltérések négyzetösszege valamennyi párlatra a legkisebb. Megállapítottam, hogy a számított és mért hőmérsékletértékek egymástól való eltérése általában a szabványokban előírt hibahatáron belül van és így desztillációs görbéknek /6.1/ egyenlettel való megközelítése megfelelő pontosságú, sőt kielégítő pontosságot kaptam akkor is, ha valamennyi párlatfajtára közös  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandókat határoztam meg. Megállapítottam azt is, hogy  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  kismértékű változtatásával a szórás lényegesen nem változik, így valamennyi párlatfajtára, ideértve a nyersolajat is a  $\varphi_1 = 10$ ,  $\varphi_2 = -10$  értékeket rögzítettem.



Nyersolajok desztillációs görbéjének egyenletét arra az esetre, ha a desztillációt atmoszférikus nyomáson kezdjük el és addig folytatjuk, amíg ez lehetséges, majd a maradékot PF desztillációnak vetjük alá, úgy határoztam meg, hogy a PF desztilláció során leolvasott hőmérsékletet előbb 1 atm nyomásra számítottam át és az átszámított hőmérsékleteket használtam fel.

A számítás eredményét a 8. mellékletben közlöm. A számított és mért hőmérsékletértékek egymástól való eltérése általában 1 %-nál kisebb, sőt a legtöbb esetben 1 C<sup>o</sup>-nál is kisebb.

## 6.2 Valódi forráspont-görbék alkalmazása elegyek néhány fizikai-kémiai tulajdonságának kiszámítására [M43]

### 6.2.1 A módszer alapelve

A számítási módszer lényege a következő állításon alapszik: Azonos eredetű nyersolajból különböző módszerekkel szétválasztott, de a valódi forráspont-görbén azonos forrásponthatáru, szűkebb frakciók tulajdonságai függetlenek attól, hogy milyen párlatból vagy nyersolajmintából származnak.

Ennek bizonyítására az alábbi kísérleteket végeztem:

Első kísérletként meghatároztam egy romaskinoi nyersolajminta ASTM-desztillációs forráspont-görbéjét, majd ezt átszámítottam valódi forráspont (TBP) -görbére. A nyersolajból ASTM-desztillációval meghatározott forrásponthatáru párlatrészt vettem le és ennek tulajdonságait megmértem.

Ezután a nyersolajból Hempel-desztillációval elkülönítettem a petróleumot, elvégeztem ennek ASTM-desztillációját és számítással meghatároztam a TBP-görbe egyenletét. Kikerestem a nyersolaj TBP-görbéjét a petróleum-párlat forrásponthatárait, majd ezeket a forrásponthatárokat a petróleum TBP-görbéjén megjelöltem és meghatároztam, hogy ezeknek a forrásponthatároknak az ASTM-görbén mi felel meg. Az így kapott adatok alapján laboratóriumban ledesztilláltam a petróleumból a megfelelő párlatrészt és jellemző adatait megmértem.

Vizsgálataim szerint az eltérő módszerekkel desztillált, de a valódi forrásponth-görbén azonos forrásponthtartományhoz tartozó párlatrészek jellemző tulajdonságai egymással igen jól egyeznek. A részletes eredményeket a 9. mellékletben közlöm.

#### 6.2.2 Elegyek összetételének jellemzése szűk frakciókkal

Az előzőekben leírt tényből kiindulva egy elegy fizikai-kémiai tulajdonságainak kiszámítása céljából nem kell mást tennünk, mint hogy az elegynek olyan szűk frakciók szerinti összetételét meghatározzuk, amelyeknek fizikai-kémiai tulajdonságait ismerjük. Ezenkívül ismerni kell, hogy a szóban forgó tulajdonság számértékét milyen elegyszabállyal kell a szűk frakciók tulajdonságainak számértékéből kiszámítani.

Elegyek szűk frakciók szerinti összetételének kiszámítása a következőképpen történik. Feltevés szerint ismerjük az elegy valódi forrásponth-görbéjének egyenletét, azaz a /6.1/ egyenlet állandóit. Adott  $(t_1, t_2)$  hőmérsékletközbe eső forrás-

pontu párlatrész térfogatgörbáját úgy kapjuk, hogy a

$$t_1 = a_0 + a_1 x_1 + b_1 e^{\varphi_1 x_1} + b_2 e^{\varphi_2 x_1}$$

és

$$t_2 = a_0 + a_1 x_2 + b_1 e^{\varphi_1 x_2} + b_2 e^{\varphi_2 x_2}$$

egyenleteket  $x_1$ -re és  $x_2$ -re megoldjuk. A megoldásra legalkalmasabb az un. felező- és hurmódzerek kombinálása [138].

Ebből az  $x_2 - x_1$  különbség a  $(t_1, t_2)$  forráspont intervallumhoz tartozó frakció térfogattörtje. Elegyek adott forráspontu frakciók szerinti összetételének meghatározására készítettem a "composition" nevű ALGOL-eljárást, amelyet a 10. mellékletben találunk.

### 6.2.3 Az elegyszabály

Elegyek fizikai-kémiai tulajdonságainak szűk frakciókéből való kiszámítására meg kellett vizsgálni, hogy melyik tulajdonság elegyszabály melyik konkrét alakjával számítható ki a legpontosabban.

Az elegyszabály általános alakja:

$$\varphi(\bar{x}) = \sum_i n_i \varphi(x_i)$$

ahol  $x_i$ , illetve  $\bar{x}$  a vizsgált tulajdonság számértéke a szűk frakciókra, illetve az elegyre vonatkozóan,  $n_i$  az elegy összetétele,

$$\sum_i n_i = 1,$$

$\varphi(x)$  a vizsgált tulajdonság valamely monoton egyértékű függvénye. Az általános elegyszabály legfontosabb speciális esetei:

$$\begin{aligned}\varphi(x) &\equiv x && \text{az egyszerű additivitást,} \\ \varphi(x) &\equiv \ln x && \text{a logaritmikus additivitást}\end{aligned}$$

kifejező egyenlet.

$$\varphi(x) \equiv \frac{1}{x} \quad \text{az általánosított harmonikus átlagképzés egyenlete,}$$

továbbá

$$\varphi(x) \equiv \ln(\ln(x+c)) \quad \text{ahol } c \text{ rögzített állandó.}$$

Megállapítottam, hogy nyersolajpárlatok kísérletileg meghatározott átlagos molekulaszúlyát és folyékony fázisban mért sűrűségét szűk frakciók megfelelő tulajdonságaiból az egyszerű additivitás alapján,  $\varphi(x) \equiv x$  feltételezésével számíthatjuk ki. A százalékos eltérések átlaga a vizsgált 11 különféle termék esetén 5, illetve 1 % volt. Nagyobb eltérések magasabb forráspontú párlatok esetében fordulnak elő.

A viszkozitásnak folyékony halmazállapotban elegyszabály alapján történő kiszámítása céljából első lépésként meghatároztam a vizsgált termékekre a Walther-féle összefüggés [139]

$$\ln \ln / \gamma + C / = B \ln T + A$$

A és B állandóját. Itt  $\gamma$  a kinematikus viszkozitás,  $c_{St}$ -ban megadott értéke,  $C = 0.8$ .

Elegyek viszkozitása az  $\ln(\ln(\gamma + 0.8))$  mennyiség állandó hőmérsékletre vonatkozó értékének additívításán alapuló módszerrel számítható ki. Technikai termékek viszkozitását a szűk frakciókéból az esetek nagy részében, elsősorban a könnyebb termékek esetében 5 %-nál kisebb hibával számíthatjuk ki.

Az elegyszabállyal való számítás gyakorlati végrehajtására készült az "addprop" nevű ALGOL-eljárás, amelyet a 11. mellékletben közlök.

### 6.3 A folyadék-gőz egyensúlyi arány számítása [M50]

Tekintsünk egy gőzével egyensúlyban lévő folyadék-elegyet és jelöljük a folyadékelegy valamely összetevőjének móltörtjét  $x$ -szel, ugyanannak az összetevőnek a móltörtjét gőzfázisban  $y$ -nal. Folyadék-gőz egyensúlyi aránynak nevezzük a  $K = \frac{y}{x}$  hányadost; ennek értéke első közelítésben adott külső nyomáson csak a hőmérséklettől függ és független a folyadékelegy összetételétől és az elegyben lévő egyéb összetevőktől.

Fejezzük ki az egyensúlyi arányt a nyomás függvényeként. Ehhez Raoult törvényéből indulunk ki. Ideális elegyeknél a  $p$  parciális nyomás:

$$p = yP = xp^0$$

ahol  $P$  az összes nyomás,  $p^{\circ}$  a vizsgált összetevő gőznyomása.

Ebből

$$y = \frac{xp^{\circ}}{P} \quad \text{és}$$

$$K = \frac{y}{x} = \frac{p^{\circ}}{P}$$

Ebből látható, hogy a  $KP$  szorzat adott összes nyomáson csak a gőznyomástól, vagyis a hőmérséklettől függ.

Egy sereg mérési adat megvizsgálásánál azt tapasztaltam, hogy rögzített hőmérsékleten a  $KP$  szorzat nem állandó, de a  $KP^{\alpha}$  szorzat igen. Itt  $\alpha$  alkalmasan választott kitevő. Bevezetve ezt az  $\alpha$  kitevőt, figyelembe tudjuk venni az ideális viselkedéstől való eltérést.

Mint láttuk,

$$KP^{\alpha} = p^{\circ}$$

azaz a  $KP^{\alpha}$  szorzat úgy függ a hőmérséklettől, mint a gőznyomás. Ezért megkíséreltem ezt az összefüggést Clausius-Clapeyron típusu egyenlettel kifejezni.

$$\ln(KP^{\alpha}) = a_0 + \frac{a_1}{T} \quad /6.2/$$

Ha azonban  $\ln(KP^{\alpha})$ -t mint  $\frac{1}{T}$  függvényét ábrázoljuk, nem kapunk egyenest és az F.3.1. ponti szerint a korrelációs együttható alapján is megállapítható, hogy az összefüggés nem lineáris. Szorosabb a korreláció akkor, ha /6.2/ egyenlet jobb oldalát másodfokú taggal egészítjük ki.

$$\ln(KP^{\alpha}) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} \quad /6.3/$$

A /6.3/ egyenlet érvényességét 20 vegyületen és négy, normális forráspontjával jellemzett ásványolajpárlaton vizsgáltam meg. A 3000 psia konvergencia-nyomáshoz tartozó kísérleti K-értékeket a [140]-[143] alatt idézett munkákból vettem. Az eredményeket a 7-9. táblázatokban közlöm. Valamennyi adatból számított százalékos eltérések átlaga 3.96. Az  $\alpha$  értékek átlaga 0.92622, alsó és felső határa 0.80972, illetve 1.0959, a parafin-szénhidrogének homológ sorában 0.89050, illetve 1.0236. Azt találtam, hogy durva közelítésként valamennyi vizsgált vegyületre és ásványolajpárlatra  $\alpha = 0.9$ .

Ha bevezetjük az  $a_0 = \ln(KP^\alpha)_0$  jelölést, azaz vonatkoztatási állapotot vezetünk be, egyenletünk

$$\ln \frac{KP^\alpha}{(KP^\alpha)_0} = \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2}.$$

Ezt az egyenletet a megfelelő állapotok tétele speciális alakjának lehet tekinteni.

A  $(KP^\alpha)_0$  kifejezés értékét parafinszénhidrogének homológ sorában első közelítésben állandónak lehet tekinteni, mert ha  $\ln KP^\alpha$ -t az abszolút hőmérséklet reciproka függvényeként ábrázoljuk, akkor a görbéknek közös metszéspontja van a függőleges koordináta-tengelyen. Ez azt jelenti, hogy a különféle vegyületek viselkedése a hőmérséklet növelésével megközelíti az ideális gázállapotot és így nincs különbség K-értékük között. Ez azonban csak durva közelítés. Ha T-t transzformáljuk egy vonatkoztatási  $T_0$  hőmérséklet bevezetésével /6.3/ egyenletünk így alakul:

$$\ln \frac{KP^{0.9}}{(KP^{0.9})_0} = a_1 \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right) + a_2 \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right)^2 \quad /6.4/$$

7. táblázat  
Parafin-szénhidrogének

Vegyület	$a_0$	$a_1$	$10^{-5} a_2$	$\alpha$	átlagos %-os eltérés	hőmérsék- let-köz $^{\circ}\text{F}$	nyomás- tartó- má- ny psia	hivatkozás
metán	5.1804	436.77	-1.3084	0.98154	1.01	0 - 400	20 - 150	
etán	5.1849	229.72	-2.3166	1.0236	2.78	0 - 400	10 - 100	
propán	5.0830	173.01	-3.1666	0.94521	3.01	0 - 400	10 - 100	
n-bután	4.9456	212.53	-4.2839	0.93285	4.03	0 - 400	10 - 100	
i-bután	4.5445	487.03	-4.4078	0.92981	2.62	0 - 400	10 - 100	
n-pentán	5.6355	-423.26	-4.0826	0.89050	3.00	0 - 400	10 - 100	[140]
n-pentán	6.5641	-956.24	-3.2913	0.92784	3.75	0 - 400	10 - 100	[141]
n-pentán	6.0455	-656.89	-3.7346	0.91060	4.11	0 - 400	10 - 100	[140], [141]
i-pentán	5.1588	-57.727	-4.5062	0.89439	2.94	0 - 400	10 - 100	
n-hexán	5.9065	-682.46	-4.5238	0.93333	2.58	32 - 390	14.7-58.8	
n-heptán	6.7663	-1259.6	-4.6346	0.92265	4.63	0 - 500	10 - 100	
n-oktán	7.7099	-1979,9	-4.3683	0.91209	3.73	0 - 400	10 - 100	
n-nonán	8.0134	-2243.1	-4.8581	0.91884	3.42	50 - 500	10 - 1100	
középtérték				0.93256	3.05			



## 8. táblázat

## Olefin és aromás szénhidrogének

Vegyület	$a_0$	$a_1$	$10^{-5} a_2$	$\alpha$	átlagos %-os eltérés	hőmérsék- let-köz $^{\circ}\text{F}$	nyomástar- tomány psia
etilén	5.7801	218.01	-2.3660	1.0201	3.38	0 - 470	10 - 120
propilén	5.8383	-314.24	-2.1415	1.0959	9.16	32 - 390	14.7 - 58.8
középérték				1.0959	6.27		
benzol	6.3770	-846.21	-4.9391	0.91377	3.92	0 - 400	10 - 100
toluol	6.2886	-947.95	-5.5781	0.91512	4.50	50 - 400	10 - 100
etil-benzol	5.9571	-701.86	-7.0600	0.91949	4.19	100 - 400	10 - 100
izo-propil-benzol	7.7579	-2160.2	-5.0149	0.90935	4.67	100 - 400	10 - 100
o-xilol	5.2062	-154.27	-8.3745	0.90311	4.52	100 - 400	10 - 100
középérték:				0.91217	4.36		

## 9. táblázat

## Ásványolaj-párlatok

Normális forrás- pont	$a_0$	$a_1$	$10^{-5}a_2$	$\alpha$	átlagos %-os eltérés	hőmérsék- let-köz $^{\circ}\text{F}$	nyomástar- tomány psia
150 $^{\circ}\text{F}$	6.8279	-1382.8	-3.2193	0.86770	4.33	0 - 400	10 - 100
300 $^{\circ}\text{F}$	8.0844	-2351.6	-4.4877	0.91921	3.74	100 - 400	10 - 100
400 $^{\circ}\text{F}$	10.292	-4812.7	-1.1358	0.83050	4.37	100 - 400	10 - 100
500 $^{\circ}\text{F}$	10.412	-4928.5	-3.7555	0.80972	8.58	140 - 500	10 - 100
középérték:				0.85678	5.25		

A  $(KP^{0.9})_0$  és a  $T_0$  értékeket próbálgatással, gradiens-módszerrel, vagy az eltérések négyzetösszegének minimalizálásával lehet meghatározni. A meghatározást az F.5 pontban leírt módszerrel végeztem. Normális parafin szénhidrogénekre:

$$\ln(KP^{0.9})_0 = 5.5, \quad (KP^{0.9})_0 = 244,70,$$

$$T_0 = 197.57 \text{ K}^0.$$

A /6.4/ egyenlet  $a_1$  és  $a_2$  állandóját és az átlagos százalékos eltérést a 10. táblázatban közlöm.

Bár /6.4/ egyenlet alkalmazása esetén az eltérések nagyobbak, mint a /6.3/ egyenlet esetében, de a /6.4/ egyenlet csak két individuális állandót tartalmaz a /6.3/ egyenlet négy állandójával szemben.

További kérdés: milyen összefüggés van az  $a_1$  és  $a_2$  állandók, valamint a normális parafin szénhidrogének egyéb tulajdonságai között. Több lehetséges összefüggés kipróbálása után azt találtam, hogy a legjobb megközelítést úgy kapjuk, ha  $a_1$ -et és  $a_2$ -t a  $(K^0$ -ban mért)  $T_f$  normális forráspont másodfoku függvényeinek tekintjük:

$$a_1 = -89.161 + 1.5034 T_f + 0.013708 \cdot T_f^2$$

$$a_2 = -27.985 + 3.4046 \times 10^{-3} \cdot T_f + 2.1631 \times 10^{-5} \cdot T_f^2.$$

Az  $a_1$  és  $a_2$  állandók átlagos százalékos eltérése kb. 2 %. Mivel az eredeti egyenlet az állandókra nem nagyon érzékeny, ezzel a módszerrel általános összefüggést kaptunk normális parafin-szénhidrogének folyadék-gőz egyensúlyi arányának kiszámítására, amelyben csak egy individuális állandó, a normális forráspont szerepel.

10. táblázat  
 Parafin-szénhidrogének  
 /6.4/ egyenlet

Vegyület	$a_1$	$10^5 a_2$	átlagos %-os eltérés
metán	234.75	-0.34485	4.27
etán	655.12	-1.0950	10.87
propán	1017.5	-1.6994	5.64
n-bután	1393.1	-2.3254	7.57
n-pentán	1667.6	-2.8156	5.02
n-hexán	1951.8	-3.3086	3.76
n-heptán	2351.7	-3.9534	5.19
n-oktán	2700.5	-4.5294	3.75
n-nonán	3038.0	-5.0913	3.70
középérték:			5.69

Redukált hőmérsékletet bevezetve a

$$\mathcal{V} = \frac{T}{T_k} \text{ és a } \mathcal{V}_0 = \frac{T_0}{T_k}$$

egyenletekkel, /6.4/ egyenletünk:

$$\ln \frac{KP^{0.9}}{(KP^{0.9})_0} = x(A+Bx)$$

alakba írható, ahol

$$x = \frac{1}{\mathcal{V}} + \frac{1}{\mathcal{V}_0}$$

$$A = \alpha_2 + \beta_2 T_f$$

$$B = \alpha_3 + \beta_3 T_f$$

Ez a /6.4/ egyenlet másfajta redukált alakja, amely két-individuális állandót:  $T_k$ -t és  $T_f$ -t tartalmaz.

Ezeket az összefüggéseket sikerrel alkalmaztuk modellezési számítások során. [M42]

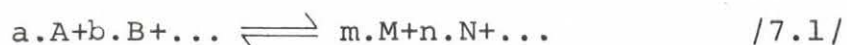


## 7. KÉMIAI EGYENSÜLYOK. AZ EGYENSÜLYI KONVERZIÓ KISZÁMITÁSA AZ EGYENSÜLYI ÁLLANDÓBÓL

### 7.1 Egyszerű reakciók

#### 7.1.1 A megoldás egyértelmősége [M4], [M5]

Legyen egy egyensúlyra vezető kémiai reakció egyenlete:



Jelöljük A-val azt a komponenst, amely a kiindulási elegyben a legkisebb mennyiségben van jelen. Egyensúlyi konverzió ( $x$ ) azt a valódi törtet értjük, amely megmutatja, hogy a kiindulási elegyben a legkisebb mennyiségben jelenlévő komponens (A) hányadrésze lépett reakcióba az egyensúly beálltáig. Ha az egyensúly adott körülmények között teljesen el van tolva a felső nyíl irányában, azaz az egyensúly beálltakor A teljesen elfogyott, a konverzió 1; ha A-ból semmi sem alakult át, a konverzió 0.

Tartalmazzon a kiindulási elegy A-ból  $a'$ , B-ből  $b'$ ...mólt. Az általánosság megszorítása nélkül feltehetjük, hogy  $a' = a$ , mivel a konverzió csak a kezdeti mólszámok viszonyától függ. A mondottak értelmében tehát:

$$\begin{aligned} a' &= a \\ b' &\geq b \end{aligned} \quad /7.2/$$

és egyuttal

$$\alpha' \geq \alpha$$

ahol

$$\begin{aligned} a + b + \dots &= \alpha \\ a' + b' + \dots &= \alpha' \end{aligned}$$

Ha ezek az egyenlőtlenségek nem állnának fenn, akkor nem A lenne az a komponens, amelyből az elegy a legkisebb mennyiséget tartalmazza, ez pedig ellentmond feltevésünknek.

Tételezzük fel egyelőre, hogy a kiindulási elegy nem tartalmazza az egyenlet jobb oldalán szereplő vegyületeket. Az egyensúly beálltakor a keverék A-ból  $a(1-x)$ , B-ből  $b'-bx$ , ... M-ből  $mx$ , N-ből  $nx$ ... mólt tartalmaz.

Az összes molszám:

$$a' + b' + \dots - (a + b + \dots)x + (m + n + \dots)x = \alpha' + (\mu - \alpha)x,$$

ahol

$$m + n + \dots = \mu \quad /7.3/$$

Írjuk fel /7.1/ reakció egyensúlyi állandóját [144]:

$$K = K\gamma \frac{N_M^m \cdot N_N^n \dots}{N_A^a \cdot N_B^b \dots}$$

ahol  $K\gamma$ : az aktivitási koefficiensek szorzatainak hányadosa,

$N_A, N_B \dots N_M, N_N \dots$ : móltörtek, pl.

$$N_B = \frac{b' - bx}{\alpha' + (\mu - \alpha)x}$$



A moltörteket a kezdeti molszámokkal és a konverzióval kifejezve az egyensulyi állandóra

$$K = \frac{(mx)^m (nx)^n \dots}{(a - ax)^a (b' - bx)^b \dots} K\gamma \frac{1}{[a' + (\mu - \alpha)x]^{\mu - \alpha}} \quad /7.4/$$

adódik.

Bebizonyítjuk, hogy az egyensulyi konverziót meghatározó /7.4/ egyenletnek egy és csak egy a (0,1) intervallumban lévő valós, tehát fizikai tartalommal bíró x gyöke van, azaz az egyensulyi konverzió minden reakciónál egyértelműen számítható ki tekintet nélkül a kiindulási elegy összetételére és arra, hogy az egyensulyi állandóra számítás útján mi adódott.

Állításunk igazolására alakítsuk át /7.4/ egyenletet a következőképpen:

$$C = \frac{x^\mu}{(a - ax)^a (b' - bx)^b \dots [a' + (\mu - \alpha)x]^{\mu - \alpha}}$$

ahol

$$C = \frac{K}{K\gamma} \cdot \frac{1}{m^m \cdot n^n \dots}$$

Alkalmazzuk az

$$u = \frac{1 - x}{x} \quad /7.5/$$

helyettesítést. Ez a helyettesítés a (0, 1) intervallumot a (0, ∞) intervallumra képezi le. Mivel ha x = 0, u = ∞, és ha x = 1, u = 0, tételünket igazoljuk, ha bebizonyítjuk, hogy a /7.4/ átalakításból nyert

$$F(u) = C(au)^a \cdot (b' - b + b'u)^b \dots (\alpha' + \mu - \alpha + \alpha'u)^{\mu - \alpha} - 1 = 0$$

/7.6/

egyenletnek egy és csak egy valós  $u$  gyöke van a  $(0, \infty)$  intervallumban.

1. Van valós gyök a  $(0, \infty)$  intervallumban, u.i.:

$$F(0) = -1.$$

$$F(\infty) = \infty.$$

Vezessük be a következő jelölést:

$$G(u) = C(au)^a (b' - b + b'u)^b \dots (\alpha' + \mu - \alpha + \alpha'u)^{\mu - \alpha}$$

Ezt felhasználva:

$$F'(u) = G(u) \left( \frac{a}{au} + \frac{a}{b' - b + b'u} + \dots + \frac{\mu - \alpha}{\alpha' + \mu - \alpha + \alpha'u} \right)$$

2. Csak egy valós gyök van a  $(0, \infty)$  intervallumban, tekintve, hogy a fent kiszámított  $F'(u)$  differenciálhányados a /7.2/ egyenlőtlenségek miatt minden pozitív  $u$ -ra pozitív.

Ezt a következőképpen láthatjuk be:

$$G(u) \geq 0 \text{ minden } 0 \leq u < \infty \text{-re}$$

tekintettel /7.2/ egyenlőtlenségekre. Azt, hogy  $F'(u)$  második tényezője is minden pozitív  $u$ -ra pozitív a következőképpen bizonyítjuk.

Csoportosítsuk a második tényezőben szereplő összeadandókat, figyelembevéve /7.3/ összefüggést, a következő módon:

$$\frac{a}{au} + \frac{b}{b'-b+b'u} + \dots + \frac{\mu}{\alpha+\mu-\alpha+\alpha'u} -$$
$$- \frac{a+b+\dots}{\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u}.$$

Az utolsó tagot tovább felbontva és a többi taggal összevonva:

$$\frac{\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u-au}{u(\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u)} + \frac{b(\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u)-b(b'-b+b'u.)}{au(\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u)}$$
$$+ \dots + \frac{\mu}{\alpha'+\mu-\alpha+\alpha'u}$$

Ez pedig /7.2/ egyenlőtlenségek, illetve a belőlük leszarmaztatott

$$\alpha' - \alpha - (b' - b) > 0$$

egyenlőtlenség miatt minden pozitív u-ra pozitív.

Ezzel tételünket bebizonyítottuk.

Ha az elegy a reakcióegyenlet jobb oldalán szereplő vegyületekből már kiinduláskor is tartalmaz bizonyos mennyiséget, akkor az egyensúly a tömeghatás törvénye értelmében az alsó nyíl irányában tolódik el és így a konverzió - ameddig van értelme annak, hogy A konverziójáról beszéljünk - csökken, tehát ebben az esetben is 0 és 1 között van.

### 7.1.2 Számítási módszer

Az előbbi bizonyítás során alkalmazott /7.5/ helyettesítés elvégzése  $x$  számértékének meghatározásánál is célszerű, mert általa egyrészt a racionális tört kifejezést tartalmazó /7.4/ egyenlet könnyen polinommal alakítható és így /7.6/ egyenlet a gyökének közelítő eljárással, pl. a regula falsi módszerrel való kiszámítása, másrészt a kiszámított gyök hibáját meghatározó második differenciálhányados kiszámítása is egyszerűbb. [145]

## 7.2 Összetett (szimultán) reakciók

### 7.2.1 Bevezetés

Összetett reakciók egyensúlyi konverziójának kiszámításával régóta és sokan foglalkoznak. Az ebben a tárgykörben megjelent dolgozatok nagy része csupán számítási módszereket ajánl az egyensúlyi konverzió kiszámítására. A régebbi ilyen tárgyú cikkek az elektrolitoldatokban kialakuló egyensúlyok számításával foglalkoznak, ahol legtöbbször elhanyagolások révén a számítás egyszerűsíthető [146]-[149]. Az elektronikus számítógépek elterjedése óta megjelent dolgozatok nagyrésztében különféle iterációs módszereket írnak le.

Speciális esetet jelent és egyszerűsítésre nyílik mód, ha a kiindulási reakció-elegy ugyanahhoz a homológ sorhoz tartozó vegyületeket tartalmaz [150].

Az algebrai módszerek mellett ujabban a lineáris, illetve geometriai programozás módszereit is alkalmazzák egyensúlyi koncentrációk, ill. konverziók kiszámítására [151]-[153].

### 7.2.2 A feladat megfogalmazása

Tekintsünk  $M$  számú kémiai elemet, jelöljük ezeket  $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(M)}$ -mel. Keressük azt az  $N$  számú  $C_1, \dots, C_N$  tapasztalati képletű vegyületet, amelyet a felsorolt elemekből fel lehet építeni: Ezeknek a lehetséges vegyületeknek meghatározását Pethő [154]-[156] módszerével végezhetjük el. A tapasztalati képleteket általánosságban

$$\begin{aligned} C_1 &= E_{a_{11}}^{(1)} E_{a_{12}}^{(2)} \dots E_{a_{1M}}^{(M)} \\ C_2 &= E_{a_{21}}^{(1)} E_{a_{22}}^{(2)} \dots E_{a_{2M}}^{(M)} \\ &\vdots \\ C_N &= E_{a_{N1}}^{(1)} E_{a_{N2}}^{(2)} \dots E_{a_{NM}}^{(M)} \end{aligned} \quad /7.7/$$

alakban írva definiáljuk az  $N \times M$  méretű  $\bar{A}$  konstitu-  
ciós mátrixot, melynek  $a_{ij}$  eleme ( $i=1, \dots, N, j =$   
 $= 1, \dots, M$ ) azt mutatja meg, hogy az  $i$ -edik vegyü-  
let  $l$  g-mólja hány g-atomot tartalmaz a  $j$ -edik  
kémiai elemből. Az  $a_{ij}$  számok definíció szerint  
nem-negatív egész számok. Nyilvánvaló, hogy  $N > M$ .

A  $C_1, C_2, \dots, C_N$  tapasztalati képletek együttesét  
 $N$  elemű  $\bar{c}$  vektorként, az  $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(M)}$  ké-  
miai elemek együttesét  $M$  elemű  $\bar{e}$  vektorként te-  
kintve /7.7/ egyenletet

$$\bar{c} = \bar{A} \bar{e} \quad /7.8/$$

alakban írhatjuk.

Feltesszük, hogy az  $\bar{A}$  mátrix sorai és oszlopai lineárisan függetlenek, a mátrix nem szinguláris. Ezzel egyrészt nem különböztetjük meg egymástól azokat a vegyületeket, amelyek egymásnak polimerjei, másrészt kizárjuk a szóbajövő vegyületek körének olyan leszűkítését, hogy valamely kémiai elem indexét más elemek indexei határozzák meg.

Tekintsük a következő általánosságban felírt, összetett reakciót, amelynek reakcióegyenleteit zérusra redukáltuk:

$$b_{11} C_1 + b_{12} C_2 + \dots + b_{1N} C_N = 0$$

$$b_{21} C_1 + b_{22} C_2 + \dots + b_{2N} C_N = 0 \quad /7.9/$$

·  
·  
·

$$b_{R1} C_1 + b_{R2} C_2 + \dots + b_{RN} C_N = 0$$

Itt  $C_1, C_2, \dots, C_N$  jelenti az előforduló  $N$  számú vegyület tapasztalati képletét,  $R$  az  $N$  számú vegyületre felírható független reakcióegyenletek számát. A  $b_{ij}$  ( $i=1, \dots, R, j=1, \dots, N$ ) pozitív vagy negatív egész számok a reakcióegyenletek együtthatói. Jelöljük ezeknek az együtthatóknak a mátrixát  $\bar{B}$ -vel. Feltesszük, hogy az  $R \times N$  méretű  $\bar{B}$  mátrix sorai és oszlopai lineárisan függetlenek, ellenkező esetben a szóban forgó kémiai egyensúlyt  $R$ -nél kevesebb reakcióegyenlettel is lehetne írni.

A /7.9/ egyenlet az előbbi jelölésekkel vektoralakban:

$$\bar{B}\bar{c} = \bar{O}$$

ahol a jobboldalon  $\bar{O}$  R méretű zérus-vektort jelent.

Pethő [157] bebizonyította, hogy az

$\bar{A}$  és  $\bar{B}$  mátrixok szorzatára

$$\bar{A} \cdot \bar{B} = \bar{O}$$

érvényes, ahol a jobboldalon  $\bar{O}$   $M \times R$  méretű zérusmátrixot jelent.

Lineárisan független  $\bar{A}$  és  $\bar{B}$  mátrixokkal jellemzett rendszerekben a lehetséges független reakciók R számára a Gibbs-féle sztöchiometriai szabály [158] szerint

$$R \leq N - M$$

érvényes. Ha a Gibbs-féle sztöchiometriai szabály által maximálisan megengedett R-nél több reakcióegyenletet íránk fel, akkor felesleges, újat nem mondó egyenleteket is figyelembe vennénk és ezzel a változók számát indokolatlanul növelnénk. Az adott vegyületekkel felírható független reakcióegyenletek számát a Benedek és László [159] által hivatkozott [160] módszerrel, vagy pedig Schay és Pethő [155] módszerével határozhatjuk meg.

Az N számú vegyületet tartalmazó elegyben kialakuló egyensúlyi összetétel kiszámítása céljából induljunk ki a G szabadentalpiára vonatkozó differenciális kifejezésből [161].

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dx_i$$

ahol  $T$ ,  $p$ ,  $V$ , ill.  $S$  a hőmérséklet, nyomás, térfogat, illetve entrópia,

$\mu_i$  az  $i$ -edik vegyület kémiai potenciálja,  
 $x_i$  molszáma.

Ha izoterm és izobár egyensúlyokra szorítkozunk, akkor  $dT = dp = 0$  és így

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dx_i$$

Mivel a szabad entalpia extenzív tulajdonság, az  $x_i$ -k homogén elsőfoku függvénye tehát

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i x_i$$

Izoterm és izobár termodinamikai rendszerekben stabilis egyensúlyi állapot elérésekor  $G$  értéke minimális. Az egyensúlyi összetételt tehát  $G$  fenti kifejezésének minimalizálásával számíthatjuk ki a következő korlátozó feltételek figyelembe vételével:

1/ az  $x_i$  molszámok nem lehetnek negatívak:

$$x_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (7.10)$$

2/ teljesülnie kell a tömegmegmaradás tételének:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} x_i = d_j \quad j = 1, \dots, M. \quad (7.11)$$



Ez az egyenlet azt fejezi ki, hogyha a  $j$ -edik atomfajta  $g$ -atomsúlyban kifejezett mennyiségeit minden előforduló vegyületre összegezzük, akkor minden kémiai elemre az egyensúly kialakulása során állandó mennyiségeket kell kapnunk, amelyeket  $d_j$ -vel ( $j=1,2,\dots,M$ ) jelöltünk.

Tekintsük az  $N$  számú  $x_i$  mólszámot  $N$  méretű  $\bar{x}$ , az  $M$  számú  $d_j$  mennyiséget  $M$  méretű  $\bar{d}$  vektorként.

A köztük lévő összefüggést az  $N \times M$  méretű  $\bar{A}$  konstítuciós mátrix felhasználásával

$$\bar{A}\bar{x} = \bar{d} \quad (7.12)$$

alakban írhatjuk.

Szoritkozzunk a továbbiakban egyszerűség kedvéért tökéletes gázok elegyére. (Reális gázok, továbbá egy vagy több kondenzált fázis jelenléte a számítás menetét lényegében nem befolyásolja). A  $G$  szabad entalpiára fent felírt kifejezés minimalizálására fejezzük ki a  $\mu_i$  kémiai potenciálokat a normál állapot  $\mu_i^0$  kémiai potenciáljával és a  $p_i$  parciális nyomásokkal a következőképpen:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

A  $p_i$  parciális nyomásokat az  $x_i$  mólszámokkal, a mólszámok

$$x = \sum_{i=1}^N x_i \quad (7.13)$$

összegével és a  $P$  összes nyomással kifejezve

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln \frac{x_i}{x}$$

Ezzel a szabad entalpia:

$$G = \sum_{i=1}^N [x_i (\mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln \frac{x_i}{x})]$$

T, P és a  $\mu_i^0$ -k értéke ismert.

Vezessük be az

$$M_i = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln P$$

jelölést és jelöljük  $\frac{G}{RT}$ -t y-nal.

Ezekkel a jelölésekkel

$$\begin{aligned} y &= \sum_{i=1}^N [x_i M_i + x_i \ln \frac{x_i}{x}] = \\ &= \sum_{i=1}^N (x_i M_i + x_i \ln x_i - x \ln x) \end{aligned}$$

Mivel P és T állandó,  $\mu_i^0$ , illetve  $M_i$  ismert, a szabad entalpia minimalizálása azt jelenti, keressük y minimumát, mint az  $x_i$ -k függvényét. Az y minimumához tartozó  $x_i$ -k jelentik az egyensúlyi mólszámokat. A minimumkeresést természetesen a (7.10), (7.11) és (7.13) korlátozó feltételek figyelembevételével kell végezni.

A (7.10) korlátozó feltétel felírását egyrészt az indokolja, hogy mólszámok csak pozitív számok lehetnek, másrészt az, hogy a logaritmus csak pozitív  $x_i$ -kre van értelmezve. Megengedhetjük azonban az  $x_i > 0$  eset mellett az  $x_i = 0$  esetet is, tekintve, hogy

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (x_i \ln x_i) = 0.$$

$$x_i \rightarrow 0$$

Alkalmazzuk ui:

$$X = \lim_{x_i \rightarrow 0} x_i (\ln x_i) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( - \frac{\ln \frac{1}{x_i}}{\frac{1}{x_i}} \right) \text{-re}$$

a  $z = \frac{1}{x_i}$  helyettesítést;

$$X = -\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\ln z}{z}$$

A l'Hospital szabály alkalmazásával:

$$X = - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{z}}{1} = 0.$$

### 7.2.3 A megoldás egyértelmősége

A következőkben bizonyítást adok arra vonatkozóan, hogy a szabadentalpia kifejezésének egy és csak egy olyan minimuma van, amely a korlátozó feltételeknek megfelel. Ez azt jelenti, hogy az összetett reakciók során keletkező egyensúlyi elegyek összetételét az állapothatározók és a kémiai potenciálok minden reakciónál egyértelműen határozzák meg. Ennek alapján azt is bizonyítom, hogy szimultán reakciók egyensúlyi konverziójának kiszámítása során az egyenletrendszernek mindig egy megoldása van  $(0, 1)$  intervallumban és hogy a konverzió kiszámítása is egyértelmű, tekintet nélkül a kiindulási elegy összetételére, az állapothatározók és a kémiai potenciálok számértékére.

### 7.2.3.1 Van megoldás

Nyilvánvaló, hogy a független változóknak a korlátozó feltételekkel definiált tartománya nem üres. A tartomány ezenkívül korlátos, tekintettel arra, hogy az  $\bar{A}$  mátrix elemei pozitívak és az  $\bar{x}$  és  $\bar{d}$  vektor komponensei pozitívak. A tartomány konvex, mivel a (7.11) korlátozó feltételt kielégítő  $\bar{u}$  és  $\bar{v}$  vektorokkal definiált  $\lambda\bar{u} + (1-\lambda)\bar{v}$  vektorokra ( $0 < \lambda < 1$ ) is teljesül a feltétel. Ha

$$\bar{A}\bar{u} = \bar{d} \text{ és } \bar{A}\bar{v} = \bar{d},$$

akkor

$$\begin{aligned} \bar{A}(\lambda\bar{u} + (1-\lambda)\bar{v}) &= \lambda\bar{A}\bar{u} + \bar{A}\bar{v} - \lambda\bar{A}\bar{v} = \\ &= (\lambda\bar{A}\bar{u} - \bar{A}\bar{v}) + \bar{A}\bar{v} = \lambda \cdot 0 + \bar{d}. \end{aligned}$$

Ha a tartomány zárt és konvex, akkor biztosan korlátos. Ebben a tartományban  $y$  mindenütt folytonos. Weierstrass tétele [162] szerint korlátos zárt tartományban folytonos függvény (ott korlátos) és felvesz egy maximális és minimális értéket. Ebből következik, hogy  $y$ -nak van minimuma.

### 7.2.3.2 Csak egy megoldás van

Az, hogy  $y$ -nak csak egy minimuma van, abból nyilvánvaló, hogy az  $y$  másodrendű parciális deriváltjaiból képezett másodfokú alak pozitív határozott.

A szabadentalpia-kifejezés másodrendű parciális deriváltjaiból képzett másodfokú alak pozitív félhatározott.

Számítsuk ki  $y$  másodrendű parciális deriváltjait:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{1}{x_i} - \frac{1}{x} & \text{ha } i = j & \quad (7.14) \\ &= -\frac{1}{x} & \text{ha } i \neq j & \end{aligned}$$

Vizsgáljuk meg ezen parciális deriváltakból képzett Jacobi-féle determináns főatlóra támaszkodó  $D_1, D_2, \dots, D_k, \dots$  sarokdeterminánsainak előjelét:

$x_1 < x$  és  $x_1 + x_2 < x$  miatt nyilván

$$D_1 = \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} > 0, \text{ és}$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} & -\frac{1}{x} \\ -\frac{1}{x} & \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x} \end{vmatrix} = \frac{1}{x_1 x_2} -$$

$$-\frac{1}{x} \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{1}{x_1 x_2 x} (x - (x_1 + x_2)) > 0.$$

$D_k$  értékét teljes indukcióval számítjuk ki:

Feltevés szerint:

$$\begin{aligned} D_{k-1} &= \begin{vmatrix} \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} & -\frac{1}{x} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ -\frac{1}{x} & \dots & \frac{1}{x_{k-1}} - \frac{1}{x} \end{vmatrix} = \quad (7.15) \\ &= \prod_{i=1}^{k-1} \frac{1}{x_i} \left( 1 - \frac{1}{x} \sum_{j=1}^{k-1} x_j \right) \end{aligned}$$



$$D_k = \begin{vmatrix} \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} & -\frac{1}{x} & \dots & -\frac{1}{x} \\ -\frac{1}{x} & \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x} & & \\ \vdots & & & \\ -\frac{1}{x} & \dots & \frac{1}{x_k} - \frac{1}{x} & \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} & \dots & 0 \\ -\frac{1}{x} & \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x} & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ -\frac{1}{x} & \dots & \frac{1}{x_k} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x} & -\frac{1}{x} & \dots & -\frac{1}{x} \\ -\frac{1}{x} & \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x} & & -\frac{1}{x} \\ \vdots & & & \vdots \\ -\frac{1}{x} & \dots & & -\frac{1}{x} \end{vmatrix}$$

Az összeg első tagját az utolsó oszlop szerint kifejtve (7.14) felhasználásával ezt kapjuk:

$$\frac{1}{x_k} D_{k-1} = \prod_{i=1}^k \frac{1}{x_i} \left(1 - \frac{1}{x} \sum_{j=1}^{k-1} x_j\right) \quad (7.16)$$

A második tagot átalakítjuk úgy, hogy azt utolsó sor elemeit kivonjuk valamennyi többi sor megfelelő eleméből, majd az így keletkező determinánst az utolsó oszlop elemei szerint kifejtjük:

$$\begin{aligned}
 & \left| \begin{array}{ccccc} \frac{1}{x_1} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{x_2} & \dots & 0 & 0 \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ 0 & 0 & & \frac{1}{x_{k-1}} & \\ -\frac{1}{x} - \frac{1}{x} & & & -\frac{1}{x} - \frac{1}{x} & \end{array} \right| = \\
 & = -\frac{1}{x} \frac{1}{x_1} \frac{1}{x_2} \dots \frac{1}{x_{k-1}} = -\frac{1}{x} \prod_{i=1}^{k-1} \frac{1}{x_i} \\
 & = -\frac{x_k}{x} \prod_{i=1}^k \frac{1}{x_i} \quad (7.17)
 \end{aligned}$$

(7.16) és (7.17) összeadásával:

$$\begin{aligned}
 D_k &= \prod_{i=1}^k \frac{1}{x_i} \left( 1 - \frac{1}{x} \sum_{j=1}^{k-1} x_j \right) - \frac{x_k}{x} \prod_{i=1}^k \frac{1}{x_i} = \\
 &= \prod_{i=1}^k \frac{1}{x_i} \left( 1 - \frac{1}{x} \sum_{j=1}^k x_j \right)
 \end{aligned}$$

és ezzel visszakaptuk (7.15)-öt azzal a különbséggel, hogy összefüggésünkben most  $k-1$  helyett  $k$  szerepel.  $D_k$  előjelének megállapítására vegyük figyelembe, hogy:

$$\begin{aligned}
 \sum_{j=1}^k x_j &< x && \text{ha } k < N \\
 &= x && \text{ha } k = N
 \end{aligned}$$

ezért  $\frac{1}{x} \sum_{j=1}^k x_j \leq 1$  aszerint, hogy  $k < N$

vagy  $k = N$ , és így  $D_k \geq 0$  aszerint, hogy  $k < N$  vagy  $k = N$ .

Mivel az  $y$  parciális deriváltjaiból képzett Jacobi-féle determináns sarokdeterminánsai pozitívak, maga a determináns zérus, a parciális deriváltakkal képzett másodfoku alak pozitív félhatározott.

A másodfoku alak pozitív határozott.

A következőkben bebizonyítom, hogy a másodfoku alak zérus csak olyan esetben lehet, amelynek kémiai szempontból nincs értelme, és így a másodfoku alak valójában pozitív határozott. Ebből a célból vizsgáljuk meg, hogy a másodfoku alak értéke adott  $\bar{x}$  vektor környezetében felvett  $\bar{h}$  elmozdulásvektor változtatására hogyan változik és mely esetben egyenlő zérussal. Jelöljük a másodfoku alak értékét  $Q$ -val, az  $y$  függvény parciális deriváltjaiból képzett Jacobi-féle mátrixot  $\bar{H}$ -val, akkor

$$Q = \bar{h}\bar{H}\bar{h}$$

A  $\bar{h}$  vektor komponenseit  $h_1, h_2, \dots, h_N$ -nel jelölve és a  $\bar{H}$  elemeit megadó (7.14) képletet figyelembe véve:

$$Q = \sum_{i=1}^N \frac{h_i^2}{x_i} - \frac{\left( \sum_{i=1}^N h_i \right)^2}{\sum_{i=1}^N x_i}$$



Tegyük fel, hogy  $Q=0$ , ekkor

$$\sum_{i=1}^N \frac{h_i^2}{x_i} - \frac{\left( \sum_{i=1}^N h_i \right)^2}{\sum_{i=1}^N x_i} = 0$$

vagy

$$\left( \sum h_i \right)^2 - \left( \sum x_i \right) \sum \frac{h_i^2}{x_i} = 0$$

Ezt tekintjük az

$$\frac{1}{2} \sum \frac{h_i^2}{x_i} u^2 + \left( \sum h_i \right) u + \frac{1}{2} \sum x_i = 0$$

vagy

$$\sum \left( \frac{h_i}{\sqrt{x_i}} u + \sqrt{x_i} \right)^2 = 0$$

másodfoku egyenlet diszkriminánsaként .  
(Az összegezés mindenütt  $i$  szerint 1-től  $N$ -ig értendő.) Ennek a másodfoku egyenletnek valós gyöke csak akkor lehet (mivel a baloldal négyzetszámok összege), ha valamennyi tag zérus. Ekkor

$$\frac{h_i}{\sqrt{x_i}} u = - \sqrt{x_i}$$

ebből az  $u$  gyök  $u = \frac{-x_i}{h_i}$

Ez azt jelenti, hogy az  $\frac{x_i}{h_i}$  hányados értéke minden  $i$ -re közös.

A  $\bar{h}$  elmozdulás-vektor koordinátái nem lehetnek tetszőlegesen, hanem ki kell elégíteniük a

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} h_i = 0 \quad j = 1, \dots, M \quad (7.18)$$

és az

$$x_i + h_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, N$$

korlátozó feltételeket. Utóbbi egyenlőtlenségrendszerből az  $x_i = -uh_i$  összefüggés figyelembevételével

$$h_i(1-u) \geq 0$$

és

$$u \leq 1$$

következik. Ellenkező esetben a mólszámok nem lennének pozitívok.

Annak feltétele, hogy létezzék minden  $i$ -re közös  $u \neq 0$  szám úgy, hogy

$$u = -\frac{x_i}{h_i} \text{ legyen}$$

pozitív  $x_i$ -kre az, hogy valamennyi  $h_i$  előjele azonos (pozitív vagy negatív, aszerint, hogy  $u < 0$  vagy  $u > 0$ ) legyen. Tekintve, hogy az  $a_{ij}$  sztöchiometriai indexek definíció szerint pozitívok, a (7.18) egyenletrendszert azonos előjelű  $h_i$ -k nem elégíthetik ki, így a  $Q$  másodfokú alak nem lehet zérus, csak pozitív értékű és így  $Q$  pozitív határozott minden pozitív  $x_i$ -re, tehát egyetlen megoldás van.

#### 7.2.4 Az egyensulyi konverzió definíciója

Egyensulyi konverzió az egyszerű reakciónál - mint láttuk - valamely kiszemelt vegyületnek az egyensuly beálltáig átalakult törtrészét értjük. Összetett reakciók esetében hasonlóan definiálunk minden reakcióra szimultán egyensulyi konverziókat. A szimultán egyensulyi konverziókat a függetlenül keletkező (csak egy reakcióegyenletben előforduló) vegyületekre vonatkoztatjuk.

Feltesszük, hogy az általánosságban felírt szimultán reakcióegyenletek olyanok, hogy az  $R$  számú reakcióegyenlet mindegyikében van egy-egy vegyület a  $C_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) vegyületek közül, amely csak a kiszemelt egyenletben fordul elő.

Feltehetjük az általánosság korlátozása nélkül azt is, hogy az első  $N-R$  számú vegyület több reakcióegyenletben is előfordulhat, az  $N-R+1, \dots, N$  sorszámú vegyületek rendre az  $1., 2., \dots, R$ -ik reakcióegyenletben fordulnak elő. Tehát a (7.9) reakcióegyenletekben előforduló  $b_{ij}$  együtthatókra  $j > N-R$  esetben a következő összefüggések érvényesek: ha  $j = N-R+i$ , akkor  $b_{ij} \neq 0$ , egyébként  $b_{ij} = 0$  ( $i=1, \dots, R, j > N-R$ ). Az általánosságot akkor sem korlátozzuk, ha még azt is feltételezzük, hogy  $b_{i, N-R+1}$  együtthatók értéke  $+1$  vagy  $-1$ .

Feltevésünk szerint tehát  $\bar{B}$  mátrix ilyen alakú:

$$\bar{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1,N-R} & \pm 1 & 0 & \dots & 0 \\ b_{21} & b_{22} & & b_{2,N-R} & 0 & \pm 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & & & \\ b_{R1} & b_{R2} & \dots & b_{R,N-R} & 0 & 0 & \dots & \pm 1 \end{pmatrix} \quad (7.19)$$

Ezt az egyes reakcióegyenleteket alkalmas számokkal megszorozva mindig elérhetjük.

Ha az  $i$ -edik reakció egyensúlyi konverzióját  $\xi_i$ -vel jelöljük, sztöchiometriai összetételű elegyből kiindulva a  $j = N-R+1, \dots, N$  sorszámú vegyületek kezdeti  $b_{ij}$  mólszáma  $b_{ij} \xi_i$ -vel csökken, az egyensúlyi mólszám  $b_{ij} (1 - \xi_i)$ .  $\xi_i$  értéke abban az esetben, ha az  $i$ -edik reakció egyáltalán nem megy végbe zérus, ha teljesen lejátszódik, azaz a  $j$  sorszámú vegyület az egyensúly beálltakor elfogyott, egységnyi.

#### 7.2.4.1 Az egyensúlyi konverzió kifejezése az egyensúlyi mólszámokkal

Ha az egyes vegyületekből a reakció során átalakult mólok számát:

$n_1, n_2, \dots, n_N$ -t  $N$  dimenziós  $\bar{n}$  sorvektornak a  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$  konverzió értékeket  $R$  dimenziós sorvektornak tekintjük, akkor nyilvánvalóan

$$\bar{n} = \bar{\xi} \bar{B} \quad (7.20)$$

Ha az elegy a  $C_1, \dots, C_N$  képletű vegyületekből a reakció megindítása előtt  $q_1, \dots, q_N$  mólt tartalmazott, az egyensúlyi mólszámok  $x_1, \dots, x_N$  és ezeket  $N$ -dimenziós  $\bar{q}$ , illetve  $\bar{x}$ -vektoroknak tekintjük, akkor

$$\bar{x} = \bar{q} - \bar{n}. \quad (7.21)$$

Mivel  $\bar{B}$ ,  $\bar{q}$ ,  $\bar{x}$  és utóbbiakkal együtt  $\bar{n}$  is ismert, a  $\bar{\xi}$  vektor a (7.20) és (7.21) egyenletek alapján meghatározható.

Mivel feltételünk szerint az  $R \times N$  méretű  $\bar{B}$  mátrix utolsó  $R$  számú oszlopát  $R \times R$ -es  $\bar{1}$ -t tartalmazó négyzetes diagonális mátrixnak tekinthetjük, az  $\bar{n} = \bar{q} - \bar{x}$  vektor utolsó  $R$  komponense előjeltől eltekintve az egyensúlyi konverziókat adja.

#### 7.2.4.2 Az egyensúlyi konverziók kiszámításának egyértelmősége

Ha az előzőek szerint az egyensúlyi mólszámok  $\bar{x}$  vektora egyértelműen határozható meg úgy, hogy komponensei pozitív számok, akkor a  $\bar{\xi}$  vektornak az  $\bar{n} = \bar{q} - \bar{x}$  vektor komponenseiből (7.20) egyenletből való meghatározása is egyértelmű, noha  $N$  számú egyenletünk van az  $R < N$  számú konverzióra. Ezt a következőképpen láthatjuk be: képezzük a (7.20) egyenlet két oldalán szereplő vektorok transzponáltját (a transzponálás műveletét jelöljük ' -vel):

$$(\bar{\xi} \bar{B})' = \bar{n}'$$

Ismert tétel [163] szerint ezt így is írhatjuk:

$$\bar{B}' \bar{\xi}' = \bar{n}' \quad (7.22)$$

(7.22) egyenlet azt fejezi ki, hogy az  $N \times R$  méretű  $\bar{B}'$  mátrix és az  $R$  méretű  $\bar{\xi}'$  oszlopvektor szorzata az  $N$  méretű  $\bar{n}'$  oszlopvektor. Nyilvánvaló, hogy a (7.20) egyenlet  $\bar{\xi}$  és a (7.22) egyenlet  $\bar{\xi}'$  megoldásvektorai csak abban különböznek egymástól, hogy az első sor-, a második oszlopvektor, de komponenseik azonosak.

A transzponálás műveletéből következően a  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix utolsó  $R$  számú sora  $\pm 1$  elemekből álló  $R \times R$  méretű diagonális mátrix. Ismert tétel [164] szerint a (7.22) egyenlet megoldhatóságának szükséges és elégséges feltétele, hogy a  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix és az ebből az  $\bar{n}'$  vektor mint  $R+1$ -edik oszlop hozzácsatolásával keletkező  $\bar{\bar{B}}'_1$  mátrix rangja megegyezzen. Ez a feltétel ekvivalens azazal, hogy az  $\bar{n}'$  vektor kifejezhető legyen a  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix oszlopvektorai lineáris kombinációjaként. Ez a feltétel mindig teljesül, mivel az egyes vegyületekből átalakuló mólok száma, az  $\bar{n}'$  vektor komponensei sztöchiometriai megfontolásokból nem lehetnek mások, mint a  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix egyes soraiban foglalt sztöchiometriai együtthatók lineáris kombinációi.

A már idézett tételből [164] az is következik, hogy az egyértelmű megoldhatóság szükséges és elégséges feltétele az, hogy a  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix rangja  $R$  legyen. Az adott  $\bar{\bar{B}}'$  mátrix esetén ez mindig teljesül, mivel utolsó  $R$  számú sora az  $R$  dimenziós euklideszi tér  $R$  számú egységvektora, illetve ellenkező irányítású egységvektora.

Ismert tétel szerint egy mátrix rangja nem változik, ha tetszőleges számú sorához vagy oszlopához a többi sor vagy oszlop tetszőleges lineáris kombinációját hozzáadjuk.

(A  $\bar{\bar{B}}'_1$  mátrixból így keletkező mátrixot  $\bar{\bar{B}}'_{v1}$ -gyel, ebből az utolsó oszlop elhagyásának keletkező mátrixot  $\bar{\bar{B}}'_v$ -vel jelöljük.) Ez a művelet ugyanis olyan elemi transzformáció, amelynek nem-szinguláris mátrixszal való szorzás felel meg és így ismert tétel [165] szerint a mátrix rangja nem változik meg és a

$$\bar{\bar{B}}'_v \bar{\xi}' = \bar{n}'_v$$

egyenletrendszer megoldásai a (7.22) egyenletrendszer megoldásaival megegyeznek. (Itt  $\bar{n}'_v$  a  $\bar{\bar{B}}'_{v1}$  mátrix utolsó oszlopát jelenti.)

Tekintsünk olyan speciális transzformációt, amellyel a  $\bar{\bar{B}}'_1$  mátrix első N-R sorát az utolsó R számú sor lineáris kombinációival zérussá tesszük. (Ezt mindig meg tudjuk tenni, mivel a mátrix rangja R és az utolsó R számú sor R számú lineárisan független sorvektort tartalmaz.) Ezzel az eljárással az R rangú  $N \times (R+1)$ -es,  $\bar{\bar{B}}'_{z1}$ -gyel jelölt mátrixot kapjuk. Jelöljük az ebből az utolsó, R+1-ik oszlop elhagyásával keletkező mátrixot  $\bar{\bar{B}}'_z$ -vel, a  $\bar{\bar{B}}'_{z1}$  mátrix utolsó oszlopát  $\bar{n}'_z$ -vel.

A

$$\bar{\bar{B}}'_z \bar{\xi}' = \bar{n}'_z \quad (7.23)$$

egyenlet  $\bar{\xi}'$ -re vonatkozó megoldás vektorának komponensei megegyeznek az eredeti (7.20) egyenlet  $\bar{\xi}$  megoldásainak komponenseivel.

A  $\bar{B}$  mátrix (7.19) alatti felírasmódjából nyilvánvaló, hogy (7.20)  $\bar{\xi}$  megoldása olyan, hogy komponensei előjeltől eltekintve az  $\bar{n}$  vektor komponenseivel megegyeznek.

7.2.5 Az egyensúlyi konverzió értékek a (0,1) intervallumban vannak

Mivel az egyensúlyi konverziók könnyen belátható módon csak a kiindulási mólszámok arányától függenek, feltételezhetjük, hogy az  $N-R+1, \dots, N$  sor-számu vegyületek kiindulási mólszámai közül a legnagyobb éppen a sztöchiometriai mennyiségű vegyületé. Legyen ez  $q_N$ , és legyen

$$q_N = b_{RN} = 1$$

egyébként

$$q_i \leq 1 \quad i=N-R+1, \dots, N-1$$

Bebizonyítottuk, hogy

$$\bar{q} - \bar{\xi} \bar{B} = \bar{x} > \bar{0}$$

másképpen:

$$q_i - \sum_{j=1}^R b_{ij} \xi_j > 0 \quad (7.24)$$

illetve

$$q_{N-R+j} - \xi_j > 0 \quad j=1, \dots, R \quad (7.25)$$

A továbbiakban két esetet különböztetünk meg:

1. Olyan vegyületekre, amelyekre  $b_{i, N-R+i} + 1$ , a  $\bar{\xi} \bar{B}$  vektor felírasmódjából nyilvánvaló, hogy  $\xi_i > 0$ .



Pozitív  $\xi_j$ -kre (7.25) csak úgy teljesülhet, ha  $\xi_j < 1$ , tehát

$$0 < \xi_j < 1 \quad j=1, \dots, R$$

ezzel állításunkat erre az esetre bebizonyítottuk.

2. Azokra a vegyületekre, amelyekre  $b_{i, N-R+1} = -1$ , tételezzük fel, hogy  $q_i = 0$ . Ez azt jelenti, hogy a reakcióegyenletekben csak egy helyen előforduló negatív együtthatóju vegyületek, a szokásos módon felírt egyenletekben csak a jobb oldalon és csak egyszer előforduló vegyületekből, szokásos szóhasználat szerint végtermékekből a kiindulási elegy semmit sem tartalmaz.

Ezekre a vegyületekre (7.24) egyenletből

$$-(-\xi_j) > 0$$

következik, azaz a konverziók pozitívak. Ha az elegy kiindulásakor semmit sem tartalmaz valamely vegyületből, akkor a reakcióegyenletek értelmében legfeljebb sztöchiometrikus mennyiség keletkezik belőle, tehát

$$x_i = |b_{i, N-R+1}| \quad \xi_i \leq |b_{i, N-R+1}|$$

vagyis

$$\xi_i \leq 1.$$

Ha az elegy a negatív együtthatóju  $N-R+1, \dots, N$  sorszámú vegyületekből már kiindulásakor is tartalmazott bizonyos mennyiséget, akkor a reakciók a tömeghatás törvénye értelmében jobbról balra

tolódnak el, tehát a konverziók csökkennek és így szintén a  $(0,1)$  intervallumban maradnak.

Ezzel állításunkat minden részletében bebizonyítottuk.

#### 7.2.6 Az egyensulyi konverzió kiszámítása

Az egyensulyi konverziók kiszámítására a 7.2.1 pontban felsorolt módszereken kívül alkalmazhatjuk azt az elvet, hogy valamennyi reakcióra felírjuk az egyensulyi állandót a móltörttekkel befejezve, ezeket a kifejezéseket zérusra redukáljuk, majd ezeknek a kifejezéseknek a négyzetösszegét minimalizáljuk az F.5 pontban leírt szimplex-módszerrel. Lehet úgy eljárni, hogy az egyensulyi állandók relatív eltéréseinek négyzetösszegét minimalizáljuk. Ez abban az esetben célszerű, ha az egyensulyi állandók nagyságrendje egymástól lényegesen eltér.

A módszer alkalmazására numerikus példát a 12. mellékletben mutatok be.

FÜGGELEK

Fenomenologikus összefüggések meghatározásának módszertana

A fenomenologikus összefüggések felállítása céljára készített algoritmusokat és programokat a következő négy tárgykör szerint csoportosítva ismertetem:

1. mérési adatrendszerek homogenitásának megítélése;
2. összefüggések konkrét alakjának megállapítása;
3. összefüggések alkalmazása determinisztikus rendszerekre;
4. összefüggések alkalmazása döntési rendszerekben.

1. A számítástechnikai módszerek első csoportjába mérési adatok feldolgozásával kapcsolatos módszerek tartoznak. Módszert adok meg:

1.1 mérési adatcsoportok homogenitásának megítélésére a kiugró értékek megkeresésével.

1.2 Szignifikancia-vizsgálat céljára készített számítógépi eljárással azt vizsgálom, hogy egy adatrendszer valamely állandó mennyiség párhuzamos mérési eredményeinek tekinthető-e, vagy pedig valamely paraméter megváltozásának hatását lehet-e kimutatni.

2. A számítástechnikai módszerek második csoportjába a szűkebb értelemben vett modell-alkotás, a számítás alapjául szolgáló összefüggések konkrét alakjának meghatározása tartozik. Ebben a tárgykörben számítástechnikai módszert dolgoztam ki a következő esetekre:

2.1 Az összefüggés alkalmas transzformációval lineáris esetre visszavezethető.

- 2.2 Az összefüggés az állandókra nézve nem lineáris és meg tudjuk adni az állandók terének azt a szűkebb vagy szélesebb tartományát, amelyben az állandók legvalószínűbb értéke megtalálható.
- 2.3 A változók közötti kapcsolat paraméteres görbesereggel ábrázolható úgy, hogy az összefüggés a valamennyi görbére közös állandókra nézve nem-lineáris, az egyes görbékre jellemző egyedi állandókra nézve lineáris.
3. A számítástechnikai módszerek harmadik csoportjába a megállapított összefüggés felhasználásával a modellnek determinisztikus rendszerekre való alkalmazásával kapcsolatos módszerek tartoznak. Ezekben az esetekben általában az a feladat, hogy valamely összefüggésből az egyik változó számértékét kiszámítsuk, ez pedig rendszerint egyenlet, differenciálegyenlet vagy ezek rendszerének megoldását jelenti.
4. A negyedik csoportba tartoznak az optimalizáló eljárások. Ezeket akkor használjuk, ha a modellkészítés célja döntési rendszerben való felhasználás volt. Kidolgoztam a szimplex vagy háromszögeléses optimalizálási módszer egy új változatát és elkészítettem ennek számítógépes programját több speciális követelménynek megfelelően.

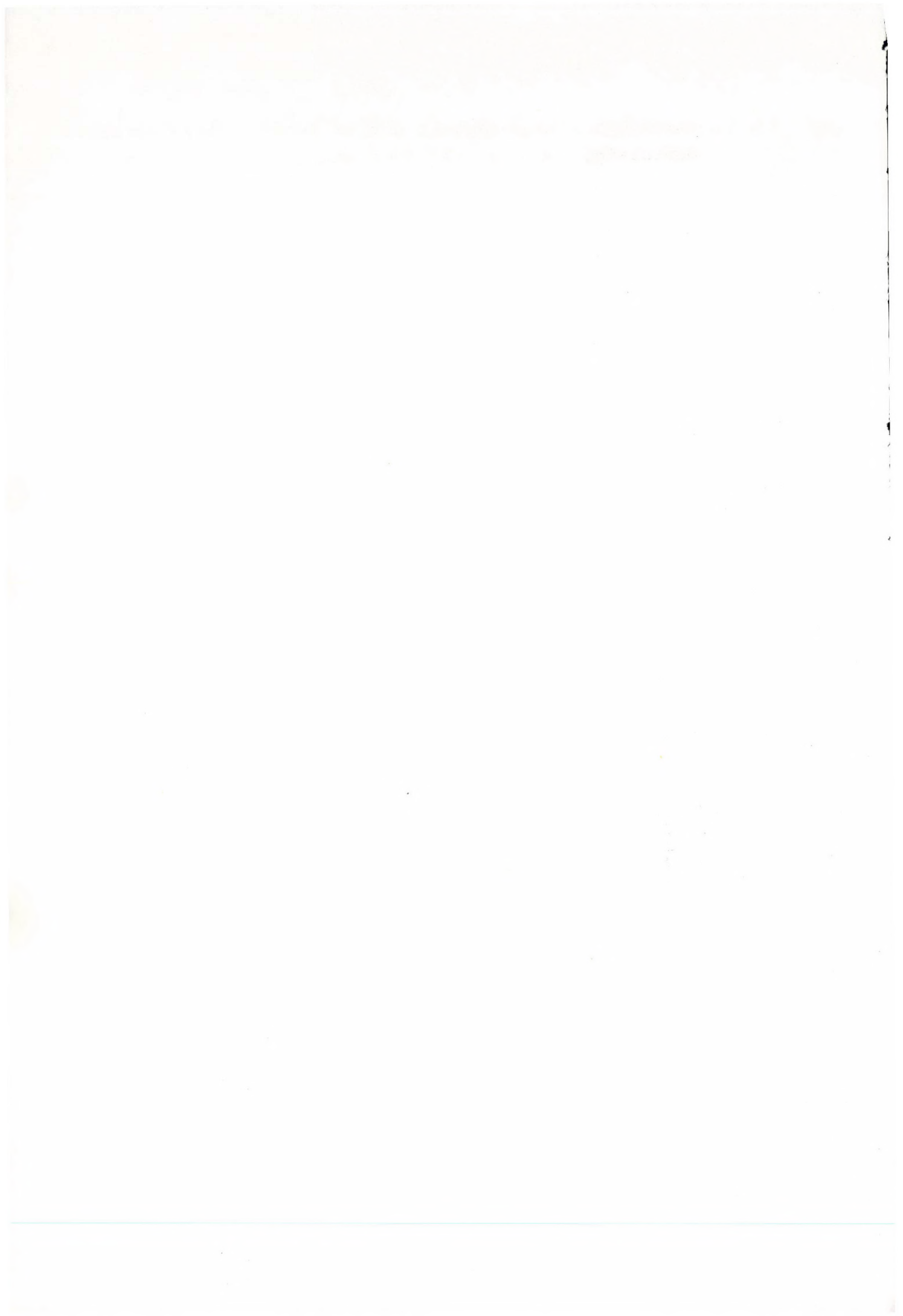
A kidolgozott számítástechnikai módszerek alkalmazhatóságát a fenti felsorolásban elfoglalt helyük nem határozza meg teljesen, mivel egyes módszerek több célra is alkalmazhatók. Így a felsorolásban 1.2 tételszámmal jelölt szignifikancia-vizsgálati módszer az összefüggések konkrét alakjának meghatározása /2. pont/ után annak megvizsgálására is felhasználható, hogy újabb, esetleg bonyolultabb ösz-

szefüggés alkalmazásával nőtt-e jelentősen az elért pontosság, vagy az esetleges javulás csak a véletlennek tulajdonítható.

Összefüggések konkrét alakja meghatározásának 2.2 és 2.3 tételszám alatt említett feladatát megoldhatjuk a 4. csoportba tartozó optimalizáló eljárások valamelyikével is.

Egyenletek és egyenletrendszerek megoldására /3. csoport/ alkalmazhatjuk a 4. csoportba tartozó optimalizáló eljárásokat is.

A kidolgozott számítástechnikai módszerek egy része tehát széles körben, többféle feladat megoldására is felhasználható.



F.1 Módszer mérési eredmények homogenitásának megítélésére, kiugró eredmények megkeresésére

Ha valamely mennyiséget többször megmérünk, az eredmények a véletlen hibák következtében ingadoznak. Ha a mérési eredmények ingadozását csak a véletlen okozza, akkor a mérési eredményekből készített gyakoriság-függvény a normális eloszlásétól nem nagyon tér el. Annak megítélése, hogy az eredmények ingadozása a véletlennek tulajdonítható-e, annak alapján történhet, mennyire tér el a tapasztalati gyakoriság és eloszlásfüggvény a normális eloszlás gyakoriság, illetve eloszlásfüggvényétől. A gyakorlatban rendszerint az eloszlásfüggvények összehasonlításával döntenek el, normálisnak tekinthető-e az eloszlás vagy sem. Az összehasonlítás két módszerrel: a Kolmogorov-Szmirnov-tétel [166] vagy a  $\chi^2$ -próba [167] segítségével történhetik.

A fent leírtaknál egyszerűbb és kevesebb számítást igénylő módszert dolgoztam ki Deannek és Dixonnak [168]-[172] kiugró, valószínűtlenül kis vagy nagy mérési eredmények megkeresésére szolgáló eljárásának általánosításával.

Dean és Dixon eljárásának lényege a következő:

legyenek adva az  $x_1, x_2, \dots, x_n$  mérési eredmények és legyen  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$ . Annak eldöntésére, hogy az  $x_1$  és  $x_n$  eredmények kiugrónak tekintendők-e, ki kell számítani az

$$r = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad /F.1/$$

és

$$r = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad /F.2/$$

mennyiséget.

(Az /F.1/ és /F.2/ képletek szigoruan az  $n \leq 7$  esetre vonatkoznak. Az  $n > 7$  esetben a képletek kissé eltérők.)

Ha az /F.1/ és /F.2/ képletekkel számított  $r$  mennyiség értéke egy kritikus  $R$  értéknél nagyobb, akkor  $x_1$ -et, illetve  $x_n$ -et kiugrónak kell tekinteni.

Ezt a módszert a mérési adatok ciklikus vizsgálatával általánosítottam. Ha valamely adat a fenti vizsgálat szerint kiugrónak bizonyult, akkor ezt az adatot elhagyjuk és a vizsgálatot a megmaradó adatokkal megismételjük. Ezt addig folytatjuk, amíg a megmaradó adatok száma az eredetinek felére csökkent, de mindenképpen befejezzük, ha a megmaradó adatok száma három alá csökkennék.

Ha valamely lépésben kiugró adatot nem találunk, akkor a sorozat első és utolsó elemét hagyjuk el és úgy ismételjük meg a vizsgálatot. Amennyiben egyáltalán nem találtunk kiugró adatot, akkor az adatrendszer homogénnek nevezhetjük, ami azt jelenti, hogy egy sokaságból származnak, a közöttük lévő eltéréseket a véletlennek kell tulajdonítani.

Ha a vizsgálat során azt tapasztaljuk, hogy valamely adat kiugró, ennek az adatnak az eredeti sorozatbeli indexét feljegyezzük és az eljárás befejezésekor képezzük az ilyen szomszédos indexek különbségét, hozzávéve az ilyen indexekhez a nemlétező elemekhez tartozó 0 és  $n+1$  indexeket is. Ezt azzal a feltevással tesszük, hogy a 0 és  $n+1$  indexű elemek, amennyiben léteznének, nem tartoznak az adatrendszerhez. Megkeressük ezeknek az index-különbségeknek a maximumát. Amennyiben ez az eredeti adatok számának felénél nagyobb, akkor a megfelelő indexű adatok homogén rész-halmaznak tekintjük, a többiek rendszeres hibák miatt nem tekinthetők ugyanabba a sokaságba tartozó elemeknek.



Ha a fenti értelemben homogénnek tekinthető legnagyobb részhalmaz kevesebb elemből áll, mint az eredeti adatrendszer elemei számának fele, akkor az adatrendszert inhomogénnek tekintjük, az adatok közti eltéréseket nem véletlen, hanem módszeres hiba okozza.

A módszer alkalmazásánál azt tapasztaltam, hogy az egyéb módszerekkel normális eloszlásúnak bizonyult adatrendszerek ezzel a módszerrel homogénnek, a nem normális eloszlásúak inhomogénnek bizonyultak.

A módszerre vonatkozó részleteket a 13. mellékletben közlöm.

## F.2 Szignifikancia vizsgálat [M52], [M63], [M64]

A szignifikancia vizsgálat tárgya mérési eredmények több csoportjának összehasonlítása olyan szempontból, hogy középértékük azonosnak tekinthető-e, vagy pedig a közöttük lévő eltérések jelentősek, "szignifikánsak". Ennek a problémának a megoldására "szign" elnevezésű GIER-ALGOL eljárást készítettem, amely a következő feladat elvégzésére alkalmas: vizsgáljunk meg egy  $n$  sort és  $m$  oszlopot tartalmazó táblázatba rendezett  $n \times m$  számú mérési adatrendszert a középértékek egyezése szempontjából. A táblázat elrendezése olyan, hogy az oszlopokban lefelé és a sorokban balról jobbra haladva valamilyen feltételezett tényezők növekvő vagy csökkenő hatást mutatnak.

Ha a középértékek nem egyeznek meg egymással, akkor a program azt vizsgálja, hogy ezek az eltérések melyik tényező hatásának, esetleg mindkét tényező vagy a két tényező együttes hatásának tulajdonítható-e.

Az eljárás előnye az ilyen számításokra általánosan használt programokkal szemben az, hogy minden lehetséges speciális esetre is alkalmazható. Ennek előnye akkor mutatkozik meg, ha a számítás kiindulási adatait nem közvetlenül adjuk meg, hanem azok pl. adatgyűjtő berendezésből érkeznek, vagy más számítások eredményeképpen kapjuk. Ha speciális esetekre nem gondolunk, akkor más programok használatánál előfordulhat, hogyha pl. valamelyik szabadsági fok zérus, zérussal való osztást kísérel meg a gép, vagypedig a  $\frac{0}{0}$  határozatlan alakhoz jutunk.

Speciális esetekben a program a következő számításokat végzi el:

Ha minden adatrendszer csak egy adatból áll, akkor a tényezők közötti kölcsönhatást nem vizsgálhatjuk. Ha  $n = 1$  vagy  $m = 1$ , azaz mivel egy sorból vagy egy oszlopból álló táblázatról van szó, kölcsönhatásról nem beszélhetünk.

Ha  $n=m=1$ , akkor csak a szórást számíthatjuk ki.

Ha csak egy  $n=m=1$  és ezenfelül csak egy adatunk van, akkor a középérték egyenlő az egyetlen adattal.

#### A módszer alkalmazhatóságának feltételei

A módszert akkor lehet alkalmazni, ha teljesülnek a következő feltételek:

1. a mért mennyiség valószínűségi változó, azaz a mérés eredményének kismértékű ingadozását a véletlen okozza,
2. a mérési eredmények egymástól függetlenek, egyik mérés eredménye nem befolyásolja a másikat,
3. a mérési adatok egyes csoportjainak szórása megegyezik,
4. az ismételt mérések eloszlása normális, vagyis a mérési eredmények középértékük körül szimmetrikusan, pontosabban: a Gauss-féle haranggörbének megfelelően sűrűsödnek.

Az algoritmusra vonatkozó részleteket a 14. mellékletben közlöm.

### F.3 Összefüggések konkrét alakjának meghatározása

F.3.1 Módszer észlelési sorozatok megközelítésére legalkalmasabb függvénytípus kiválasztására és a megközelítő függvény meghatározására [M22], [M57].

Tekintsük az egyelőre ismeretlen  $y = f(x)$  függvénykapcsolatot. Tegyük fel, hogy a függvényértékek az  $x_1, \dots, x_n$  alappontokban adottak. Itt  $n$  jelenti az észlelési adatok számát. Egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az  $x_1, \dots, x_n$  alappontok egyenlő kö-zűek, másszóval számtani sorozatot alkotnak. (Az eljárás csekély módosítással akkor is alkalmazható, ha ezt nem tételezzük fel.) Tegyük fel továbbá, hogy  $n > 6$ , ami a gyakorlatban rendszerint teljesül.

Keressük azt az  $y = f(x)$  függvényt, amely az  $x$  és az  $y$  változók kapcsolatát kielégítő pontossággal írja le.

A módszer alapgondolata egyszerűbb példák kapcsán [173], [174] már régebben ismert.

A feladatot úgy oldjuk meg, hogy előre megadott típusu függvények közül választjuk ki azt, amelyre a számított és mért értékek különbségéből számított szó-rás a legkisebb. Ebből a célból az  $x$  és  $y$  változókra különféle transzformációkat alkalmazunk és a transzformált változókra lineáris regressziót végzünk. Az  $x$  és  $y$  változók helyett  $X = F(x)$  és  $Y = G(x,y)$  összefüggésekkel új változókat vezetünk be, meghatározzuk az  $Y = A + BX$  összefüggés  $A$  és  $B$  állandóit. Ezekkel felírható a  $G(x,y) = A + BF(x)$  összefüggés, amelyből  $y$ -t kifejezve megkapjuk az eredeti változók közötti  $y = H(x)$  összefüggést.

Annak eldöntésére, hogy az adott észlelési sorozat a vizsgált függvénytípusok közül melyikkel közelíthető meg legjobban, először minden megközelítő függvényre kiszámítjuk a korrelációs együtthatót. Az így kapott korrelációs együtthatók közül kiválasztjuk a legnagyobb abszolút értékűeket. Nyilvánvaló, hogy ezekhez tartozó függvények között kell lennie a legjobb közelítést adó függvénynek. Azt, hogy a megközelítés pontossága megfelelő-e, a szórás alapján dönthetjük el. Ha ez az érték az adatok pontosságához képest elegendően kicsi, akkor a közelítést megfelelőnek tartjuk. Ellenkező esetben fennmarad a lehetőség, hogy az észlelési sorozatot az előirt pontosság elérésére elegendően nagy fokszámu polinommal közelítsük, ami a Weierstrass-tétel [96] értelmében mindig lehetséges. A számítást célszerű az ortogonális polinomok módszerével végezni [176], [177].

Gyakran célravezető transzformációk pl.:

1.  $F(x) = x; \quad G(x,y) = \ln y;$

$$y = H(x) = \exp(A) \cdot \exp(Bx)$$

2.  $F(x) = x^p$ , ahol  $p$  rögzített állandó

$$G(x,y) = y$$

$$y = H(x) = A + Bx^p$$

3.  $F(x) = x; \quad G(x,y) = x/y$

$$y = H(x) = \frac{x}{A + Bx}$$

A következő, 4-6 sorszám alatt felsorolt transzformációknál  $F(x) = x$ . Ezek alkalmazásához szükségünk van egy  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ -nal jelölt alappontra, amelyet a következőképpen határozunk meg:

Jelöljük az észlelési adatok sorának közepén lévő értékpárt  $x_k$ -val és  $y_k$ -val, ahol  $k = [\frac{n+1}{2}]$ . Mivel ennek az  $x_k, y_k$  értékpárnak a többinél megbízhatóbbnak kell lennie, az adatok véletlenszerű ingadozásai miatt  $y_k$ -t a szomszédos adatokból való interpolációval meghatározott értékével helyettesítjük. Az interpolációt végezhetjük az adatok un. : simitásával.

Tapasztalati adatok simitására minden értéket saját maga és két szomszédja számtani középértékével helyettesítünk:

$$y_i = \frac{1}{3} (y_{i-1} + y_i + y_{i+1}) \quad i=2, \dots, n-1$$

Az  $i=k$  helyettesítéssel adódó  $y_k$ -t tekinthetjük  $\bar{y}$ -nak. Alkalmazhatjuk azonban interpolációra a következő képletet is [41]

$$\bar{y} = \frac{1}{21} (-2y_{k-3} + 3y_{k-2} + 6y_{k-1} + 7y_k + 6y_{k+1} + 3y_{k+2} - 2y_{k+3})$$

Az  $y_k$  észlelési adatot az így meghatározott  $\bar{y}$ -nal helyettesítjük,  $x_k$ -t  $\bar{x}$ -al jelöljük.

$$4. G(x, y) = \frac{y - \bar{y}}{x - \bar{x}}$$

$$H(x) = y = (\bar{y} - A\bar{x}) + (A - B\bar{x})x + Bx^2$$

$$5. G(x, y) = \frac{y - \bar{y}}{y\bar{y}(x - \bar{x})}$$

$$H(x) = y = \frac{1}{(\frac{1}{\bar{y}} + A\bar{x}) + (B\bar{x} - A)x - Bx^2}$$

$$6. G(x, y) = \frac{y^2 - \bar{y}^2}{x - \bar{x}}$$

$$H(x) = y = + \sqrt{(\bar{y}^2 - A\bar{x}) + (A - \bar{B}x)x + Bx^2}$$

Lineáris regresszióra vezethetjük még vissza

$$7. y = ae^{bx} + c$$

$$8. y = ae^{bx+cx^2} + d$$

$$9. y = a + bx + ce^{dx}$$

$$10. y = ae^{bx} + ce^{dx}$$

függvényekkel való megközelítést.

Ez a megközelítés a korábbi példákhoz képest annyival bonyolultabb, hogy részben kétváltozós, esetleg még ismételt lineáris regressziót kell végezni, másrészt az additív tagok meghatározására speciális módszereket kell alkalmazni.

A számítási módszer további részleteit a 15. mellékletben közlöm.

### F.3.2 Módszer észlelési sorozatok megközelítésére többváltozós nem-lineáris függvényel [M55]

Legyen adva az

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, a_1, \dots, a_k) = 0$$

összefüggés, ahol  $x_1, x_2, \dots, x_n$  változók,  $a_1, a_2, \dots, a_k$  állandók. Tegyük fel, hogy a változók értékét  $m$ -szer mértük és a mérési eredmények:

$$x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni} \quad (i=1, 2, \dots, m).$$

Keressük az  $a_1, a_2, \dots, a_k$  állandók értékét úgy, hogy az

$$s = \sum_{i=1}^m f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}, a_1, \dots, a_k)^2$$

összeg értéke minimális legyen.

A feladat megoldására fejtsük  $S$ -t Taylor-sorba az állandók valamely  $O$  indexszel jelölt kezdőérték-rendszerének környezetében:

$$s = \sum_{i=1}^m \left[ f_o + \left( \frac{\partial f}{\partial a_1} \right)_o da_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial a_2} \right)_o da_2 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial a_k} \right)_o da_k \right]^2$$

ahol  $da_i$  ( $i=1, 2, \dots, k$ ) a konstansok korrekcióját jelentik. Az állandók javított értékét az

$$a_i = a_{i0} + da_i \quad i=1, 2, \dots, k$$

összefüggésekkel számítjuk ki. Ezt az eljárást addig ismételjük, amíg a korrekciók abszolút vagy relatív értéke előirtan kis érték nem lesz.

Ha a kezdőértékeket rosszul választottuk meg, az  $S$  összegek sorozata divergens lehet.

Ha az eljárás adott kezdőértékekből kiindulva nem konvergens, akkor a kezdőértékeket a megadott kezdőértékek környezetében szisztematikusan változtatjuk. Ez úgy történik, hogy az állandók számának megfelelő dimenzióju kockarácsot készítünk és a rácspontokon addig haladunk, amig valamelyik rácspontból kiindulva az eljárás konvergenssé válik.

A számítás folyamatábráját és a leirt módszeren alapuló JORDAN3 elnevezésű ALGOL procedure-t a 16. mellékletben ismertetem.

F.3.3 Módszer paramétertől függő görbesereg egyenletének meghatározására észlelési adatokból

Legyen adva az

$$y = \sum_{i=0}^m a_i \varphi_i(x, c_i) \quad /F.3/$$

függvény, ahol  $m$  természetes szám,  $a_i, c_i$  ( $i=0,1,2,\dots,n$ ) állandók,  $\varphi_i$  ( $i=0,1,2,\dots,n$ ) adott függvények. Legyen továbbá  $m$  számú észlelési sorozatunk. A feladat a következő:

Közelítsük meg az észlelési sorozatokat /F.3/ alakú függvényekkel, a legkisebb négyzetek módszerével úgy, hogy a  $c_i$  állandók minden észlelési sorozatra közösek, az  $a_i$  állandók egyediek legyenek. Másszóval, határozzuk meg az észlelési adatrendszereket optimálisan megközelítő görbesereg egyenletrendszerét.

A számítás úgy történik, hogy a kezdőértékeként felvett, vagy szisztematikus változtatással adódó  $c_i$  ( $i=0,1,2,\dots,n$ ) állandókat rögzítettnek tekintjük és valamennyi adatrendszerre külön-külön lineáris regresszióval meghatározzuk az  $a_i$  ( $i=0,1,2,\dots,n$ ) együtthatókat, majd kiszámítjuk a szórásnégyzetek összegét. A feladat megoldása a  $c_i$  állandóknak az a rendszere, amellyel a szórásnégyzetek összege minimális.

A  $c_i$  állandóknak a szórásnégyzetek összegének minimalizálása céljából való szisztematikus változtatása az F.3.2 vagy F.5 pontban leírt módszerekkel lehetséges.

A módszert desztillációs görbék egyenletének meghatározására és folyadék-gőz egyensúlyi arány kiszámítására /6.1 ill. 6.3 pont/ alkalmaztam. A módszerre vonatkozó további részleteket a 17. mellékletben közlöm.



F.4 Összefüggések alkalmazása determinisztikus rendszerekre

Ebbe a tárgykörbe tartozik matematikai modellek felhasználása, egyes változók értékének kiszámítása más változók ismert értékéből. Ez a feladat jelentheti egyenletek, egyenletrendszerek vagy differenciálegyenletek, illetve ezek rendszereinek megoldását. Ilyen feladatok megoldására alkalmazhatjuk többek között a következő, F.5 pontban leírt optimalizáló algoritmust is.

F.5 Összefüggések alkalmazása döntési rendszerekre. Módszer fizikai-kémiai modellek optimalizálására

Fizikai-kémiai modellek optimalizálása lényegében a skalárvektor függvények szélső értékének meghatározását jelenti. Skalárvektor függvények szélső értékének meghatározása, más szóval az optimalizálás nem okoz elvi nehézséget, ha a függvénykapcsolat képletszerűen adott. Az  $y = f(\bar{x})$  függvény szélsőértékének meghatározása - mint ismeretes - a következő feladattal egyenlő: keressük azt a  $\bar{x}_0$  vektort, amelyre a

$$\text{grad}(y) = \frac{dy}{d\bar{x}} = \bar{0} \quad /F.4/$$

egyenlőség ki van elégítve, amelyre  $y$  gradiens-vektora a zérusvektor. Az  $\bar{x}_0$  vektort, illetve ennek komponenseit nevezzük az  $f(\bar{x})$  függvény szélsőérték-helyének. Képletszerűen megadott függvénykapcsolatok esetében előfordulhat, hogy az /F.4/ vektor-egyenlet, illetve a vele egyenértékű skaláris egyenletrendszer bonyolult és megoldása körülményes. Ha pedig a függvényértéket bonyolult szimulációs modell segítségével vagy kísérletek eredményeképpen kapjuk, akkor a fenti módszert egyáltalában nem alkalmazhatjuk.

Ebből a célból, különösen az elektronikus számológépek elterjedése óta, az utóbbi 10 évben számos algoritmust készítettek a gradiens-vektor közvetlen meghatározásának és az /F.4/ nem-lineáris egyenletrendszer megoldásának elkerülésével. Ezek az un. kereső módszerek. Powell [178] szerint 1960 és 1965 között sok dolgozat jelent meg ezekről a módszerekről, az utóbbi időben azonban az ilyen tárgyú cikkek száma lecsökkent. Ennek ellenére a jövő tendenciáiról írva Powell javasolja a kereső módszerek tanulmányozásának és ilyen algoritmusok kidolgozásának további folytatását. Ilyen okokból skalár-vektor függvények szélsőértékének meghatározására, fizikai-kémiai modellek optimalizálására az n-dimenziós szabályos szimplex fogalmának felhasználásával kidolgoztam a szimplex-módszer egy változatát. (A módszert nem szabad összetéveszteni a lineáris programozásban alkalmazott szimplex-módszerrel.) A kidolgozott szimplex-módszerről, annak egyes részleteiről, alkalmazásokról már korábban is jelentek meg közlemények [M30], [M36], [M39], [179]-[181].

Ez a módszer egyesíti magában a véletlenszerű próbálgatásos és a gradiens módszer előnyeit. További fontos előnyei: bár nincs szükség deriváltak (illetve az ezek közelítő értékéül tekintett differenciahányadosok) kiszámítására, a kiszámított függvényértékekből becsülhetjük a differenciálhányadosok értékét és ezeknek vizsgálatával is nyomon követhetjük, távol vagyunk-e még a szélsőértéktől. Nincs szükség matematikai-statisztikai megfontolásokra sem, csupán függvényértékek kiszámítására és összehasonlítására. A következő lépést az előző lépés eredménye egyértelműen meghatározza. A módszer - más, legújabb kidolgozott optimalizáló eljárásokkal összehasonlítva is - egyszerű és könnyen programozható algoritmuson alapszik, emellett széleskörűen alkalmazható és bonyolultabb algoritmusokkal is

megállja az összehasonlítást a kiszámítandó függvényértékek, a szükséges lépések számát vagy az elért pontosságot tekintve. Ezenkívül tetszőleges korlátozó feltételek (constraint) figyelembevételére is igen egyszerű. Többek között ez az előnye tette lehetővé, hogy két szimulációs programrendszerbe is könnyen be lehetett építeni [179], [181].

A módszert sikerrel alkalmaztam összefüggések konkrét alakjának meghatározására is négyzetösszegek minimalizálásával.

A módszer elvi alapjait és gyakorlati felhasználásával eredményét a 18. mellékletben közlöm.



ÖSSZEFOGLALÁS

1. Összefüggéseket állítottam fel a kritikus állapototároozók és a kritikus koefficiens kiszámítására a molekulaszervezetből.
2. Módszereket dolgoztam ki folyadékok gőznyomásának a molekulaszervezetből való kiszámítására a megfelelő állapotok tételének felhasználásával.
3. Kimutattam, hogy a van der Waals-féle állapotegyenlet a tapasztalattal jobban egyező eredményeket ad, ha a benne szereplő állandókat a legkisebb négyzetek módszerének helyes alkalmazásával határozzuk meg. A helyesen meghatározott van der Waals-féle  $a$  és  $b$  állandókból a kritikus állapototároozók kiszámítására szolgáló összefüggések alapján definiált vonatkoztatási állapot paraméterei és a molekulaszervezet közötti összefüggést vizsgáltam és rámutattam arra, hogy a vonatkoztatási állapot paraméterei a kritikus állapototároozókhoz hasonló kapcsolatban vannak a molekulaszervezettel.
4. Módszert dolgoztam ki a felületi feszültség és ennek hőmérsékleti együtthatója közelítő kiszámítására a viszkozitásból, illetve a molekulaszervezet alapján.
5. Számológépi módszert dolgoztam ki valódi forráspont-görbék egyenletének legcélszerűbb meghatározására. A kapott egyenletet alkalmaztam elegyek néhány fizikai-kémiai tulajdonságának kiszámítására.
6. Módszert dolgoztam ki szénhidrogének elegyeiben a folyadék-gőz egyensúlyi arány kiszámítására. Kimutattam, hogy a szénhidrogének folyadék-gőz egyensúlyi arányát a hőmérséklet és a nyomás függvényeként a

$$\ln KP^{\alpha} = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2}$$

egyenlettel lehet kifejezni, ahol  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  és egyedi állandók,  $\alpha$  pedig az anyagi minőségtől gyakorlatilag független.

Kimutattam, hogy homológ sorokban a  $\ln KP^{\alpha}$  mennyiséget  $1/T$  függvényeként ábrázolva az egyes vegyületekre vonatkozó görbék egy pontban metszik egymást. Ennek ismeretében kevés adat birtokában is megbízhatóan interpolálhatunk, sőt extrapolálhatjuk olyan vegyületek folyadék-gőz arányát, amelyekre kevés mérési adat áll rendelkezésre.

Kimutattam, hogy a szénhidrogénekre az  $a_1$ ,  $a_2$  állandók a normális forráspont és a kritikus állapotátározók univerzális függvényei.

7. Bebizonyítottam, egyszerű és összetett kémiai reakciókra, hogy az egyensúlyi konverziót meghatározó algebrai egyenletnek minden reakciónál egy és csak egy fizikai tartalommal bíró gyöke van, tekintet nélkül a kiindulási elegy összetételére és az egyensúlyi állandó számértékére.

Rámutattam arra, hogy tétel egyszerű reakciókra vonatkozó alakjának bizonyítása közben alkalmazott helyettesítés elvégzése az egyensúlyi konverzió számértékének meghatározásánál is célszerű, mert általa az eredeti egyenlet egyrészt egyszerűbben megoldható egyenletté alakul, másrészt a közelítő eljárással kiszámított gyök hibájának meghatározása is egyszerűbb.

8. Módszert és számológépi algoritmust dolgoztam ki párhuzamos mérési eredményekből álló halmaz homogenitásának megítélésére a kiugró értékek megkeresésére szolgáló Dean és Dixon-féle módszer ciklikus alkalmazásával.
  9. Számológépes optimalizálási eljárást dolgoztam ki skalárvektor függvények szélső értékének meghatározására az  $n$ -dimenziós szabályos szimplex fogalmának felhasználásával. A módszer előnyei:
    - a/ Figyelembe képes venni algebrai egyenlőtlenségekkel megadott korlátozó feltételeket,
    - b/ az optimalizálandó összefüggések parciális deriváltjainak számítását a szélsőérték keresésének folyamán időről-időre könnyen elvégezhetjük.
- Az eljárást bonyolult szimulációs modellekhez is hasznosan lehetett alkalmazni, így a dán-magyar kooperációban készült PLANT elnevezésű és a magyar intézmények együttműködésével készült SIMUL elnevezésű programrendszerekben.
10. A 9. pontban foglaltak alkalmazásaként számológépes eljárást dolgoztam ki az  $y = a_0 + a_1 \cdot x + b_1 \varphi_1(x, c_1) + b_2 \varphi_2(x, c_2)$  alakú függvénykapcsolatok  $a_0, a_1, b_1, b_2, c_1, c_2$  állandóinak meghatározására, ha a  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  függvények ismertek,  $n$  számú, egyenként  $m$  mérésből álló adatrendszerünk van és ha feltesszük, hogy a  $c_1$  és  $c_2$  állandók értéke valamennyi adatrendszerre közös, az  $a_0, a_1, b_1, b_2$  állandók pedig minden adatrendszerre egyediek.
  11. Számológépes módszert dolgoztam ki függvénygörbék közös metszéspontja koordinátáinak meghatározására, ha  $n$  számú, egyenként  $m$  mérésből álló adatrendszerünk van. Feltesszük, hogy az egyes adatrendszereket azonos típusú függvénnyel, pl. hatványsorral közelítjük előírva azt a feltételt, hogy

az ezeket a függvényeket ábrázoló görbéknek közös metszéspontjuk van. A közös metszéspont abszcisszáját egydimenziós optimalizálással határozzuk meg, az ordináta ezáltal automatikusan adódik.

12. Rendszereztem a vegyészmérnöki számítások céljára alkalmas fenomenologikus összefüggések felállításának és felhasználásának módszertanát a mérési adatok szűrésétől kezdve a jelenségek modellezésén át a modellek determinisztikus és döntési rendszerekben való alkalmazásáig.



IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Gardy, H.: *Afinidad*, 22 253-258 (1965)
- [2] Gardy, H. - Mahenc, J.: *Entropie*, 19. sz. 19-28 (1968. jan-febr.).
- [3] Erdey-Gruz T. - Schay G.: *Elméleti fizikai kémia*, 4. kiadás, Budapest, 1962. 1. kötet, 611-617 old.
- [4] Reid, R.C. - Sherwood, T.K.: *The properties of gases and liquids*  
McGraw Hill, 2. ed. New York, 1966, pp. 45-113.
- [5] Gázok-folyadékok termodinamikai anyagi jellemzőinek számítása.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972. 67-126.
- [6] Martin, J.J.: *Ind. Eng. Chem.*, 59 12. sz. 34-52 (1967. dec.)
- [7] Pethő Á.: *Period. Polytechn. Chem. Eng.*, 1 199 (1957)
- [8] Hakala, R.W.: *J. Phys. Chem.*, 71 1880 (1967)
- [9] Stiel, L.I.: *Ind. Eng. Chem.*, 60 51 (1968)
- [10] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 623. old.
- [11] Lydersen, A.L. - Greenkorn, R.A. - Hougen, O.A.:  
*Generalized thermodynamic properties of pure fluids.*  
Madison, 1955.
- [12] Leland, Th.W.jr.: *Chappelear, P.S., Ind. Eng. Chem.* 60  
7. sz. 15-43 (1968. jul.)
- [13] Nernst, W.: *Theoretische Chemie*, 7. kiadás, Enke,  
Stuttgart, 1913. 236 old.
- [14] Florin, F.: *Forschung*, 16 147 (1949/50)
- [15] Hougen, O.A. - Watson, K.M.: *Industrial Chemical Calculations*, 2nd ed. New York, 1936.

- [16] Hougen, O.A. - Watson, K.M.: Chemical process principles, Vol.I. New York, 1949.
- [17] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 627. old.
- [18] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 630. old.
- [19] Leland, Th.W. jr., A.I. Ch. E. Journ., 12 1227-1229 (1966)
- [20] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 626. old.
- [21] Riedel, L.: Chem. Ing. Techn., 26 83 (1954)
- [22] Riedel, L.: Chem. Ing. Techn., 26 259 (1954)
- [23] Riedel, L.: Chem. Ing. Techn., 26 679 (1954)
- [24] Riedel, L.: Chem. Ing. Techn., 27 209 (1955)
- [25] Stein, W.A.: Kältetechnik-Klimatisierung, 23 227-237 (1971)
- [26] Curl, R.F. - Pitzer, K.S.: Ind. Eng. Chem., 50 265 (1958)
- [27] Hirschfelder, J.O. - Buehler, R.J. - McGree, H.A. - Sutton, J.R.: Ind. Eng. Chem., 50 375 (1958)
- [28] Sugden, S.: J. Chem. Soc., 1927 pp. 1780, 1786
- [29] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 621. old.
- [30] Cragoe, C.S.: International critical tables (Ed.: Washburn, E.W.) Vol. 3., New York, 1926 p. 246
- [31] Bauer, E. - Magat, M. - Surdin, M.: Journ. de Physique et le Radium 7 441 (1936)
- [32] Yakovlev, A.T.: High Temperature, 7 169-170. (1969)
- [33] Stein, W.A.: Chem. Eng. Sci., 27 257-273 (1972)
- [34] Yang, Chang-Lee, Yendall, E.F.: A.I. Ch. E. Journ., 17 596 (1971)
- [35] Grunn, R.D. - Yamada, T.: A.I. Ch. E. Journ., 17 1341-1345 (1971)

- [36] Holleran, E.M.: J. Chem. Phys., 47 5318-5324 (1967)
- [37] Holleran, E.M.: J. Phys. Chem., 72 1230-1233 (1968)
- [38] Holleran, E.M. - Gerardi, G.J.: J. Phys. Chem., 72 3559-3563 (1968)
- [39] Holleran, E.M.: J. Phys. Chem., 73 3700-3703 (1969)
- [40] Carlson, H.C. - Colburn, A.P.: Ind. Eng. Chem., 34 581 (1942)
- [41] Perry, J.H.: Chemical Engineer's Handbook, McGraw Hill, New York, 1952
- [42] Hála, E. - Fried, V. - Pick, J. - Vilim, O.: Coll. Czechosl. Chem. Commun., 21 1381 (1956)
- [43] Partington, J.R.: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 1., London, 1949 pp. 648-655
- [44] Kobe, K.A. - Lynn, R.E.jr.: Chem. Rev., 5 117 (1953)
- [45] Meissner, H.P.: Chem. Eng. Progress, 45 149 (1949)
- [46] Weissberger, A.: Physical Methods in Organic Chemistry, Vol. 1, New York, 1949 pp. 233-242
- [47] Dykyj, J.: Kritické veličiny čistých látek a zmesi. Slovenské Vydavateľ'stvo Technickej literatúry. Bratislava
- [48] Kudchadker, A.P. - Alani, G.H. - Zwolinski, B.J. Chem. Rev. 68 659 (1968)
- [49] Mathur, B.C. - Imbrahim, S.H. - Kuloor, N.R.: Chem. Eng., 1969, márc. 21, 182
- [50] Talati, A.M.: C.A. 52 14366/c, 1958
- [51] Varshni, Y.P. - Mitra, S.S.: Z. phys. Chem., 203 380 (1954)
- [52] Kurata, M.-Ishida, S.: J. Chem. Phys., 23 1126 (1955)
- [53] Michael, G.V. - Thodos, G.: J. Chem. Phys., 22 349 (1954)

- [54] Corner, J.: Trans. Faraday Soc., 41 617 (1945)
- [55] Varshni, Y.P.: Z. phys. Chem., 203 247 (1954)
- [56] Homfray, I.F. - Guye, Ph.A.: J. Chim. Phys., 1 504 (1903)
- [57] Varshni, Y.P.: J. Chem. Phys., 21 2235 (1953)
- [58] Varshni, Y.P.: J. Chem. Phys., 22 150 (1954)
- [59] Varshni, Y.P.: Naturwiss., 40 622 (1953)
- [60] Marshner, R.F. - Beverly, J.B.: J. Chem. Educ., 33 604 (1956)
- [61] Thomas, L.H.: J. Chem. Soc., 1946 576
- [62] Thomas, L.H.: J. Chem. Soc., 1949 3411
- [63] Lydersen, A.L. - Greenkorn, R.A. - Hougen, O.A.:  
Generalized thermodynamic properties of pure fluids.  
Madison, 1955
- [64] Mitra, S.S.: J. Chem. Phys., 22 156 (1954)
- [65] Lucskij, A.E.: Zsurn. fiz. khim., 31 377 (1957)
- [66] Meissner, H.P. - Redding, E.M.: Ind. Eng. Chem., 34  
521 (1942)
- [67] Varshni, Y.P.: Current Science, 22 140 (1953)
- [68] Varshni, Y.P.: J. Chem. Phys., 21 1400 (1953); 22 150  
(1954)
- [69] Mitra, S.S.: J. Scient. and Ind. Research, 13B 371  
(1954)
- [70] Varshni, Y.P.: Naturwiss., 41 12 (1954)
- [71] Grunberg, L.: J. Chem. Phys., 22 157 (1954)
- [72] Kordes, E.: Z. Elektrochem., 57 731 (1953)
- [73] Riedel, L.: Chemie-Ingenieur-Technik, 27 475 (1955)
- [74] Herzog, R.: Ind. Eng. Chem., 36 997 (1944)

- [75] Aten, H.: J. Phys. Chem., 5 264 (1937)
- [76] Merckel, N.: Proc.K-Akad. Wetens, Amsterdam, 40 164 (1937)
- [77] Varshni, Y.P.: Srivastava, S.N., Science and Culture (India), 19 308 1953 ; C.A. 48 6763/c, 1951
- [78] Benkő, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34 217 (1962);
- [79] Benkő, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 35 447 (1963)
- [80] Riedel, L.: Z. Elektrochem., 53 222 (1949)
- [81] Michael, G.V. - Thodos, G.: Chem. Eng. Progress Symposium Ser., 49 No.7, p. 131 (1953); C.A. 48 3090/i, 1954.
- [82] Meissner, H.P.: Chem. Engrs. Progress, 45 149 (1949)
- [83] Benson, S.W.: J. Phys. and Colloid Chem., 52 1060 (1948)
- [84] Bakos, M.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., 9 313 (1957)
- [85] Hall, K.R. - Yarborough, L.: Chem. Eng., nov. 1, 76 (1971)
- [86] Joliet, J.F.: Comptes Rendus, 251 2508 (1960)
- [87] Joliet, J.F.: Comptes Rendus, 252 116, 719 (1961)
- [88] Horvath, A.L.: Ashrae Journal, 1972, jul., 46.
- [89] Nagata, J.: Memoirs of the Faculty of Technology, Kanazawa University, Japan, 3 23 (1964)
- [90] Fishtine, S.H.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2 149 (1963)
- [91] Hakuta, T. - Hirato, M.: J. Chem. Eng. Japan, 3 5 (1970)
- [92] Viswanath, D.S. - Kuloor, N.R.: British Chem. Eng., 12 1103 (1967)
- [93] Thodos, G.: A.I. Ch. E. Journal, 1 165 (1955)
- [94] Thodos, G.: A.I. Ch. E. Journal, 2 508 (1956)
- [95] Thodos, G.: A.I. Ch. E. Journal, 3 428 (1957)

- [96] Mangoldt, H. - Knopp, K.: Einführung in die höhere Mathematik, 11. kiad. 2. kötet, Leipzig, 1959, 62. old.
- [97] Moelwyn-Hughes, E.A.: Physical Chemistry, London, 1957, 585-587, 622. old.
- [98] Taylor, H.S. - Glasstone, S.: A treatise on physical chemistry. 3. kiadás, 2. kötet, New York, 1952, 342. old.
- [99] Kreglewski, A. - Zwolinski, B.J.: J. Phys. Chem., 65 1050 (1961)
- [100] Black, C.: Ind. Eng. Chem., 50 391 (1958)
- [101] Eucken, A.: Grundriss der physikalischen Chemie, 6. kiadás, Leipzig, 1948, 53. old.
- [102] Cox, E.R.: Ind. Eng. Chem., 15 592 (1923)
- [103] Din, F.: Thermodynamical functions of gases. Butterworth, London, 1956-1961.
- [104] Rossini, F.D. - Pitzer, K.S. - Arnett, R.L. stb.: Selected values of thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
- [105] Lange, N.A.: Handbook of Chemistry, Sundisky, Handbook Publ. Inc. 1952.
- [106] Erdey-Gr-z T. - Schay G.: op. cit. [3], 730. old.
- [107] Gold, PH.I.: Chem. Eng., 1969. máj. 19, 192-194.
- [108] Nernst, W.: Theoretische Chemie, 7. kötet, Stuttgart, 1913.
- [109] Auerbach, F. - Hort, W.: Handbuch der phasikalischen und technischen Mechanik, 7. kötet, Leipzig, 1928, 178. old.
- [110] Freund, M.: Öl und Kohle, 37 500 (1941)
- [111] Przyluska, M.: J. Chim. Phys., 7 511 (1909)
- [112] Carrara, G. - Ferrari, G.: Gazz., 36 419 (1906)

- [113] Ellis, C.P.: J. Chem. Soc., 1932 1697.
- [114] Herz, W.: Z. phys. Chem., 93 607 (1918/19)
- [115] Ramsay, W. - Aston, E.: Z. Phys. Chem., 15 98 (1894)
- [116] Walden, P.: Z. phys. Chem., 75 555 (1910)
- [117] Guye, Ph.A. - Bolle, J.: J. Chim. Phys., 3 38 (1905)
- [118] Mathews, A.P.: J. Phys. Chem., 20 554 (1916)
- [119] van Laar, J.J.: Z. phys. Chem., 149 338 (1925)
- [120] Bogdan, P.: J. Chim. Phys., 30 581 (1933)
- [121] Freund, M.: Petroleum, 35 295 (1939)
- [122] Hunten, K.W. - Maass, O.: J. Am. Chem. Soc., 51 153  
(1929)
- [123] Ramsay, W. - Aston, E.: Z. phys. Chem., 15 98 (1894)
- [124] Walden, P. - Swinne, R.: Z. phys. Chem., 82 271 (1913)
- [125] Mukherjee, A.K.: Ind. Chem. Soc., 30 670 (1953)
- [126] Silvermann, D. - Roseveare, W.E.: J. Am. Chem. Soc., 54  
4460 (1932)
- [127] Giacalone, A.: Gazz. chim., 77 448 (1947)
- [128] Thomas, L.H.: J. Chem. Soc., 1946 576.
- [129] Tripathi, R.C.: J. Indian Chem. Soc., 19 51 (1942)
- [130] Buehler, C.A.: J. Phys. Chem., 42 1207 (1938)
- [131] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 737. old.
- [132] Jebsen-Marwedel, H.: magánközlése
- [133] Gold, Ph. I., Chem. Eng., 1969. jul. 14. 121-123.
- [134] Marwedel, G., Chemiker Ztg. 90 723-734 1966 ; 91 591-  
604. (1967)
- [135] Riemschneider, R. - Sickfeld, J.: Fette, Seifen,  
Anstreichmittel, 71 478-488 (1969)

- [136] Jefremov, J.V.: Zsurn. Fiz. Khim., 40 1240-1247 (1966)
- [137] Cirák, J. - Zvolenec, P.: Előadás a "Számológépek alkalmazása ipari folyamatok irányítására" c. konferencián. Bratislava 1967. november
- [138] Bálint E.: Közelítő matematikai módszerek műszaki feladatokkal. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1966. 57. old.
- [139] Nyul Gy.: Lepárlás. Budapest, 1955. 128. old.
- [140] Edmister, W.C.: Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Gulf. Publ. Co., Houston, 1971.
- [141] Cajander, B.C. - Hiplin, H.G. - Lenoir, J.M.: J. Chem. Eng. Data, 5 251 (1960)
- [142] DePriester, C.L.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 49 (7), 1 (1953)
- [143] Poettmenn, F.H. - Mayland, B.J.: Petr. Ref. 1969 July, 101.
- [144] Hougen, O.A. - Watson, K.M.: Chemical Process Principles. J. Wiley and Sons, New York, 1947, II., 715.
- [145] Ch. Jordan: Calculus of Finite Differences. 2. ed. (Chelsea, New York) 1947, p. 486.
- [146] Davidson, D. - Geller, K.: J. Chem. Educ., 30 238-242 (1953)
- [147] Lansner, A.E.: Acta Chem. Scand., 12 1136-1142 (1958)
- [148] Claey's, A.: Bull. Soc. Chem. Belges, 72 102-122, 500-507 (1963); 73 23-28 (1963)
- [149] Szepesváry P.: Magy. Kém. Lapja, 27 78-84 (1972)
- [150] van Zijll Langhout, W.C. - Korvezee, A.E. - Waterman, H.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 74 181-196 (1955)
- [151] White, W.B. - Johnson, S.M. - Dantzig, G.B.: J. Chem. Phys., 28 751-755 (1958)



- [152] Passy, U. - Wilde, D.J.: SIAM J. Appl. Math., 16 363-373 (1968)
- [153] Benedek P. - Váczi P.: Magy. Kém. Folyóirat, 77 383-384 (1971)
- [154] Pethő, Á.: Conference on some aspects of physical chemistry. Konferencial anyag Budapest, 1966. 5. kötet, 743. old.
- [155] Shay G. - Pethő Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 32 59 (1962)
- [156] Pethő Á.: Acte Chim. Acad. Sci. Hung. 54 107 (1967)
- [157] Pethő Á.: Z. phys. Chem. Neue Folge 45 1/2. sz. 89 (1965)
- [158] Collected Works of Willard Gibbs, 1. k. 172. old. Longmans, 1931.
- [159] Benedek P. - László A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964. 137.old.
- [160] Denbigh, K.M.A.: The principles of chemical equilibrium Cambridge, University Press 1955.
- [161] Erdey-Gruz T. - Schay G.: op. cit. [3], 1. köt. 505. old. (IV. 239) egyenlet
- [162] Császár Á.: Analízis II. I. f. é. ELTE TTK. Tankönyvkiadó, Budapest, 1969.
- [163] Rózsa Pál: Lineáris algebra és alkalmazásai, Budapest, 1974. 28. old., (1.3.3) képlet
- [164] Rózsa Pál: op. cit. [163] 99. old.(1.10.1)tétel
- [165] Rózsa Pál: op. cit. [163] 74. old. (1.8.7)tétel
- [166] Vincze I.: Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1968. 158. old.
- [167] Vincze I.: op. cit. [166] 143. old.

- [168] Dixon, W.J.: Annals of Math. Stat. 22 68 (1951)
- [169] Dean R.B. - Dixon, W.J.: Anal. Chem. 23 636 (1951)
- [170] Dixon, W.J.: Annals of Math. Stat. 21 488 (1950)
- [171] Dixon, W.J. - Massey, F.J.jr.: Introduction to statistical analysis. McGraw-Hill, New York, 1951. 145-147.old.
- [172] Dixon, W.J.: Biometrics 9 74 (1953)
- [173] Erdey-Gruz T. - Proszk, J.: Fizikai kémiai praktikum. 9. kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1965. 1. kötet, 34-35. old.
- [174] Richards, J.W.: Interpretation of Technical Data, van Nostrand Co., Princeton, 1967. 5-14. old.
- [175] Jurs. P.C.: Anal. Chem. 42 7. sz. 747 (1970. jun.)
- [176] Jordan, Ch: Op. cit. [145] 422-463. old.
- [177] Jordan Károly: Fejezetek a klasszikus valószínűségyszámításból. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956. 110-123. old.
- [178] Powell, M.J.D.: Finding minima of functions of several variables. Conference on "The State of the Art in Numerical Analysis", Birmingham University, 1965. július
- [179] Almásy G. - Benedek P. - Farkas M. - Pallai I. - Simon F. - Szepesváry P. - Sztanó T.: Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja. (A kémia újabb eredményei, 15. kötet) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973. 204-206, 300. old.
- [180] Vámos T.: Nagy ipari folyamatok irányítása. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973. 152-156., 174. old.
- [181] Pallai I.: Bonyolult műveleti egységek optimalizálása (Akad. doktori értekezés) MTA AKI Közlemények, 1967. 13. sz.

SZERZŐ IRODALMI MUNKÁSSÁGA

Tudományos közlemények, előadások és jelentések

- [M 1] Összefüggés folyadékok gőztenziója és molekulaszervezete között. M. Kém. Folyóir. 59 295-299 (1953)  
Vegyipari Kutató Intézetek Közleményei 4 70-71. (1954)  
Chemische Technik 6 307, 474 (1954)
- [M 2] A 46. feladat megoldása. Matematikai Lapok 4 2-3. sz. 182 (1953)
- [M 3] A 8. példa megoldása. Matematikai Lapok 4 1. sz. 58 (1953)
- [M 4] Calculation of equilibrium conversions starting from the equilibrium constant. Acta Chimica Acad. Sci. Hung. 3 421-424 (1953)
- [M 5] Az egyensúlyi konverzióknak az egyensúlyi állandóból való kiszámításáról. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 4 19-21 (1954),  
Chemisches Zentralblatt 127 3232 (1956)
- [M 6] A brazilin mint sav-bázis indikátor. M. Kém. Folyóir. 62 250-251 (1956). (Társszerző: Bitskei József)
- [M 7] Brasilin als Säure-Basen Indikator. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 11 359-363 (1957) (Társszerző: Bitskei J.)  
Chemical Abstracts 52 7011/f (1958)
- [M 8] Közelítő eljárás folyadékok kritikus nyomásának kiszámítására. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 8 115-120 (1956).  
Chemisches Zentralblatt 128 12378 (1957)
- [M 9] On the approximate calculation of critical pressures of liquids. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 11 271-276 (1957)  
Chemical Abstracts 51 15202/f (1957)
- [M10] Über einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 57.  
Hauptversammlung. Würzburg 1958. máj. 17. előadás.

- [M11] Über einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Periodica Polytechnica Chem. Eng. 3 167-176 (1959) Chemical Abstracts 54 16970/a (1960)
- [M12] Matematikai-statisztikai módszerek alkalmazása a kémiai kutatásban. Előadás a Bolyai János Matematikai Társulat és a Magyar Kémikusok Egyesülete "Matematikai statisztikai számítások alkalmazása a kémiában és a vegyiparban" c. ankétján 1959. május 16.
- [M13] Összefüggés folyadékok viszkozitása és felületi feszültsége között. M. Kém. Folyóir. 67 169-171 (1961)
- [M14] Über die näherungsweise Berechnung der molekularen freien Oberflächenenergie. Chemische Gesellschaft in der DDR. Mitteilungsblatt 8 1962 (1961)
- [M15] Eine Bemerkung zur Eötvös'schen Regel. Előadás a Československá Vědeckotechnická společnost 18. országos konferenciáján. Ostrava. 1961. jun. 28. - jul. 1.
- [M16] Szerves vegyületek kritikus állapothatározóinak közelítő kiszámítása. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferenciáján, Debrecen, 1961.
- [M17] Über die näherungsweise Berechnung der molekularen freien Oberflächenenergie. Előadás a Chemische Gesellschaft in der DDR 1961. évi kongresszusán, Leipzig, 1961. nov. 24.
- [M18] Közelítő eljárás folyadékok kritikus állandóinak kiszámítására. Müszaki doktori értekezés. Budapest 1961.
- [M19] A mólfelületi szabadenergia hőmérséklet együtthatójának kiszámításáról. M. Kém. Folyóir. 68 231-233. (1962)
- [M20] Közelítő eljárás folyadékok gőznyomásának kiszámítására. M. Kémikusok Lapja 1962 10. sz. 452-453. Chemical Abstracts 58 10745/a (1963)

- [M21] A kritikus koeficiens kiszámításáról. M. Kém. Egyesülete 1962. évi vegyészkonferenciája, Veszprém.
- [M22] Matematikai-statisztikai módszerek alkalmazása tudományos és ipari kísérletek eredményének értékelésénél. Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1962.
- [M23] On the approximate calculation of vapour pressures of liquids. Periodica Polytechnica Chem. Eng. 6 221-232 (1962) Chemical Abstracts 59 9354/g (1963)
- [M24] On the approximate calculation of critical temperatures of liquids. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 32 97-102 (1962) Chemical Abstracts 58 5052/g (1963)
- [M25] Közelítő eljárás folyadékok kritikus hőmérsékletének kiszámítására. M. Kém. Folyóirat 69 484-486 (1963)
- [M26] Közelítő eljárás folyadékok kritikus térfogatának kiszámítására. M. Kém. Folyóirat 69 467-469 (1963)
- [M27] On the approximate calculation of critical volumes of liquids. Periodica Polytechnica Chem. Eng. 7 27 (1963) Chemical Abstracts 59 8140/h (1963)
- [M28] A korrelációs számítás alkalmazása a szilikátiparban. Építőanyag 17 436-442. (1965)
- [M29] Über die näherungsweise Berechnung kritischer Konstanten von Flüssigkeiten. Chemische Gesellschaft in der DDR. Mitteilungsblatt. 12 170 (1965)  
Előadás a "Mischungen von Nichtecktrolyten" c. konferencián. Leuna-Merseburg, 1965. szept. 21.
- [M30] A Péti Nitrogénművek optimalizáló irányítása. I. rész-jelentés. MTA AKI, Budapest, 1966. (Társszerzőkkel)
- [M31] A Péti Nitrogénművek optimalizáló irányítása. II. rész-jelentés. MTA AKI, 14. Közlemény, Budapest, 1967. (Társszerzőkkel)

- [M32] Über die näherungsweise Berechnung kritischer Konstanten von Flüssigkeiten. Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, 235 188 (1967)
- [M33] Fizikai kémiai paraméterek számológépes meghatározásának alapelvei. Vegyipari üzemek matematikai modellezése. 9. közlemény MTA AKI Közlemények (1967) (Társszerző: Földes P.)
- [M34] Gázok és gőzök viszkozitásának és hővezetőképességének számítása. Vegyipari üzemek matematikai modellezése, 13. közlemény. MTA AKI Közlemények 17. sz. Budapest, 1967. (Társszerzők: Békássyné Molnár Erika, Földes Péter, Hajdu Hajnal)
- [M35] Módszer fizikai-kémiai összefüggések állandóinak meghatározására. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete alkalmazott fizikai-kémiai szakosztálya elektrokémiai szakcsoportja előadói ülésén Dr. Proszk János 75. születésnapja tiszteletére, 1967. március 17-én.
- [M36] Optimalizace pomoci modifikanové simplexové metody. Előadás a Vylučitíe samočinných počítačov pre riadenie výrobných procesov c. konferencián. Pozsony, 1967. november 21-24.
- [M37] A Péti Nitrogénművek optimalizáló irányítása III. részjelentés. MTA AKI Közlemény. Budapest, 1968. (Társszerzőkkel)
- [M38] DKV 1 Mt/év kapacitású AV desztilláló üzem optimalizálása I-II. részjelentés, MTA AKI Közlemények, 1968. (Társszerzőkkel)
- [M39] Optimization of functions by a modified sequential simplex method. Előadás a CHISA'69 kongresszuson, Mariánské Lázně. 1969. Csehszlovákia. CHISA'69. Lecture summaries. D. p. 26.

- [M40] Zum Theorem der korrespondierenden Zustände. Chemische Gesellschaft in der DDR, Mitteilungsblatt. 16 147-148. (1969)
- [M41] Bemerkungen zum Theorem der Übereinstimmenden Zustände. Előadás a "Mischungen von Nichtelektrolyten und zwischenmolekulare Kräfte" c. konferencián. Rostock 1969. szept. 10.
- [M42] A DKV számítóközpontja tevékenységének kidolgozása. A modellekhez szükséges fizikai-kémiai tulajdonságok gyűjtése és matematikai feldolgozása. MTA AKI, Budapest, 1969. (Társszerzőkkel)
- [M43] A DKV AV-I üzemének matematikai modellezéséhez szükséges fizikai-kémiai tulajdonságok kiszámítása. (Kézirat) MTA AKI, Budapest, 1970. (Társszerzők: Lehoczky L.-né, Inzelt P.)
- [M44] Analitikai kémiai számítások programozása. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete "Számítógépek alkalmazása az analitikai kémiában" c. ankétján, 1971. jan. 13.
- [M45] Matematikai-statisztikai módszerek vasötvözet etalonok makrohomogenitásának vizsgálatára. Előadás a VI. Kohászati Anyagvizsgáló Napokon. Balatonszéplak, 1971. június 3-5.
- [M46] Számítógépek alkalmazása a vegyiparban. Előadás a Magyar Kémikusok Egyesülete Nyugdíjas Kémikusok Köre ülésén. 1971. május 12.
- [M47] Predicting some physical properties of crude oils and petroleum fractions by means of representative components. 2nd Conference of the Hungarian Chemical Society on Some applications of physical chemistry, Veszprém, 1971. aug. 2-6.

- [M48] Az analitikai kémiai számítások programozása.  
Magyar Kémikusok Lapja 27 73-77. (1972)
- [M49] Digitális számítógépek vegyipari alkalmazása. Műszaki-  
gazdasági Tájékoztató OMKDK. 13 5. sz. 562-569 (1972)
- [M50] Predicting vapour-liquid equilibrium ratios of  
hydrocarbon compounds. 4. CHISA kongresszus Prága 1972.  
(Társszerző: Földes P.)
- [M51] Számítási eredmények a megfelelő állapotok tételének  
két különleges esetében. Vegyészkonferencia, Pécs,  
1972. aug. 28-31.
- [M52] Matematikai-statisztikai számítások alkalmazásának elvi  
és számítástechnikai kérdései. Vegyészkonferencia, Pécs,  
1972. aug. 28-31. (Társszerzők: Veress G., Pfliegel T.)
- [M53] Determination of the temperature-dependence of the reten-  
tion index in gas-liquid chromatography by computer.  
Journal of Chromatography 66 205-212 (1972) (Társszer-  
zők: E.B. Molnár, J. Takács)
- [M54] Függvények szélső értékének meghatározása a módosított  
szimplex módszerrel. Az OPTSIMP eljárás. A MTA AKI fo-  
lyamatirányítási célú számítógépes programjai. MTA AKI  
Közlemények 1972. 2. sz. 2-8. old.
- [M55] A Jordan-eljárás u.ott, 9-12. old.
- [M56] Mérési adatrendszer megközelítése  
$$y = a_0 + a_1 x + b_1 \varphi_1(x, c) + b_2 \varphi_2(x, c)$$
  
alaku függvényekkel, ugyanott, 13. old.
- [M57] Függvénykapcsolat megállapítása lineáris esetre való  
visszavezetéssel, ugyanott 14-15. old.
- [M58] Biológiai kísérletek értékelése I. A Glypondin vizsgá-  
lata. MTA AKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest,  
1972. (Társszerző: Veress G.)



- [M59] Biológiai kísérletek értékelése, II. Növényélettani kísérletek értékelése, MTA AKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1972. (Társszerző: Veress G.)
- [M60] Biológiai kísérletek értékelése, III. Eloszlások normalitásának vizsgálata. MTA AKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1972. (Társszerző: Veress G.)
- [M61] Biológiai kísérletek értékelése V. A Nystatin hatásának vizsgálata. MTA AKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1972. (Társszerző: Veress G.)
- [M62] Eloszlások normalitásának vizsgálata. A számológépi program leírása. MTA SZTAKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1973.
- [M63] Szignifikancia vizsgálat I. A számológépi program leírása. MTA SZTAKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1973.
- [M64] Szignifikancia vizsgálat II. A számológépi program leírása. MTA SZTAKI, Jelentés a CHINOIN részére, Budapest, 1973.
- [M65] A mikrobiológiai értékmérés eredményeinek matematikai statisztikai értékelése. MTA SZTAKI, Összefoglaló jelentés a CHINOIN részére. Budapest, 1973. (Társszerző: Veress G.)
- [M66] Számítási módszer ötvözetek makrohomogenitásának meghatározására. Előadás a VII. kohászati anyagvizsgáló napokon. Balatonszéplak, 1973. május.

Közreműködés szakkönyvek megírásában, ill. átdolgozásában

- [M67] Erdey-Gruz T. - Proszk, J.: Fizikai kémiai praktikum VII-X. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1955-1965.

[M68] Preisich M.: Vegyészek Zsebkönyve. II-III. kiadás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1959., 1963.

[M69] Nyul Gy.: Lepárlás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1955.

Egyetemi és főiskolai jegyzetek

A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karának hallgatói részére:

[M70] Általános és Szervetlen Kémiai Praktikum (társszerzőkkel)

[M71] Általános Kémiai Példatár (társszerzőkkel)

[M72] Jegyzőkönyv az általános kémiai mérésekhez

[M73] Általános Kémiai Számítások

A Felsőfoku Villamosenergiaipari Technikum hallgatói részére:

[M74] Kémia

[M75] Kémiai példatár

Egyéb:

Referátumok készítése a

Műszaki Lapszemle és a

Műszaki Gazdasági Tájékoztató

részére.

FOLYADÉKOK KRITIKUS NYOMÁSÁNAK KISZÁMITÁSA  
INKREMENTUMOKBÓL

1.1 táblázat

Paraffin szénhidrogének (n: a szénatomok száma)

n	$P_k$ észlelt	$P_k$ számított	$\delta$
2	48,2	44,5	- 3,7
3	42	40,2	- 1,8
4	36	36,6	+ 0,6
5	33	33,3	+ 0,3
6	29,6	30,3	+ 0,7
7	26,9	27,5	+ 0,6
8	24,7	25,0	+ 0,3
10	20,4	20,6	+ 0,2
12	17,5	17,0	- 0,5

1.2 táblázat

	$P_k$ észlelt	$P_k$ számított	$\delta$
2-metil-propán	37,0	36,74	- 0,36
2-metil-bután	32,8	33,38	+ 0,58
2-metil-pentán	29,95	30,33	+ 0,38
3-metil-pentán	30,83	30,33	- 0,50
2-metil-hexán	27,2	27,56	+ 0,36

## 1.2 táblázat folytatása

	$P_k$ észlelt	$P_k$ számított	$\delta$
3-metil-hexán	28,1	27,56	- 0,54
2,2-dimetil-propán	33,0	35,9	+ 2,9
2,3-dimetil-bután	31,0	30,41	- 0,59
2,3-dimetil-pentán	29,2	27,63	- 1,57
2,2,3-trimetil-bután	29,75	29,70	- 0,05
2,2,4-trimetil-pentán	25,50	26,99	+ 1,49
toluol	41,6	41,80	+ 0,2
etilbenzol	38,1	37,98	- 0,12
i-butilbenzol	31,1	31,44	+ 0,34
difenil	41,32	39,37	- 1,95
etanol	63,1	59,47	- 3,67
propanol-1	49,9	54,04	+ 4,14
propanol-2	53	54,18	+ 1,18
butanol	48,4	49,10	+ 0,70
szek. butanol	48	49,23	+ 1,23
izobutanol	48	49,23	+ 1,23
terc. butanol	49	52,91	+ 3,91
ecetsav	57,2	59,48	+ 2,28
propionsav	53,0	54,05	+ 1,05
vajsav	52,0	49,12	- 2,88
i-vajsav	40,0	44,74	+ 4,74
metilformiát	59,1	56,75	- 2,3
etilformiát	46,8	47,38	+ 0,6
propilformiát	39,5	39,6	+ 0,1
butilformiát	38,0	33,11	- 1,08
metilacetát	46,3	47,38	+ 1,08
etilacetát	37,9	39,56	+ 1,66
propilacetát	33,2	33,02	- 0,18

1.2 táblázat folytatása

	$P_k$ észlelt	$P_k$ számított	$\delta$
metilpropionát	39,3	39,56	+ 0,26
etilpropionát	33,2	33,02	- 0,18
metilbutirát	34,2	33,02	- 1,18
metil-i-butirát	33,9	33,11	- 0,79
dimetiléter	52	58,80	+ 6,8
metiletiléter	43,4	48,63	+ 5,23
dietiléter	35,5	40,22	+ 4,72
etilpropiléter	32,1	33,26	+ 1,16
metilamin	73,6	72,31	- 1,29
etilamin	55,54	57,65	+ 2,11
propilamin	46,76	45,96	- 0,8
dimetilamin	52,4	51,56	- 0,86
dietilamin	36,2	37,80	+ 1,60
dipropilamin	31,0	27,71	- 3,29
trimetilamin	41,0	40,50	- 0,50
trietilamin	30,0	30,38	+ 0,38



## A KRITIKUS NYOMÁS KISZÁMITÁSA /2.3/ EGYENLETTEL

Vegyület	$P_k$	$P'_k$	$\delta$
etán	48,2	48,2	+ 0,0
propán	42	41,7	- 0,3
n-bután	36	36,7	+ 0,7
n-pentán	33	32,6	- 0,4
n-hexán	29,6	29,4	- 0,2
n-heptán	26,9	26,6	- 0,3
n-oktán	24,7	24,3	- 0,4
n-dekán	20,4	20,6	+ 0,2
n-dodekán	17,5	18,0	+ 0,5
ciklopentán	44,6	41,5	- 0,5
metil-ciklopentán	37,4	38,9	- 1,5
etil-ciklopentán	33,5	36,7	+ 3,2
ciklohexán	40,0	38,9	- 1,1
metil-ciklohexán	34,32	36,7	+ 2,4
benzol	50,1	49,6	- 0,5
toluol	41,6	42,1	+ 0,5
etil-benzol	38,1	37,4	- 0,7
n-butyl-benzol	31,36	31,7	+ 0,3
metanol	78,7	74,4	- 4,3
etanol	63,1	63,6	+ 0,5
propanol-1	49,9	53,2	+ 3,3
butanol-1	48,4	45,4	- 3,0
metil-formiát	59,1	53,9	- 5,2
etil-formiát	46,8	45,7	- 1,1
propil-formiát	39,5	39,4	- 0,1
butyl-formiát	38	34,5	- 3,5
metil-acetát	46,3	39,4	- 0,6
etilacetát	37,9	34,5	+ 1,5
propil-acetát	33,2	34,5	+ 1,3
metil-propionát	39,3	39,4	+ 0,1
etil-propionát	33,2	34,5	+ 1,3
metil-butirát	34,2	34,5	+ 0,3





## A KRITIKUS KOEFFICIENS KISZÁMITÁSA A /2.4/ EGYENLETTEL

Vegyület	$z_k$	$z'_k$	$\delta$
	atm ml/mól.K <sup>0</sup>		
metán	23,73	23,38	- 0,35
etán	23,36	22,91	- 0,45
propán	22,71	22,50	- 0,21
n-bután	21,59	22,14	+ 0,55
n-pentán	21,85	21,82	- 0,03
n-hexán	21,45	21,54	+ 0,09
n-heptán	21,21	21,28	+ 0,07
n-oktán	21,26	21,05	- 0,21
n-dekán	20,39	20,62	+ 0,23
n-dodekán	20,06	20,26	+ 0,20
ciklopentán	22,66	22,68	+ 0,02
metil-ciklopentán	22,39	22,36	- 0,03
etil-ciklopentán	22,16	22,07	- 0,09
ciklohexán	22,28	22,36	+ 0,08
metil-ciklohexán	20,63	22,07	+ 1,34
metanol	18,10	18,18	+ 0,08
etanol	20,42	19,82	- 0,60
propanol-1	20,44	21,37	+ 0,93
butanol-1	23,31	22,87	- 0,44
metil-formiát	20,86	20,92	+ 0,06
etil-formiát	21,08	20,94	- 0,14
propil-formiát <sup>x</sup>	21,24	20,96	- 0,28
metil-acetát	20,83	20,94	+ 0,11
etil-acetát	20,72	20,96	+ 0,24
propil-acetát	20,85	20,97	+ 0,12
metil-propionát <sup>x</sup>	20,98	20,96	- 0,02
etil-propionát	21,43	20,97	- 0,46
metil-n-butirát <sup>x</sup>	21,05	20,97	- 0,08
metil-i-butirát <sup>x</sup>	21,25	20,97	- 0,28

<sup>x</sup> A csilaggal megjelölt vegyületeket az állandók meghatározásánál nem használta m fel



A VAN DER WAALS EGYENLET ÁLLANDÓINAK MEGHATÁROZÁSA,  
AZ EGYENLETTEL ELÉRHETŐ PONTOSSÁG VIZSGÁLATA

4.1 Hidrogén (H<sub>2</sub>)

Mennyiség:  $\frac{1}{22,412}$  mól,  $r = 3,6614 \cdot 10^{-3}$ ,

Irodalmi értékek:  $a = 4,8655 \cdot 10^{-4}$ ,  $b = 1,1873 \cdot 10^{-3}$ ,

$T_k = 33,3 \text{ K}^\circ$ ,  $p_k = 12,8 \text{ atm}$ ,  $v_k = 2,88 \cdot 10^{-3}$  liter.

Számítással meghatározva:  $a = 2,8006 \cdot 10^{-4}$ ,

$b = 7,9211 \cdot 10^{-4}$ ,

Vonatkoztatási állapothatározók:

$T'_k = 28,61 \text{ K}^\circ$ ,  $p'_k = 16,53 \text{ atm}$ ,  $v'_k = 2,376 \cdot 10^{-3}$  liter.

Az é index észlelési, az sz index számított értékeket jelent:

$$\delta p = p_{sz} - p_{é}, \quad \delta T = T_{sz} - T_{é}.$$

$p_{é}$ atm	$p_{sz}$	$\delta p$	$T_{é}$ K <sup>o</sup>	$T_{sz}$	$\delta T$	$v$ liter
1	1,0030	0,0030	65,3	65,11	- 0,19	0,2380
1	1,0008	0,0008	173,2	173,06	- 0,14	0,6340
1	1,0008	0,0008	273,2	272,98	- 0,22	1,0000
1	1,0008	0,0008	373,2	372,92	- 0,28	1,3660
1	1,0009	0,0009	473,2	472,78	- 0,41	1,7317
1	1,0009	0,0009	573,2	572,66	- 0,54	2,0974

$P_{\acute{e}}$	$P_{sz}$	$\delta p$	$T_{\acute{e}}$	$T_{sz}$	$\delta T$	$v$
atm			$K^{\circ}$			liter
10	10,2016	0,2016	65,3	64,07	- 1,23	$2,308 \cdot 10^{-2}$
10	10,0006	0,0006	173,2	173,19	- 0,01	$6,377 \cdot 10^{-2}$
10	9,9975	- 0,0025	273,2	273,27	0,07	$1,0057 \cdot 10^{-1}$
10	10,0002	0,0002	373,2	373,19	0,01	$1,3723 \cdot 10^{-1}$
10	10,0052	0,0052	473,2	472,96	- 0,24	$1,7380 \cdot 10^{-1}$
10	10,0077	0,0077	573,2	572,76	- 0,44	$2,1037 \cdot 10^{-1}$
100	105,559	5,559	65,3	63,01	- 2,29	$2,301 \cdot 10^{-3}$
100	98,963	- 1,037	173,2	174,91	1,71	$6,834 \cdot 10^{-3}$
100	99,111	- 0,889	273,2	275,59	2,39	$1,0639 \cdot 10^{-2}$
100	99,382	- 0,618	373,2	375,49	2,29	$1,4356 \cdot 10^{-2}$
100	99,579	- 0,421	473,2	475,18	1,98	$1,8042 \cdot 10^{-2}$
100	99,628	- 0,372	573,2	575,33	2,13	$2,1733 \cdot 10^{-2}$
1000	1006,51	6,51	203,2	202,04	- 1,16	$1,4443 \cdot 10^{-3}$
1000	993,90	- 6,10	273,2	274,73	1,53	$1,7101 \cdot 10^{-3}$
1000	997,48	- 2,52	373,2	374,09	0,89	$2,0784 \cdot 10^{-3}$
1000	994,38	- 5,61	473,2	475,76	2,56	$2,4568 \cdot 10^{-3}$
1000	1008,23	8,23	573,2	568,68	- 4,52	$2,8026 \cdot 10^{-3}$

Az irodalomban megadott állandókkal számított nyomás- és hőmérséklet- értékek és ezek eltérése

$P'_{sz}$	$\delta p'$	$T'_{sz}$	$\delta T'$
1,001	0,001	65,24	- 0,06
1,001	0,001	173,04	- 0,16
1,001	0,001	272,93	- 0,27
1,001	0,001	372,86	- 0,34
1,001	0,001	472,71	- 0,49
1,001	0,001	572,58	- 0,62
10,005	0,005	65,27	- 0,03
10,013	0,013	172,98	- 0,22
10,017	0,017	272,74	- 0,46

$P'_{sz}$	$\delta p'$	$T'_{sz}$	$\delta T'$
10,018	0,018	372,52	- 0,68
10,021	0,021	472,20	- 1,00
10,022	0,022	571,95	- 1,25
122,490	22,490	58,46	- 6,84
101,855	1,855	170,34	- 2,86
101,519	1,519	269,28	- 3,92
101,394	1,394	368,18	- 5,02
101,294	1,294	467,24	- 5,96
101,114	1,114	566,95	- 6,25
2656,63	1656,63	86,74	- 116,46
1745,11	745,111	166,73	- 106,47
1419,84	419,836	270,98	- 102,22
1283,54	283,539	374,86	- 98,34
1236,86	236,859	468,68	- 104,52

#### 4.2 Dinitrogénoxid ( $N_2O$ )

Mennyiség:  $\frac{1}{22,412}$  mól,  $r = 2,6614 \cdot 10^{-3}$

Irodalmi értékek:  $a = 7,5292 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 1,9699 \cdot 10^{-3}$

$T'_k = 309,7 \text{ K}^0$ ,  $p'_k = 71,7 \text{ atm}$ ,  $v'_k = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ liter}$

Számítással meghatározva:

$$a = 7,2357 \cdot 10^{-3} \quad b = 1,8734 \cdot 10^{-3}$$

$T'_k = 312,59 \text{ K}^0$ ,  $p'_k = 76,36 \text{ atm}$ ,  $v'_k = 5,620 \cdot 10^{-3} \text{ liter}$

$P_e$ atm	$P_{sz}$	$\delta p$	$T_e$ K <sup>o</sup>	$T_{sz}$	$\delta T$	$v_e$ ml
51,50	53,51	2,01	298,31	291,74	- 6,57	13,83
57,85	60,84	2,99	298,31	291,22	- 7,09	10,56
59,44	65,47	6,03	298,31	289,14	- 9,17	7,44
62,30	60,88	- 1,42	298,31	299,14	0,83	4,03
45,11	43,93	- 1,18	296,4	301,81	5,41	18,62
47,85	46,41	- 1,44	296,4	302,40	6,00	17,16
51,29	49,73	- 1,56	296,4	302,16	5,76	15,39
55,70	54,19	- 1,51	296,4	301,09	4,69	13,24
57,40	56,00	- 1,40	296,4	300,42	4,02	12,41
55,34	55,94	0,60	311,56	309,48	- 2,08	14,49
70,86	71,51	0,65	311,56	310,34	- 1,22	8,69
73,49	73,43	- 0,06	311,56	311,66	0,10	7,85
75,13	74,68	- 0,45	311,56	312,20	0,64	7,11
76,12	75,29	- 0,82	317,0	312,60	1,04	6,47
65,11	65,72	0,61	317,0	315,38	- 1,62	11,54
73,15	73,22	0,06	317,0	316,87	- 0,13	9,10
80,80	79,01	- 1,79	317,0	319,42	2,42	6,84
84,37	80,75	- 3,62	317,0	320,64	3,64	5,55
90,03	92,90	2,87	317,0	315,32	- 1,68	4,02

Az irodalomban megadott állandókkal számított  
nyomás- és hőmérséklet-értékek és ezek eltérése

$p'_{sz}$	$\delta p'$	$T'_{sz}$	$\delta T'$
52,72	1,22	294,36	- 3,95
59,62	1,77	294,16	- 4,15
63,63	4,19	292,05	- 6,26
66,53	4,23	295,93	- 2,38
43,46	- 1,65	303,92	7,52
45,87	- 1,98	304,63	8,23
49,07	- 2,22	304,54	8,41

$p'_{sz}$	$\delta p'$	$T'_{sz}$	$\delta T'$
53,33	- 2,37	303,69	7,29
55,05	- 2,35	303,10	6,70
55,24	- 0,10	311,89	0,33
70,03	- 0,83	313,08	1,52
71,80	- 1,69	314,28	2,72
72,97	- 2,16	314,60	3,04
73,60	- 2,52	314,65	3,09
64,73	- 0,38	318,00	1,00
71,84	- 1,31	319,54	2,54
77,37	- 3,43	321,56	4,56
79,73	- 4,64	321,54	4,54
100,18	10,15	311,31	- 5,69

#### 4.3 Széndioxid ( $CO_2$ )

Mennyiség:  $\frac{1}{22,412}$  mól,  $r = 3,6614 \cdot 10^{-3}$

Irodalmi értékek:  $a = 7,1510 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 1,9039 \cdot 10^{-3}$

$T_k = 304,3 K^0$ ,  $p_k = 73,0 \text{ atm}$ ,  $v_k = 4,27 \cdot 10^{-3}$  liter

Számítással meghatározva:

$a = 7,9908 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 2,64315 \cdot 10^{-3}$

$T'_k = 244,68 K^0$ ,  $p'_k = 42,36 \text{ atm}$ ,  $v'_k = 7,929 \cdot 10^{-3}$  liter

$P_e$ atm	$P_{sz}$	$\delta p$	$T_e$ K <sup>o</sup>	$T_{sz}$	$\delta T$ ml	$v_e$
12,01	12,12	0,11	280,05	277,82	- 2,23	79,21
17,69	17,28	- 0,41	279,61	285,39	5,78	53,71
24,81	25,38	0,57	279,89	274,94	- 4,95	34,62
34,49	36,00	1,51	279,18	271,10	- 8,08	22,24
17,60	17,46	- 0,14	337,02	339,42	2,40	66,71
31,39	31,13	- 0,26	336,99	339,34	2,35	35,60
54,33	53,90	- 0,43	336,73	338,61	1,88	18,71
81,11	82,53	1,42	336,91	333,73	- 3,18	10,83
17,42	17,20	- 0,22	373,55	378,01	4,46	76,28
31,06	30,52	- 0,54	373,80	379,50	5,70	41,58
53,81	52,53	- 1,28	373,50	380,56	7,06	22,77
105,69	105,97	0,28	373,53	372,96	- 0,57	10,00

Az irodalomban megadott állandókkal számított nyomás- és hőmérséklet-értékek és ezek eltérése

$p'_{sz}$	$\delta p'$	$T'_{sz}$	$\delta T'$
12,12	0,11	277,67	- 2,38
17,28	- 0,41	285,41	5,80
25,35	0,54	275,03	- 4,86
35,80	1,31	271,89	- 7,29
17,43	- 0,17	340,00	2,98
30,97	- 0,42	340,85	3,86
52,92	- 1,40	343,18	6,45
77,21	- 3,90	346,41	9,50
17,16	- 0,26	378,87	5,32
30,36	- 0,70	381,44	7,64
51,74	- 2,07	385,30	11,80
97,40	- 8,29	391,87	18,34



4.4 Vizgőz (H<sub>2</sub>O)

Mennyiség: 1 g

$$r = 4,5589 \cdot 10^{-3}$$

Irodalmi értékek:  $a = 1,6926 \cdot 10^{-2}$        $b = 1,6939 \cdot 10^{-3}$

$T_k = 647,2 \text{ K}^\circ$ ,       $p_k = 218,18 \text{ atm}$ ,       $v_k = 0,00314 \text{ liter}$

Számítással meghatározva:

$$a = 2,2336 \cdot 10^{-2} \qquad b = 1,9524 \cdot 10^{-3}$$

$T'_k = 743,53 \text{ K}^\circ$ ,       $p'_k = 217,02 \text{ atm}$ ,       $v'_k = 0,005857 \text{ liter}$

$p'_e$	$p_{sz}$ atm	$\sigma_p$	$T'_e$	$T_{sz}$ K <sup>o</sup>	$\sigma_T$	$v'_e$ liter
$6,0251 \cdot 10^{-3}$	$6,0345 \cdot 10^{-3}$	0,0000	273,2	272,78	- 0,42	$2,0638 \cdot 10^2$
$6,4593 \cdot 10^{-2}$	$6,4777 \cdot 10^{-2}$	0,0002	311,0	310,12	- 0,88	$2,1874 \cdot 10^1$
$7,8434 \cdot 10^{-1}$	$7,9066 \cdot 10^{-1}$	0,0063	366,2	363,29	- 2,91	2,1000
4,5602	4,6545	0,0943	422,2	413,89	- 8,31	$4,0365 \cdot 10^{-1}$
1,6829 · 10	1,7371 · 10	0,5423	477,2	463,60	-13,60	$1,1632 \cdot 10^{-1}$
4,6328 · 10	$4,7917 \cdot 10^1$	1,5886	533,2	519,20	-14,00	$4,2131 \cdot 10^{-2}$
$1,0499 \cdot 10^2$	$1,0217 \cdot 10^2$	-2,816	589,2	598,28	9,08	$1,6655 \cdot 10^{-2}$
$2,1818 \cdot 10^3$	$2,1906 \cdot 10^2$	0,876	647,2	646,97	- 0,23	$3,1400 \cdot 10^{-3}$

Az irodalomban megadott állandókkal számított nyomás és hőmérséklet-értékek és ezek eltérése.

$p'_{sz}$	$\sigma_{p'}$	$T'_{sz}$	$\sigma_{T'}$
0,006	0,000	272,77	- 0,43
0,065	0,000	310,07	- 0,93
0,792	0,007	362,77	- 3,43
4,685	0,125	411,22	- 10,98
17,729	0,900	454,56	- 22,64
50,586	4,258	495,42	- 37,78
118,567	13,577	544,63	- 44,57
320,776	102,596	614,57	- 32,63



Számítási eredmények a van der Waals-egyenlettel

5.1 táblázat

Az egyenlet helyes alkalmazásával elérhető pontosság

Vegyület	Százalékos eltérések Vizsgált intervallum				
	átlaga		p		
	p	v	T	(atm)	T(K°)
H <sub>2</sub>	0,137	0,134	0,128	0,01- 100	0,01- 100
He	0,146	0,142	0,147	1-200	403-1033
Ar	5,64	4,66	4,78	1-5000	135-550
Cl <sub>2</sub>	0,307	0,352	0,250	0,068-95	211-544
N <sub>2</sub>	7,77	4,31	4,09	1-2000	90-600
H <sub>2</sub> O	0,961	1,14	0,691	0,01-300	393-873
NO	0,813	0,762	0,592	1-170	272-377
CO	11,11	5,54	4,09	0,1-1200	113-773
CO <sub>2</sub>	5,07	3,78	3,06	0,5-3000	223-423
CH <sub>4</sub>	4,96	3,06	2,76	1-1000	160-460
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,17	5,92	2,02	1-500	220-500
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,76	6,21	2,10	0,1-400	270-600
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8,70	9,22	3,34	1-300	280-1500
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	10,56	13,64	4,17	1-300	462-1500
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,32	6,64	2,26	1-160	373-550
2-metil-propán	8,13	8,51	3,83	1-300	270-1300
2-metil-bután	3,42	3,52	2,00	1-280	310-1500
2,2-dimetil-propán	2,37	2,94	1,49	1-90	423-673
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,69	4,90	2,55	1,4-1800	273-423
1,3-butadien	0,18	0,19	0,15	1-8	273-413
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,38	0,70	0,53	0,1-70	220-320
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,51	9,22	1,72	30-60	540-620

5.2 táblázat

A vonatkoztatási állapotátározók értéke

Vegyület	Vonatkoztatási állapotátározók			Gázállandó r
	$p_o$	$v_o$	$T_o$	
H <sub>2</sub>	15.551	31.119	31.70	40.714
He	0.0496	0.0079359	0.05	0.021181
Ar	53.41	67.25	116.7	82.056
Cl <sub>2</sub>	49.179	3.2145	364.23	1.1574
N <sub>2</sub>	39.033	83.697	106.17	82.056
H <sub>2</sub> O	126.1	7.4397 <sub>10<sup>-3</sup></sub>	531.46	4.7071 <sub>10<sup>-3</sup></sub>
NO	34.525	3.9348	132.44	2.7352
CO	37.24	94.45	114.3	82.056
CO <sub>2</sub>	98.24	2.0572	289.05	1.8645
CH <sub>4</sub>	52.52	97.48	166.4	82.056
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	60.07	156.71	305.9	82.056
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	57.54	201.35	376.52	82.056
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	52.06	255.59	432.31	82.079
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	47.14	315.4	483.00	82.079
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	41.26	4.99	389.1	1.4122
2-metil-propán	50.56	262.25	430.75	82.079
2-metil-bután	26.23	480.21	409.18	82.079
2,2-dimetil-propán	31.47	5.5089	406.33	1.1377
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	68.91	4.6242	286.69	2.9639
1,3-butadien	5.993	1174	228.59	82.079
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	80.96	142.9	376.1	82.056
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38104	4.4232	562.71	798.61

A felületi feszültség hőmérsékleti együtthatójának  
közelítő kiszámítása

Az alábbi táblázatban felsorolom a kritikus hőmérsékletet, a 20 C<sup>o</sup>-on mért felületi feszültség és sűrűségértékeket, az M molekulaszúlyt, a közvetlenül és az inkrementumokból számított  $\kappa$ , illetve  $\kappa_1$  Eötvös-állandót és ezeknek egymástól való  $\delta$  eltérését. Az adatok általában Timmermans-tól [6.1] származnak, de más adatokat is felhasználtam [6.2] - [6.5]. (A zárójelbe tett számok interpolált értékek.)

	$T_k$	$\gamma$	$d$	$M$	$\kappa$	$\kappa_1$	$\delta$
Etán	309,6	2,77	0,408 <sup>a</sup>	30,07	1,503	1,972	+ 0,469
Propán	369,97	9,31	0,528 <sup>a</sup>	44,10	1,858	2,034	+ 0,186
n-Bután	426,4	15,1	0,595	58,13	2,161	2,096	- 0,065
n-Pentán	370,4	16,00	0,6262	72,14	2,138	2,158	+ 0,020
izo-Pentán	461,0	14,97	0,6196	72,14	2,127	2,130	+ 0,003
n-Hexán	507,9	18,41	0,6594	86,17	2,208	2,220	+ 0,012
3-Metil-pentán	504,4	18,10	0,6644	86,17	2,196	2,192	- 0,004
n-Heptán	540,2	20,30	0,6838	100,79	2,284	2,282	- 0,002
2-Metil-hexán	531,1	19,17	0,6787	100,19	2,251	2,254	+ 0,503
3-Metil-hexán	535,6	19,56	0,6868	100,19	2,236	2,254	+ 0,018
2,2-Dimetil-pentán	520,9	18,05	0,6738	100,19	2,225	2,224	- 0,000
2,3-Dimetil-pentán	537,8	19,65	0,6951	100,19	2,208	2,226	+ 0,018
2,4-Dimetil-pentán	520,3	18,12	0,6732	100,19	2,240	2,226	- 0,014
2,2,3-Trimetil-bután	531,5	18,86	0,6900	100,19	2,187	2,196	+ 0,009
n-Oktán	569,4	21,80	0,7025	114,22	2,355	2,344	- 0,011
3-Metil-heptán	565	21,31	0,7057	114,22	2,328	2,316	- 0,012
2,5-Dimetil-hexán	550	19,66	(0,6938)	114,22	2,299	2,288	- 0,011
2,2,4-Trimetil-pentán	544,3	18,9	0,6912	114,22	2,266	2,258	- 0,008
n-Nonán	593	22,91	0,7175	128,25	2,425	2,406	- 0,019
Dekán 19°	619,0	23,84	0,7308	142,27	2,450	2,468	+ 0,018
Undekán, 26,3°	640,0	24,05	0,735	156,30	2,516	2,530	+ 0,014
Dodekán, 22,5°	659,0	25,34	0,7480	170,33	2,601	2,592	- 0,009
Tridekán, 21,3°	677,0	25,87	0,7550	184,36	2,642	2,654	+ 0,012
Tetradekán, 21,5°	695,0	26,53	0,7614	198,37	2,703	2,716	+ 0,013
Pentadekán, 22,6°	710,0	26,97	0,7670	212,42	2,766	2,778	+ 0,012
Hexadekán, 21,1°	725,0	27,52	0,7735	226,45	2,818	2,840	+ 0,022
Heptadekán, 100°	835,0	22,1	0,724	240,48	2,928	2,902	- 0,026
Benzol	561,7	28,88	0,8790	78,11	2,142	2,080	- 0,062
Toluol	593,8	28,52	0,8668	92,13	2,129	2,142	+ 0,013
Etil-benzol	619,6	29,20	0,8671	106,16	2,205	2,204	- 0,001
Propil-benzol	638,8	29,01	0,8618	120,18	2,257	2,266	+ 0,009
Butil-benzol, 15°	661,0	29,84	0,8642	134,20	2,317	2,328	+ 0,011
o-Xilol	631,2	30,1	0,8800	106,16	2,174	2,173	- 0,001
m-Xilol	616,8	28,63	0,8641	106,16	2,187	2,173	- 0,014
p-Xilol	615,95	28,36	0,8610	106,16	2,176	2,173	- 0,003
1,3,5-Trimetil-benzol, 0°	641,2	30,3 <sup>e</sup>	0,880	120,18	2,184	2,204	+ 0,020
1,2,4-Trimetil-benzol, 0°	654,4	32,1 <sup>e</sup>	0,893	120,18	2,211	2,204	- 0,007
Kloroform	536,6	27,28	1,4891	119,39	2,086	2,065	- 0,021
Szén-tetraklorid	556,4	26,77	1,5940	153,84	2,140	2,096	- 0,044
Etil-klorid, 10°	460,4	20,64	0,9028	64,50	2,006	2,033	+ 0,027
n-Propil-klorid	503,2	21,78	0,8924	78,52	2,051	2,095	+ 0,044
1,1-Diklór-etán	523	24,75	1,1760	98,95	2,066	2,066	$\pm$ 0,000
1,2-Diklór-etán	561	32,23	1,2529	98,95	2,214	2,094	- 0,120
Klórbenzol	632,4	33,28	1,1062	112,56	2,138	2,141	+ 0,003

	$T_k$	$\gamma$	$d$	$M$	$\kappa$	$\kappa_1$	$\delta$
Ecetsav	594,8	27,42	1,0493	60,03	1,350	1,364	+ 0,014
Propionsav	610,8	26,70	0,9930	74,03	1,489	1,489	$\pm$ 0,000
Vajsav	627,9	26,74	0,9577	88,06	1,627	1,614	- 0,013
izo-Vajsav	609,5	25,55	0,9530	88,06	1,625	1,586	- 0,039
Valeriánsav, 15°	652,0	27,83	0,9437	102,09	1,737	1,739	+ 0,002
izo-Valeriánsav, 15°	633,5	25,78	0,9308	102,09	1,711	1,711	$\pm$ 0,000
Metilalkohol	513,2	22,55	0,7915	32,04	1,208	1,306	+ 0,098
Etilalkohol	516,26	22,28	0,7894	46,07	1,502	1,479	- 0,023
n-Propilalkohol	536,9	23,73	0,8035	60,09	1,728	1,652	- 0,076
izo-Propilalkohol	516,63	21,35	0,7851	60,09	1,722	1,748	+ 0,026
n-Butilalkohol	560,2	24,57	0,8096	74,12	1,869	1,825	- 0,044
izo-Butilalkohol	552,23	22,98	0,8020	74,12	1,813	1,797	- 0,016
szek-Butilalkohol, 15°	538,35	23,89	0,8109	74,12	1,937	1,921	- 0,016
terc-Butilalkohol	508,1	19,56	0,7867	74,12	1,884	1,881	+ 0,007
izo-Amilalkohol, 15°	582,93	24,77	0,8129	88,14	1,911	1,970	+ 0,059
terc-Amilalkohol, 15°	544,93	23,22	0,8135	88,14	2,056	2,061	+ 0,008
Metil-formiát	487	25,08	0,9742	60,03	2,019	2,003	- 0,016
Etil-formiát	508,5	23,84	0,9226	74,05	2,061	2,065	+ 0,004
Propil-formiát	538,0	24,5	0,9058	88,08	2,116	2,127	+ 0,011
Metil-acetát	506,9	24,6	0,9335	74,05	2,125	2,131	+ 0,006
Etil-acetát	523,3	23,75	0,9006	88,08	2,190	2,193	+ 0,003
Propil-acetát	549,4	24,3	0,8884	102,08	2,241	2,255	+ 0,014
Metil-propionát	530,6	24,9	0,9151	88,08	2,203	2,193	- 0,010
Etil-propionát	546,1	24,27	0,8901	102,08	2,265	2,255	- 0,010
Metil-n-butirát	554,5	25,00	0,8984	102,08	2,245	2,255	+ 0,010
Metil-i-butirát	540,7	23,8	0,8890	102,08	2,271	2,227	- 0,044
izo-Butil-acetát	561,5	23,3	0,8711	116,15	2,267	2,289	+ 0,022
Etil-butirát	566,2	24,54	0,879	116,15	2,331	2,317	+ 0,014
Etil-i-butirát	553,6°	23,25	0,8710	116,15	2,331	2,289	- 0,042
Metil-etil-éter	437,9	14,10	(0,6810)	60,09	2,130	2,118	- 0,012
Dietiléter	467,0	17,04	0,7134	74,12	2,167	2,180	+ 0,013
Aceton	508,2	23,32	0,7905	58,08	1,902	1,902	$\pm$ 0,000
Metil-amin	430,1	(19,90)	0,6627	31,05	1,888	1,891	+ 0,003
Etil-amin, 25°	456,4	19,21	0,6769	45,08	1,995	1,978	- 0,017
Propil-amin	497,0	22,4	0,7187	59,11	2,078	2,065	- 0,013
Dimetil-amin, 25°	437,8	16,33	0,6496	45,08	1,976	1,986	+ 0,010
Dietil-amin, 25°	496,7	19,39	0,6989	73,10	2,168	2,160	- 0,008
Dipropil-amin	550,2	22,54	0,7385	101,16	2,331	2,334	+ 0,003
Trimetil-amin, -4°	437,7	17,3	0,673	59,11	2,077	2,081	+ 0,004
Trimetil-amin, 15°	532,2	21,25	0,7326	101,16	2,327	2,342	+ 0,015
Acetonitril	547,9	29,10	0,7823	41,03	1,602	1,602	$\pm$ 0,000

Irodalom a 6. melléklethez

- [6.1] J. Timmermans: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. New York, 1950.
- [6.2] D.L. Katz, W. Saltman: Ind. Eng. Chem., 31. 91. (1939)
- [6.3] A.L. Lydersen: Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions. College of Engineering, The University of Wisconsin, Engineering Experiment Station Report N. 3. Madison, Wisconsin. April, 1955.
- [6.4] J. D'Ans, E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin, 1949.
- [6.5] E. W. Washburn: International Critical Tables. New York, 1928. 3. köt. 248. o.





## 7. melléklet

A felületi feszültség kiszámítása a viszkozitásból

	$\eta$	$m$	$\gamma_{Sz}$	$\gamma$	$\sigma$	
n-pentán	2,27	1,241	15,21	16,00	-0,79	
n-hexán	3,18	1,254	18,50	18,42	+0,08	
n-heptán	4,09	1,267	20,20	20,25	+0,15	
n-oktán	5,42	1,280	21,77	21,77	$\pm 0,00$	
n-nonán	7,11	1,293	22,96	22,91	+0,05	
i-pentán	(2,21)	1,241	14,25	15,00	-0,75	
3-metil-pentán	(3,23)	1,254	18,68	18,10	+0,58	
2-metil-hexán	3,78	1,267	19,45	19,17	+0,28	
3-metil-hexán	3,72	1,267	19,30	19,56	-0,26	
2,3-dimetil-pentán	4,28	1,267	20,62	19,82	+0,80	
2,4-dimetil-pentán	3,60	1,267	19,01	18,12	+0,89	
2,5-dimetil-hexán	(4,86)	1,280	20,89	19,80	+1,09	
2,2-dimetil-bután	3,75	1,292	17,94	16,18	+1,76	
2,2-dimetil-pentán	3,85	1,305	17,46	18,05	-0,59	
3,3-dimetil-pentán	4,54	1,305	18,79	19,44	-0,65	
2,2,3-trimetil-bután	5,79	1,305	20,66	18,86	+1,80	
2,2,4-trimetil-pentán	5,03	1,318	18,86	18,90	-0,04	
amil-fluorid	3,72	1,253	20,20	20,06	+0,14	
hexil-fluorid	4,875	1,266	21,85	21,83	+0,02	
heptil-fluorid	6,26	1,279	23,00	23,20	-0,20	
etil-klorid	10 c°	2,79	1,214	19,45	20,64	-1,19
propil-klorid	(3,52)	1,227	21,36	21,78	-0,42	
n-butyl-klorid	(4,48)	1,240	22,96	23,90	-0,94	
szén-tetraklorid	9,65	1,282	25,95	26,76	-0,81	

	$\eta$	m	$\gamma_{Sz}$	$\gamma$	$\delta$
kloroform	5,68	1,225	26,41	27,28	-0,87
metilén-diklorid	(4,35)	1,213	24,73	28,12	-3,39
1,1-diklór-etán	(4,90)	1,226	24,91	24,75	+0,16
1,2-diklór-etán	(8,34)	1,226	29,78	32,23	-2,45
1,1,1-triklór-etán 15 c°	9,03	1,238	29,32	26,17	+3,15
1,1,2,2-tetraklór-etán	(16,95)	1,250	32,74	36,04	-3,30
2,2-diklór-propán	(7,19)	1,239	27,31	23,62	+3,69
i-butil-klorid	(4,48)	1,240	23,13	21,99	+2,14
terc-butil-klorid	(5,08)	1,240	24,16	19,56	+4,60
allil-klorid	(3,30)	1,180	24,07	23,06	+1,01
etil-bromid	3,968	1,214	23,64	24,15	-0,51
propil-bromid	(5,168)	1,227	25,36	25,85	-0,49
i-propil-bromid	(4,818)	1,227	24,64	22,90	+1,74
n-butil-bromid	6,33	1,240	26,13	26,33	-0,20
sec-butil-bromid	5,73	1,240	25,26	25,18	+0,08
terc-butil-bromid	(8,14)	1,285	24,51	22,45	+2,06
i-amil-bromid 15 c°	7,92	1,253	26,92	26,40	+0,52
heptil-bromid	(13,09)	1,279	28,23	28,56	-0,23
oktil-bromid	(16,30)	1,292	28,42	28,89	-0,47
metil-jodid	(4,87)	1,201	26,98	30,14	+3,16
etil-jodid	5,93	1,214	27,83	28,83	+1,00
propil-jodid	(7,21)	1,227	28,42	29,56	+1,14
i-propil-jodid	(6,90)	1,227	28,04	27,42	-1,62
butil-jodid	(8,60)	1,240	28,72	29,15	-0,43
i-butil-jodid	(8,73)	1,240	28,82	27,97	+0,85
sec-butil-jodid	(8,25)	1,240	28,38	28,34	+0,04
heptil-jodid	(17,93)	1,279	30,18	30,38	-0,20

		$\eta$	$m$	$\chi_{sz}$	$\gamma$	$\delta'$
etil-alkohol		17,16	1,368	22,88	22,28	+0,60
n-propil-alkohol		22,30	1,381	23,17	23,70	+0,53
i-propil-alkohol		21,90	1,381	21,92	21,35	+0,57
n-butyl-alkohol	15 °C	33,79	1,394	23,98	25,00	-1,02
i-butyl-alkohol		47,03	1,394	25,18	22,98	+2,20
sec-butyl-alkohol		42,10	1,394	24,77	23,89	+0,88
terc-butyl-alkohol	30 °C	33,16	1,432	21,45	19,10	+2,35
n-amil-alkohol	15 °C	46,50	1,407	24,24	26,03	-1,79
i-amil-alkohol		48,11	1,407	24,37	24,77	-0,40
sec-amil-alkohol		51,30	1,407	24,60	24,42	+0,18
di-etil-karbinol		73,37	1,407	25,81	25,02	+0,79
terc-amil-alkohol		54,80	1,445	22,30	23,22	-0,92
n-hexil-alkohol		62,03	1,420	24,33	24,94	-0,61
n-oktil-alkohol		106,40	1,446	24,21	26,50	-2,29
di-etil-éter		2,345	1,231	16,14	17,04	-0,90
di-n-propil-éter		(4,25)	1,257	21,21	20,53	+0,68
di-n-butyl-éter	15 °C	7,41	1,283	23,98	23,40	+0,58
di-n-amil-éter	15 °C	11,88	1,309	25,13	25,25	-0,12
metilal	15 °C	3,40	1,221	21,37	21,79	-0,42
etilal	15 °C	4,42	1,247	22,30	21,71	-0,41
aceton	15 °C	3,371	1,188	23,73	23,92	-0,19
metil-etil-keton	15 °C	4,23	1,201	25,40	25,00	+0,40
di-etil-keton	15 °C	4,93	1,214	25,95	25,87	+0,08
di-n-propil-keton		7,51	1,227	28,77	25,60	+3,17
ecetsav		12,34	1,286	27,21	27,42	-0,21
propionsav		11,09	1,299	25,49	26,70	-1,21
vajsav		15,99	1,312	26,65	26,74	-0,09
i-vajsav		13,35	1,312	25,58	25,22	+0,36
n-valeriánsav		23,00	1,325	27,50	27,36	+0,14

		$\eta$	$m$	$\gamma_{Sz}$	$\gamma$	$d'$
i-valériánsav		24,11	1,325	27,74	25,30	+2,44
n-kaprónsav	25 C <sup>o</sup>	28,40	1,338	27,46	27,49	-0,03
n-önantsav		(43,6)	1,351	28,23	28,31	-0,08
kaprilsav		58,28	1,364	28,23	28,30	-0,07
metil-formiát		3,47	1,177	25,00	25,08	-0,08
etil-formiát		4,13	1,202	25,08	23,84	+1,24
n-propil-formiát		5,134	1,224	25,54	24,50	+1,04
n-oktil-formiát	15 C <sup>o</sup>	17,50	1,309	27,40	28,92	-1,52
metil-acetát		3,831	1,202	24,21	24,60	-0,39
etil-acetát		4,521	1,224	24,24	23,75	+0,49
propil-acetát		5,92	1,245	25,13	24,30	+0,83
hexil-acetát	15 C <sup>o</sup>	12,54	1,295	26,59	26,99	-0,30
metil-propionát		4,61	1,224	24,46	24,90	-0,44
etil-propionát		5,367	1,245	24,24	24,27	-0,03
hexil-propionát	15 C <sup>o</sup>	13,77	1,309	26,04	27,28	-1,24
oktil-propionát	15 C <sup>o</sup>	21,28	1,329	26,79	28,17	-1,38
metil-n-butirát		5,73	1,245	24,91	25,00	-0,09
etil-n-butirát		6,67	1,263	24,73	24,58	+0,15
n-oktil-n-butirát	15 C <sup>o</sup>	24,91	1,337	26,88	27,55	-0,67
metil-i-butirát		5,17	1,245	23,94	23,80	+0,14
etil-i-butirát		5,88	1,263	23,68	23,26	+0,42
n-oktil-n-valerát	15 C <sup>o</sup>	29,08	1,342	27,22	28,92	-1,70
n-oktil-n-kaprát	15 C <sup>o</sup>	34,51	1,346	27,65	28,59	-0,94
etil-n-önantát	15 C <sup>o</sup>	13,88	1,309	26,09	26,91	-0,82
oktil-önantát	15 C <sup>o</sup>	39,98	1,348	28,13	28,65	-0,52
etil-n-kaprilát	15 C <sup>o</sup>	17,22	1,320	26,41	27,39	-0,98
n-amil-n-kaprilát	15 C <sup>o</sup>	29,16	1,342	27,22	28,18	-0,96
n-heptil-n-kaprilát	15 C <sup>o</sup>	39,81	1,348	28,13	28,76	-0,63
n-oktil-n-kaprilát	15 C <sup>o</sup>	48,25	1,349	28,82	28,85	-0,03
etil-n-pelargonát	15 C <sup>o</sup>	21,06	1,337	26,09	28,02	-1,93

		$\eta$	$m$	$\gamma_{sz}$	$\gamma$	$d$
di-etil-amin	25 c°	3,46	1,253	19,45	19,39	+0,06
tri-etil-amin		(3,67)	1,243	20,70	20,66	+0,04
i-butiro-nitril		(5,15)	1,230	25,09	24,93	+0,16
n-valero-nitril		(7,25)	1,243	27,02	27,44	-0,42
i-valero-nitril		(7,83)	1,243	27,69	25,93	+1,76
ciklohexil-cianid		28,96	1,279	32,96	34,37	-1,41
benzol		6,49	1,196	30,44	28,88	-1,56
toluol	15 c°	6,23	1,209	28,77	29,10	-0,33
etil-benzol	15 c°	6,97	1,222	28,57	29,75	-1,18
n-propil-benzol	15 c°	9,17	1,225	29,72	29,52	+0,20
n-butyl-benzol	15 c°	11,14	1,248	29,99	29,84	+0,15
n-amil-benzol	15 c°	14,87	1,261	30,70	30,18	+0,52
n-hexil-benzol	15 c°	18,33	1,274	30,81	30,70	+0,11
o-xilol	15 c°	8,66	1,222	30,49	30,75	-0,26
m-xilol	15 c°	6,50	1,222	27,98	29,15	-1,17
p-xilol	15 c°	6,82	1,222	28,38	28,91	-0,53
fluor-benzol		5,82	1,208	28,17	27,78	+0,39
klór-benzol		7,94	1,208	31,18	33,28	-2,10
bróm-benzol		11,24	1,208	34,19	36,34	-2,15
jód-benzol		(17,10)	1,208	37,58	41,45	-3,87
m-fluor-toluol		6,08	1,221	27,40	27,97	-0,57
m-klór-toluol		(9,81)	1,221	31,65	33,44	-1,79
p-klór-toluol	25 c°	(8,50)	1,221	30,45	32,24	-1,79
m-difluor-benzol		5,743	1,220	26,98	25,93	+1,05
p-difluor-benzol		6,39	1,220	27,98	27,05	+0,93
tri-fluor-toluol		5,74	1,209	27,98	23,39	+4,59
metil-anilin	15 c°	25,68	1,206	40,84	39,97	+0,87
di-metil-anilin		(13,75)	1,183	36,74	36,60	+0,14

		$\eta$	$m$	$\gamma_{sz}$	$\gamma$	$d'$
o-toluidin		(42,91)	1,242	39,44	40,03	-0,59
m-toluidin		(36,72)	1,242	38,56	38,02	+0,54
p-toluidin	45 C <sup>o</sup>	19,45	1,242	34,47	36,06	-1,59
nitro-benzol		20,13	1,181	42,48	43,35	-0,87
o-nitro-toluol		23,70	1,194	41,89	41,67	+0,23
m-nitro-toluol	15 C <sup>o</sup>	25,63	1,194	42,55	41,73	+0,82
p-nitro-toluol	60 C <sup>o</sup>	12,04	1,194	36,44	36,83	-0,39
dimetil-dietoxi-szilán		5,03	1,308	19,41	22,5	-3,09
metil-fenil-dietoxi-szilán		16,91	1,325	26,59	27,7	-1,11
dietil-dietoxi-szilán		6,60	1,315	20,98	22,0	-1,02
dietil-dipropoxi-szilán		9,65	1,322	22,92	25,3	-0,38
dietil-dibutoxi-szilán		12,57	1,329	23,98	25,2	-1,22
dietil-di-izo-butoxi-szilán		13,36	1,329	24,33	23,1	+1,23
dietil-diamil-oxi-szilán		18,62	1,336	25,49	24,8	+0,69
dietil-dilauroxi-szilán		112,12	1,385	28,92	29,5	-0,58
dietil-difenoxi-szilán		58,08	1,285	35,98	35,2	+0,78
metil-trietoxi-szilán		5,91	1,312	20,39	20,4	-0,01
fenil-trietoxi-szilán		8,28	1,319	22,17	21,8	+0,37
tetra-etoxi-szilán		6,93	1,315	21,29	21,67	-0,38
tetra-propoxi-szilán		12,61	1,329	24,03	23,58	+0,55
tetra-butoxi-szilán		19,00	1,343	25,13	25,36	-0,23
tetra-amiloxi-szilán		30,28	1,357	26,22	26,04	+0,18
metil-disziloxán		5,05	1,424	13,84	15,70	-1,86
metil-trisziloxán		9,23	1,435	16,32	16,96	-0,64
metil-tetrasziloxán		14,13	1,446	17,59	17,60	-0,01
metil-pentasziloxán		19,68	1,457	18,25	18,10	+0,15
metil-hexasziloxán		25,76	1,468	18,61	18,45	+0,16
metil-heptasziloxán		32,36	1,479	18,79	18,60	+0,19
metil-oktasziloxán		39,45	1,490	18,83	18,82	+0,01
metil-enneasziloxán		46,99	1,501	18,75	19,24	-0,49

		$\eta$	$m$	$\gamma_{sz}$	$\gamma$	$\delta$
ciklikus tetrametil-						
sziloxán	25 C <sup>o</sup>	<sup>xx</sup> 21,84	1,499	16,61	17,37	-0,76
ciklikus pentametil-						
sziloxán	25 C <sup>o</sup>	<sup>xx</sup> 36,75	1,513	17,49	17,42	+0,07
ciklikus hexametil-						
sziloxán	25 C <sup>o</sup>	<sup>xx</sup> 62,87	1,527	18,22	17,61	+0,61
ciklikus heptametil-						
sziloxán	25 C <sup>o</sup>	<sup>xx</sup> 89,94	1,541	18,40	18,30	+0,10

<sup>xx</sup> A kinematikus viszkozitásból számított értékek

Megjegyzés:

A mérési adatok nagyrésze Timmermanns táblázatos munkájából [Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, New York, 1950.] származik és általában 20 C<sup>o</sup>-ra vonatkozik. A zárójelben lévő adatok interpolált értékek.





### Párlatok desztillációs görbéjének egyenlete

Desztillációs görbék egyenletének meghatározására többek között a nyersanyag és az egyes párlatok összetételének szük párlatokkal való jellemzése /6.2.2 pont/, továbbá a desztilláció matematikai modellezése céljából van szükség.

Párlatok desztillációs görbéjének leírására legcélszerűbbnek a

$$t = a_0 + a_1 x + b_1 e^{\varphi_1 x} + b_2 e^{\varphi_2 x} \quad /8.1/$$

egyenlet bizonyult. Itt  $x$  az átdesztillált folyadék térfogattörtjét ( $0 \leq x \leq 1$ ), a  $t$  a C fokban mért hőmérsékletet jelenti,  $a_0, a_1, b_1, b_2, \varphi_1, \varphi_2$  állandók.

Programot készítettem több párlat desztillációs görbéje egyenletének egyidejű meghatározására azzal a kikötéssel, hogy  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  értéke valamennyi párlatra közös, az  $a_0, a_1, b_1, b_2$  együtthatók értéke párlatonként más és más legyen. A program a  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  állandóknak a szimplex módszer /F.5 pont/ szerinti szisztematikus variálásával minden lépésben lineáris regresszióval meghatározza valamennyi párlat  $a_0, a_1, b_1, b_2$  állandóját, kiszámítja az eltérések négyzetösszegét, ezeket valamennyi párlatra összeadja. Ennek alapján meghatározza  $\varphi_1$ -nek és  $\varphi_2$ -nek azokat az értékeit, amelyekkel az eltérések négyzetösszege valamennyi párlatra a legkisebb. A program ezután kiválaszt négy párlatot, és ezekre vonatkozóan kiírja a mért és az egyenlettel számított hőmérsékleteket, az eltérést, a százalékos eltérést, az átdesztillált anyag mennyiségét térfogattörtben, a megközelítő függvényben szereplő  $a_0, a_1, b_1, b_2$  együtthatókat és a szórást. A kiválasztott párlatok:

- 1) amelyiknél a legnagyobb
- 2) a legkisebb eltérés előfordult,
- 3) amelyiknél a szórás a legnagyobb,
- 4) a legkisebb.

Végül a program kiírja a  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  állandó értékét és a valamennyi párlatra vonatkozó szórást.

A program használhatóságának bemutatására 75 különböző párlat valódi forráspontgörbéjét közelítettem meg és a megközelítés eredményét az alábbi táblázat foglalja össze:

összes TBP adat, 45 lépésben  
legnagyobb eltérés: 73. adatrendszer,

t mért	t szám	eltérés	o/o	x
213,8	210,53	- 3,27	- 1,53	0,00
256,1	267,76	11,66	4,55	0,10
317,7	314,10	- 3,60	- 1,13	0,30
358,6	346,03	- 12,57	- 3,50	0,50
373,8	376,32	2,52	0,67	0,70
394,7	402,90	8,20	2,08	0,90
412,6	409,66	- 2,94	- 0,71	1,00

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.6951 \cdot 10^2 \\ a_1 &= 1.5343 \cdot 10^2 \\ b_1 &= - 4.0927 \cdot 10^{-4} \\ b_2 &= - 5.8979 \cdot 10^1 \\ \text{szórás} &= 1.1544 \cdot 10^1 \end{aligned}$$

legkisebb eltérés: 53. adatrendszer,

t mért	t szám	eltérés	o/o	x
186,7	187,73	1,03	0,55	0,00
233,9	230,04	- 3,86	- 1,65	0,10
244,6	248,33	3,73	1,52	0,30
252,0	252,73	0,73	0,29	0,50
258,5	256,66	- 1,84	- 0,71	0,70
265,8	266,01	0,21	0,08	0,90
280,7	280,70	0,00	0,00	1,00

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.4517 \cdot 10^2 \\ a_1 &= 1.5128 \cdot 10^1 \\ b_1 &= 6.2847 \cdot 10^{-4} \\ b_2 &= - 5.7449 \cdot 10^1 \\ \text{szórás} &= 3.3575 \end{aligned}$$

legnagyobb szórás: 73. adatrendszer,

t mért	t szám	eltérés	o/o	x
213,8	210,53	- 3,27	- 1,53	0,00
256,1	267,76	11,66	4,55	0,10
317,7	314,10	- 3,60	- 1,13	0,30
358,6	346,03	- 12,57	- 3,50	0,50
373,8	376,32	2,52	0,67	0,70
394,7	402,90	8,20	2,08	0,90
412,6	409,66	- 2,94	- 0,71	1,00

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.6951 \cdot 10^2 \\ a_1 &= 1.5343 \cdot 10^2 \\ b_1 &= -4.0927 \cdot 10^{-4} \\ b_2 &= -5.8979 \cdot 10^1 \\ \text{szórás} &= 1.1544 \cdot 10^1 \end{aligned}$$

legkisebb szórás: 33. adatrendszer,

t mért	t szám	eltérés	o/o	x
157,4	157,48	0,08	0,05	0,00
204,6	204,29	- 0,31	- 0,15	0,10
235,5	235,96	0,46	0,20	0,30
255,2	254,64	- 0,56	- 0,22	0,50
271,9	272,58	0,68	0,25	0,70
293,8	293,29	- 0,51	- 0,17	0,90
308,7	308,85	0,15	0,05	1,00

$$\begin{aligned} a_0 &= 2.1112 \cdot 10^2 \\ a_1 &= 8.7140 \cdot 10^1 \\ b_1 &= 3.2631 \cdot 10^{-4} \\ b_2 &= - 5.3642 \cdot 10^1 \\ \text{szórás} &= 6.7601 \cdot 10^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{phi}[1] &= 1.0388 \cdot 10^1 \\ \text{phi}[2] &= - 1.2387 \cdot 10^1 \end{aligned}$$

$$\text{az összes adat szórása} = 3.4814$$

Az eredményekből meg lehet állapítani, hogy a számított és mért hőmérsékletértékek egymástól való eltérése általában a szabványokban előirt hibahatáron belül van és így desztillációs görbéknek/8.1/ egyenlettel való megközelítése megfelelő pontosságu.

A számítások célja a desztillációs görbék egyenletének meghatározásán tulmenően az is volt, hogy megvizsgáljam, hogy érdemes-e párlatfajtánként különböző  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandókat meghatározni és ezek értékét rögzíteni, vagypedig kielégítő pontosságot kapunk akkor is, ha valamennyi párlatfajtára közös  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandókat határozunk meg. Az itt nem részletezett számítások eredményéből megállapítható, hogy közös  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandókkal való számítás esetén a szórás az egyedi állandókkal való számoláshoz képest  $3,05 \text{ C}^\circ$ -ról mindössze  $3,48 \text{ C}^\circ$ -ra nő. A szórás egyedi állandókkal való számolása esetén tehát nem nő lényegesen, így valamennyi párlatra nézve közös  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  állandókat rögzíthetünk. Megállapítottam azt is, hogy  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  kismértékü változtatásával a szórás lényegesen nem változik, így valamennyi párlatra rögzíthetjük a  $\varphi_1 = 10$ ,  $\varphi_2 = -10$  értékeket.

Folyadékelegyek összetételének jellemzése  
szűk frakciókkal

9.1 A szűk nyersolajfrakciók tulajdonságainak a forrásponthatároktól való függése egyértelműségének bizonyítására első lépésként egy nyersolajminta desztillációs vizsgálatát végeztem el.

A nyersolaj vizsgálati adatai:

sűrűség (20 C <sup>o</sup> )	0,862
ASTM desztilláció	
Első csepp	50 C <sup>o</sup>
5 % átdesztillál	87 C <sup>o</sup>
10 %       "	125 C <sup>o</sup>
20 %       "	176 C <sup>o</sup>
30 %       "	236 C <sup>o</sup>
40 %       "	278 C <sup>o</sup>
50 %       "	325 C <sup>o</sup>
60 %       "	346 C <sup>o</sup>
Végső forráspont	354 C <sup>o</sup>
350 C <sup>o</sup> -ig átdesztillál	62 %

A 360 C<sup>o</sup>-ig átdesztillált rész maradékának P.F. desztillációja:

Első csepp	124 C <sup>o</sup>
5 % átdesztillál	144 C <sup>o</sup>
10 %       "	164 C <sup>o</sup>
20 %       "	195 C <sup>o</sup>
30 %       "	228 C <sup>o</sup>
40 %       "	260 C <sup>o</sup>
50 %       "	291 C <sup>o</sup>
60 %       "	323 C <sup>o</sup>

70 % átdestillál	354 C <sup>o</sup>
80 %        "	373 C <sup>o</sup>
Összes párlat	81 %
Végső forráspont	375 C <sup>o</sup>

A P.F desztillációval kapott hőmérsékleteket 1 atm nyomásra számítottam át, majd meghatároztam az ASTM és P.F desztillációval kapott adatok egyesítésével a nyersolaj desztillációs görbéjének egyenletét. A mért (ill. 1 atm. nyomásra átszámított), az egyenlettel számított hőmérsékletek eltérése csak közvetlenül a nyomás csökkentése előtt . nagy , így a megközelítést megfelelőnek tekinthetjük. Az ily módon meghatározott ASTM görbét TBP-görbére számítottam át. A görbe egyenlete:

$$t=57.827+600.12x+ 3.1174_{10}^{-5} \exp(10x)-43.577 \exp(-10x).$$

A TBP görbe néhány pontjának koordinátái:

x	t
0	14,25
0,1	101,80
0,3	233,75
0,5	358,28
0,7	481,27
0,9	623,19
1	726,60

9.2 A nyersolajból ASTM desztillációval olyan párlatrészt vettem le, melynek forráspont határai 200 - 230 C<sup>o</sup>. (Ezt a hőmérsékletközt azért választottam, hogy kiküszöböljem a forráspontoknak a P.F.-desztillációnál alkalmazott 10 Hg mm nyomásról 760 Hg mm-re való átszámítását. Kisebb forráspontu párlat kiválasztása esetén viszont a desztillációs veszteség a hibalehetőségeket növelhette volna.) A párhuzamosan végzett ASTM desztillációval nyert párlatrészek jellemző tulajdonságainak vizsgálati adatai:

a/ Hozam	5,40 %	
Sűrűség/20 C <sup>o</sup>	0,8051	
Viszkozitás cSt/20 C <sup>o</sup>		2,05
" E <sup>o</sup> /20 C <sup>o</sup>		1,124
Törésmutató n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		1,4490
b/ Hozam	5,49 %	
Sűrűség/20 C <sup>o</sup>	0,8045	
Viszkozitás cSt/20 C <sup>o</sup>		2,04
" E <sup>o</sup> /20 C <sup>o</sup>		1,123
Törésmutató n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		1,4489
c/ Hozam	5,55 %	
Sűrűség/20 C <sup>o</sup>	0,8056	
Viszkozitás cSt/20 C <sup>o</sup>		2,06
" E <sup>o</sup> /20 C <sup>o</sup>		1,125
Törésmutató n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		1,4492

A párhuzamosan elvégzett vizsgálatok adataiból megállapítható, hogy a jellemző tulajdonságok értékei a hibahatáron belül egyeznek.

9.3 A nyersolajat ezután Hempel desztillációnak vetettem alá és ezzel 180 - 270 C<sup>o</sup> forrásponthatáru petroleum-párlatot készítettem. Ez tartalmazza ui. az előbbiekben készített és megvizsgált 200 - 230 C<sup>o</sup> forráspontu párlatrészt.

A párlat vizsgálati adatai:

Hozam 16,14 %

Sűrűség/20 C<sup>o</sup> 0,8113

ASTM desztilláció:

Első csepp	178 C <sup>o</sup> -on
5 % átdestillál	190 C <sup>o</sup> -on
10 % "	194 C <sup>o</sup> -on
20 % "	200 C <sup>o</sup> -on
30 % "	210 C <sup>o</sup> -on
40 % "	216 C <sup>o</sup> -on
50 % "	221 C <sup>o</sup> -on
60 % "	227 C <sup>o</sup> -on
70 % "	234 C <sup>o</sup> -on
80 % "	243 C <sup>o</sup> -on
90 % "	257 C <sup>o</sup> -on
95 % "	269 C <sup>o</sup> -on
Végző forráspon	284 C <sup>o</sup>

Meghatároztam a petróleum-párlat ASTM és ebből TBP egyenletét :

$$t = 183.03 + 90.183x + 1.4704 \cdot 10^{-5} \exp(10x) - 29.534 \exp(-10x)$$



A TBP görbe néhány pontjának koordinátái:

x	t
0	153,5
0,1	181,19
0,3	208,64
0,5	228,14
0,7	247,74
0,9	276,12
1	305,59

9.4 Számítással meghatároztam a nyersolaj ASTM-görbéjén a 200 és 230 C<sup>o</sup>-hoz tartozó összetételeket térfogattörtben: 0,245; 0,299.

A nyersolaj TBP-görbéjén az ezekhez tartozó hőmérsékletek: 201,07; 235,37 C<sup>o</sup>, a petróleum TBP-jén az ezekhez a hőmérsékletekhez tartozó összetételek: 0,232; 0,576.

A petróleum ASTM görbéjén ezekhez az összetételekhez a desztillációs görbe egyenlete alapján a következő hőmérsékletek tartoznak: 204,70; 226,00 C<sup>o</sup>.

A petróleum frakcióból a fentieknek megfelelően a 205-226 C<sup>o</sup> közötti frakciót ledesztilláltam és annak jellemző tulajdonságait mértem.

Sűrűség/20 C <sup>o</sup>	0,8056
Viszkozitás cSt/20 C <sup>o</sup>	2,02
" E <sup>o</sup> /20 C <sup>o</sup>	1,121
Törésmutató n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4492

Megállapítható tehát, hogy a valódi forráspont görbén azonos forrásponttartományhoz tartozó párlatrészek jellemző tulajdonságai egymással igen jól egyeznek.

9.5 A nyersolaj és a belőle készült termékek összetételének kifejezésére és fizikai-kémiai tulajdonságainak közelítő kiszámítására alkalmazott szűk frakciók, másszóval reprezentánsok rendszerét úgy készítettem el, hogy a nyersolajat preparatív TBP rektifikálásnak vetettem alá és a desztillációs görbét kb. 2-2 térfogat-százaléknak megfelelő, szűk forráshatáru részekre bontottam. Egy-egy ilyen szűk, általában 10 C<sup>o</sup>-on belül forró párlatrészt egy reprezentánsnak fogtam fel. A reprezentáns forráspontjaként a rektifikálásnál kapott párlatok kezdő- és végső forráspontjának középértékét tekintettem.

A reprezentánsokat a következő tulajdonságokkal jellemeztem:

kezdő forráspont, sűrűség, viszkozitás két hőmérsékleten, molekulasúly, kéntartalom, lobbanáspont, dermedéspont.

A reprezentánsok legfontosabb fizikai-kémiai tulajdonságai és kéntartalma

sor- szám	kezdő forráspont C <sup>o</sup>	átlagos forráspont C <sup>o</sup>	Sűrűség 20 C <sup>o</sup>	viszkozitás cSt	mol. súly	kén- tartalom %
1.	18,08	26,11	0,6250	0,456/-5 C <sup>o</sup>	69,3	0,01
2.	34,14	47,68	0,6527	0,549/-5	74,3	0,01
3.	61,22	65,74	0,6769	0,624/-5	85,6	0,01
4.	70,25	79,78	0,7097	0,794/-5	94,3	0,01
5.	89,31	93,82	0,7091	0,823/-5	100,5	0,01
6.	98,34	109,37	0,7317	0,930/-5	106	0,01
7.	120,40	125,92	0,7354	1,06 /-5	111	0,01
8.	131,43	135,44	0,7622	1,18 /-5	117	0,02
9.	139,45	143,46	0,7528	1,29 /-5	122	0,03
10.	147,47	152,48	0,7577	1,43 /-5	127	0,04

sor- szám	kezdő forráspont C <sup>o</sup>	átlagos forráspont C <sup>o</sup>	sűrűség 20 C <sup>o</sup>	viszkozitás cSt	mol. súly	kén- tartalom %
11.	157,50	163,52	0,7747	1,60 /-5	132	0,08
12.	169,53	176,04	0,7761	1,87 /-5	137	0,12
13.	182,56	190,07	0,7870	2,38 /-5	146	0,14
14.	197,59	204,10	0,8042	2,87 /-5	150	0,25
15.	210,62	215,54	0,8020	3,53 /-5	160	0,27
16.	220,46	226,66	0,8279	2,49/20 C <sup>o</sup>	165	0,44
17.	232,87	239,03	0,8185	2,73/20	175	0,53
18.	245,19	251,92	0,8301	3,18/20	181	0,80
19.	258,65	265,32	0,8366	3,81/20	196	1,08
20.	272,00	279,22	0,8477	4,77/20	201	1,34
21.	286,45	293,62	0,8506	6,18/20	214	1,36
22.	300,79	309,08	0,8520	8,12/20	230	1,39
23.	317,36	325,56	0,8601	11,11/20	242	1,42
24.	333,77	341,90	0,8752	14,10/20	257	1,75
25.	350,03	357,51	0,8834	23,41/20	272	1,77
26.	364,99	372,40	0,8552/70	5,63/70C <sup>o</sup>	289	1,80
27.	379,82	400,98	0,8570	6,78/70	294	1,83
28.	422,14	430,36	0,8730	11,12/70	358	1,86
29.	438,59	451,30	0,8796	16,11/70	372	1,90
30.	464,01	479,80	0,8853	18,59/70	380	1,95
31.	495,60	-	0,8912	20,13/70	390	2,04



A composition eljárás

1. Bevezetés

Az eljárás elegyek reprezentánsok szerinti összetételét határozza meg a desztillációs görbe egyenlete alapján.

A számítás úgy történik, hogy az ordinátán a reprezentánsok kezdeti ill. végső forráspontjához tartozó pontokon keresztül az abszcisszával párhuzamos egyeneseket veszünk fel. Keressük ezeknek a desztillációs görbével való metszéspontját. A metszéspontok abszcisszáinak különbségei az egyes reprezentánsok mennyisége.

A feladat matematikai megfogalmazása:

Legyen adva az

$y = F(x)$  folytonos monoton függvény az  $[a, b]$  intervallumban

és  $y = c$  egyenes.

Keressük ezek metszéspontját az  $[a, b]$  intervallumban, azaz keressük az  $F(x) - c = 0$  egyenlet megoldását. A feladat megoldására több módszer (felező-, hurmódszer és hurmódszer a felező módszerrel kombinálva) ismeretes. Az eljárás az utóbbi módszert alkalmazza, mivel hogy ez a módszer bizonyult esetünkben a leggyorsabban konvergálóknak.

A számítás menete:

Kiszámítjuk az  $y = F(a)$  és  $y = F(b)$  függvényértékeket. A feladatnak csak akkor van megoldása, ha az  $y = c$  érték az előbbi két függvényérték közé esik. Meghatározzuk az  $F(x)$  függvénygörbe  $[a, b]$  intervallum feletti hurjának és az  $y = c$  egyenesnek a metszéspontját az

$$x_1 = \frac{a[F(b)-c] + b[c-F(a)]}{F(b) - F(a)}$$

képlet alapján.

Megvizsgáljuk, hogy  $F(x_1)$  nagyobb-e vagy kisebb-e, mint  $c$ . Ha  $F(x_1)$  nagyobb, mint  $c$ , akkor az  $[a, x_1]$  intervallumnak vesszük felező pontját, különben az  $[x_1, b]$  intervallumét. Jelöljük ezt a felező pontot  $x_2$ -vel. Ezután a leirt számítást az  $[x_2, x_1]$  ill.  $[x_1, x_2]$  intervallumra megismételjük. Ennek az új számköznek a hossza az eredetiének felénél mindig kisebb. Az iterációt addig folytatjuk, míg  $[x_i, x_{i+1}]$  intervallum hossza kisebb, mint  $10^{-3}$ . Az  $n$ -edik lépésben nyert  $[x_{2n-1}, x_{2n}]$  számköz, amelynek a keresett metszéspont szintén belső pontja, kisebb, mint  $(b-a)/2^n$ .

Ha tehát a keresett pontot  $x_{2n-1}$ -gyel vagy  $x_{2n}$ -nel helyettesítjük, a hiba kisebb, mint  $x_{2n} - x_{2n-1}$  abszolút értéke. Az eljárás GIER gépre Algol 4 nyelven készült.

## 2. Az eljárás feje.

```
procedure composition(ar,imin,imax,x);  
integer imin,imax;  
array ar,x;
```

## 3. A formális paraméterek:

integer imin: ill. imax: az elegyben előforduló legkisebb  
ill. legnagyobb reprezentáns sorszáma.

array ar [1:6]: elemei rendre a desztillációs görbe  
 $t = a_0 + a_1 x_1 + b_1 e^{\varphi_1 x} + b_2 e^{\varphi_2 x}$  egyenletében szereplő  
 $a_0, a_1, b_1, b_2, \varphi_1, \varphi_2$ , állandók

array x[0:n]: i-edik eleme azt adja meg, hogy az elegy az i-edik és az ennél kisebb sorszámú reprezentánsokból milyen térfogattörtnyi mennyiséget tartalmaz összesen. Az összetételt az x tömb szomszédos elemeinek különbsége adja meg. Az imin-nél kisebb és imax-nál nagyobb indexű elemek értéke 0.

#### 4. Megjegyzések

A főprogramban deklarálva kell lennie egy n globális változónak, amely a reprezentánsok számát jelenti. Ha az elegy kezdeti forráshőmérséklete a legnagyobb sorszámú reprezentáns forráspontjánál nagyobb, akkor az eljárás "hőmérséklettartomány nem megfelelő" szöveg kiírása után a számítást abbahagyja.

#### 5. Az eljárás protokollja

```
procedure composition(n,ar,t,imin,imax,x);  
value n;  
integer n,imin,imax;  
array ar,x,t;  
begin  
integer i,j;  
real a0,a1,b1,b2,fil,fi2,tmin,tmax,a,b,fa,fb,x0,x1,x2,tk,ss;  
real procedure t1;  
t1:=a0+a1xx2+b1xexp(filxx2)+b2xexp(fi2xx2);  
ss:=0;  
a0:=ar[1];  
a1:=ar[2];  
b1:=ar[3];  
b2:=ar[4];  
fil:=ar[5];  
fi2:=ar[6];  
tmin:=a0+b1+b2;
```

```
tmax:=a0+a1+b1xexp(fi1)+b2xexp(fi2);  
for i:=0 step 1 until n do  
if t [i] > tmin then  
begin  
imin:=i;  
go to A;  
end;  
select (16);  
writetext (k <  
homerseklet-tartomany nem megfelelo k);  
go to E;  
A:  
for i:=imin step 1 until n do  
if t[i] > tmax then  
begin  
imax:=i;  
go to B;  
end;  
imax:=n;  
B:  
for i:=-1 step 1 until imin-1 do  
x[i]:=0;  
for i:=imax+1 step 1 until n+1 do  
x[i]:=0;  
for i:=imin step 1 until imax-1 do  
begin  
a:=0;  
fa:=tmin;  
b:=1;  
fb:=tmax;  
j:=0;  
x0:=0;  
C:  
x1:=(ax(fb-t[i])+bx(t[i]-fa))/(fb-fa);
```



```
tk:=a0+alxx1+blxexp(filxx1)+b2xexp(fi2xx1);  
if tk>t[i] then  
begin  
x2:=(a+x1)/2;  
if t1>t[i] then  
begin  
b:=x2;  
fb:=t1;  
end else  
begin  
a:=x2;  
fa:=t1;  
b:=x1;  
fb:=tk;  
end  
end else  
begin  
x2:=(x1+b)/2;  
if t1>t[i] then  
begin  
a:=x1;  
fa:=tk;  
b:=x2;  
fb:=t1;  
end else  
begin  
a:=x2;  
fa:=t1;  
end  
end;  
if abs(a-b) >  $10^{-3}$   $\vee$  abs(x0-x1) >  $10^{-5}$  then  
begin  
x0:=x1;  
go to C  
end;
```

```
ss:=ss+xl;  
x[i] :=xl-ss;  
end;  
x[imax]:=l-ss;  
E:  
end  
of composition;
```

Az addprop - eljárás

1. Bevezetés

Elegyek fizikai-kémiai tulajdonságainak D értékét számítja ki az additivitás elve alapján a

$$D^k = \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} (x_i - x_{i-1}) d_i^k \quad /11.1/$$

ill.

$$\ln D = \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} (x_i - x_{i-1}) \ln(d_i) \quad /11.2/$$

képletekkel a reprezentánsok tulajdonságaiból. Az eljárás a /11.1/ ill. /11.2/ képletet alkalmazza aszerint, hogy a log boolean változó értéke a behíváskor false-e vagy true. A procedure értéke a D értéket veszi fel.

2. Az eljárás feje

```
real procedure addprop (k, imin, imax, x, d, log);  
value k, imin, imax;  
integer k, imin, imax;  
array x, d;  
boolean log;
```

3. A formális paraméterek:

integer k: kitevő  
integer imin ill. imax: az elegyben előforduló legkisebb,  
ill. legnagyobb forráspontu reprezentáns sorszáma.

array x[0:n]: az elegy összetételének jellemzésére szolgál,  
(l. a "composition" eljárást) n: a reprezentánsok  
száma

array d[1:n]: a reprezentánsok vizsgált tulajdonságának  
számértéke

boolean log: ha értéke true, akkor logaritmikus additivitás,  
k értéke érdektelen, ha false, akkor nem loga-  
ritmikus additivitás

#### 4. Az eljárás protokollja

```
real procedure addprop(k, imin, imax, x, d, log);  
value k, imin, imax;  
integer k, imin, imax;  
array x, d;  
boolean log;  
begin  
  integer i;  
  real s;  
  x[imin-1]:=0;  
  x[imax+1]:=1;  
  s:=0;  
  if -, log then  
    begin  
      for i:=imin step 1 until imax+1 do  
        s:=s+(x[i]-x[i-1])xd[i]k;  
        s:=s(1/k);  
      end  
    else  
      begin  
        for i:=imin step 1 until imax+1 do  
          s:=s+(x[i]-x[i-1])xln(d[i]);  
          s:=exp(s);  
        end;  
      addprop:=s;  
    end of addprop;
```

Példa összetett reakció egyensúlyi konverziójának  
kiszámítására

Tekintsük a következő M=3 elemet:

szén (C), hidrogén (H) és oxigén (O). Képezzük ezekből a  
következő vegyületeket: metán(CH<sub>4</sub>), szén-monoxid (CO),  
széndioxid (CO<sub>2</sub>), hidrogén (H<sub>2</sub>), víz (H<sub>2</sub>O). Az A konstitu-  
ciós mátrix:

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

A mátrix sorai a vegyületekre vonatkoznak a fenti sorrendben,  
az oszlopok sorrendben a C, H, O elemeknek felelnek meg.

Könnyen belátható, hogy a mátrix sorai és oszlopai lineárisan  
függetlenek. Irjuk fel a felsorolt vegyületek között végbeme-  
nő, Varga és Hesp [12.1] által tanulmányozott reakció



egyenleteit. Ezeket zérusra redukálva:



A reakcióegyenletek  $\bar{B}$  mátrixa:

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Erről a mátrixról is könnyen belátható, hogy sorai és oszlopai lineárisan függetlenek. Példánkban  $M=3$ ,  $N=5$ , a reakcióegyenletek számára

$$R \leq 5-3 = 2$$

érvényes, a rendszerben 2-nél több független reakció nem lehetséges.

A renti reakciókra az egyensúlyi állandók számértéke  $538\text{ C}^\circ$ -on:  $K_1 = 0.013070$ ,  $K_2 = 0.2666$ . A feladat annak kiszámítása, hogy 1 mól metánból és 2 mól széndioxidból álló gázelegyben  $538\text{ C}^\circ$ -on ezeknek a vegyületeknek hány mólja alakul át az egyensúly beálltáig.

Ha  $x_1$ -gyel, illetve  $x_2$ -vel jelöljük a  $\text{CH}_4$ , illetve a  $\text{CO}_2$  átalakult móljainak számát, akkor az egyensúly beálltakor az egyes vegyületekből a  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  sorrend szerint:  $2x_1 - x_2$ ,  $x_2$ ,  $1 - x_1$ ,  $2x_1 + x_2$ ,  $2 - x_1 - x_2$  mól van jelen. Az összes jelenlévő mólok száma:  $3 + 2x_1$ . A mólszámokat ezzel osztva kapjuk a móltörtöket. Ezeket az egyensúlyi állandó kifejezésébe helyettesítve (szögletes zárójel jelöli az egyes vegyületek móltörtjét.)

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4] [\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{2 \cdot x_1 + x_2}{3 + 2x_1}\right)^2}{\frac{1 - x_1}{3 + 2x_1}} \cdot \frac{\left(\frac{2x_1 - x_2}{3 + 2x_1}\right)^2}{\frac{2 - x_1 - x_2}{3 + 2x_1}}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = \frac{\frac{x_2}{3 + 2x_1} \cdot \frac{2 - x_1 - x_2}{3 + 2x_1}}{\frac{2 - x_1 - x_2}{3 + 2x_1} \cdot \frac{2x_1 - x_2}{3 + 2x_1}}$$

Ezeket az egyenleteket zérusra redukálva négyzetösszegüket a szimplex módszerrel /F.5 pont/ minimalizáltam.

Az átalakult mólszámok kezdőértékeként  $x_1^0 = 1$ ,  $x_2^0 = 2 - t$ , lépéshosszként ugyanezeket az értékeket vettem. Az  $x_1$ , illetve  $x_2$  változókra az  $\epsilon_1 = 0.001$  és  $\epsilon_2 = 0.002$  pontosságot irtam elő. Eredményképpen 46 lépésben az átalakult mólok számára Varga és Hesp kísérleti eredményével egyezően 0.33782 és 0.20698, a konverzióra a 0.3378, illetve 0.1035 adódott.

Irodalom a 12. melléklethez

Varga J., - Hesp V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 3 209 (1953)





Adathalmazok homogenitásának vizsgálata  
Dean és Dixon módszerének általánosításával

Az  $x_1$ , ill.  $x_n$  mérési eredményt kiugrónak kell tekinteni, ha az

$$r = \frac{x_i - x_j}{x_k - x_m} \quad /13.1/$$

mennyiség értéke egy táblázatban megadott kritikus R értéknél nagyobb. A /13.1/ képlettel definiált r mennyiség mérési eredmények különbségének hányadosa. Az indexek értéke a 13.1 táblázat szerint függ az adatrendszerben lévő adatok n számától és attól, hogy  $x_1$ -et vagy  $x_n$ -et vizsgáljuk-e.

13.1 táblázat

A /13.1/ képletben szereplő indexek jelentése

n	$x_1$ vizsgálatánál				$x_n$			
	i	j	k	m	i	j	k	m
3 - 7	2	1	n	1	n	n-1	n	1
8 - 10	2	1	n - 1	1	n	n - 1	n	2
11 - 13	3	1	n - 1	1	n	n - 2	n	2
14 - 25	3	1	n - 2	1	n	n - 2	n	3

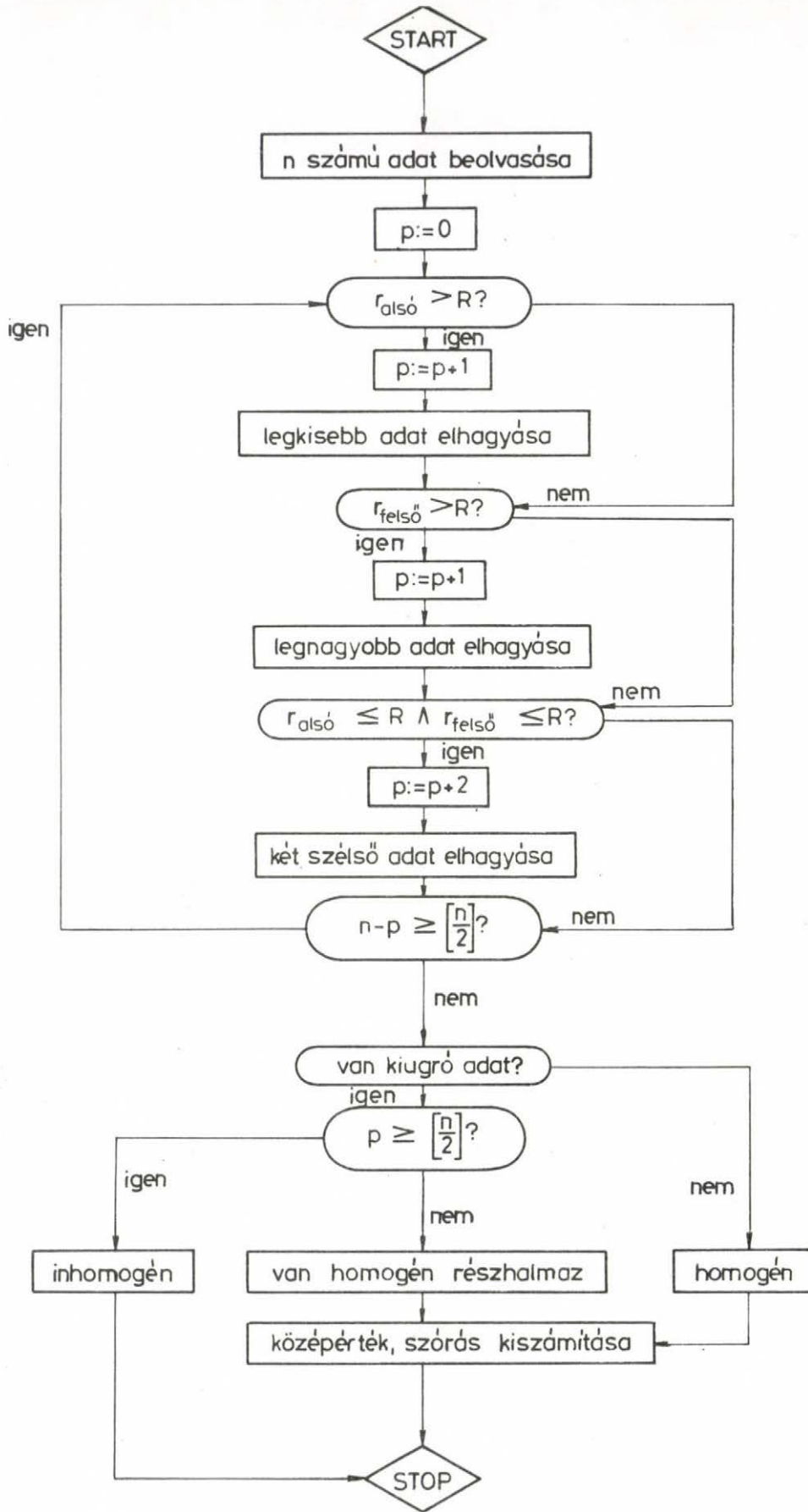
A kritikus R értékeket a 13.2 táblázat tartalmazza.

13.2 táblázat

n	R	n	R
3	0,941	14	0,546
4	0,763	15	0,525
5	0,642	16	0,507
6	0,560	17	0,490
7	0,507	18	0,475
8	0,554	19	0,462
9	0,512	20	0,450
10	0,477	21	0,440
11	0,576	22	0,430
12	0,546	23	0,421
13	0,521	24	0,413
		25	0,406

A programnak megvan az az előnye, hogy egy-két kiugró adat esetén nemcsak azt állapítja meg, hogy az adathalmaz inhomogén, hanem megállapítja a legnagyobb homogénnek tekinthető részhalmazt is.

A számítás folyamatábráját a 13.1 ábrán mutatom be.



13.1 ábra



Szignifikancia-vizsgálat

A kidolgozott algoritmus  $n$  sort és  $m$  oszlopot tartalmazó táblázatba rendezett  $n \times m$  számú mérési adatrendszer vizsgálatát végzi meg a középértékek egyezése szempontjából. Ha a középértékek nem egyeznek meg egymással, akkor azt vizsgálja az algoritmus, hogy a táblázat oszlopain és sorain végighaladva kimutatható-e valamilyen feltételezett tényező hatása, amely a középértékek különbözőségét okozza.

Jelöljük az  $n \times m$ -es táblázatban az  $i$ -edik sor  $j$ -edik helyén lévő mérési adatok számát  $m_{ij}$ -vel ( $i=1,2,\dots,n$ ;  $j=1,2,\dots,m$ ). Az  $m_{ij}$  számok valamennyien pozitív egészek és van köztük legalább egy 1-nél nagyobb szám. Másképpen az  $m_{ij}$  egész számokra

$$m_{ij} > 0 \text{ és } \prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m m_{ij} > 1.$$

Jelöljük a táblázat  $i$ -edik sorában lévő elemek számát  $N_i$ -vel, a  $j$ -edik oszlopban lévőkét  $M_j$ -vel:

$$N_i = \sum_{j=1}^m m_{ij}$$

$$M_j = \sum_{i=1}^n m_{ij},$$

az összes elemek számát:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{j=1}^m M_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m m_{ij}$$

Az  $i$ -edik sor  $j$ -edik oszlopában lévő mérési adatokat jelöljük  $x_{ijk}$ -val ( $i=1,2,\dots,n$ ;  $j=1,2,\dots,m$ ;  $k=1,2,\dots,m_{ij}$ ).

Képezzük a következő átlagokat: a táblázat  $i$ -edik sora  $j$ -edik oszlopában lévő elemek átlaga:

$$\bar{a}_{ij} = \sum_{k=1}^{m_{ij}} x_{ijk} / m_{ij},$$

az  $i$ -edik sorban, illetve a  $j$ -edik oszlopban lévő elemek átlaga:

$$\bar{\bar{a}}_i = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{m_{ij}} x_{ijk} / N_i$$

$$\bar{\bar{a}}_j = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{m_{ij}} x_{ijk} / N_j,$$

valamennyi elem átlaga:

$$\bar{\bar{\bar{a}}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{m_{ij}} x_{ijk} / N.$$

A program kiszámítja a következő összegeket:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^n N_i (\bar{\bar{a}}_i - \bar{\bar{\bar{a}}})^2$$

$$Q_2 = \sum_{j=1}^m M_j (\bar{\bar{a}}_j - \bar{\bar{\bar{a}}})^2$$

$$Q_{12} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m m_{ij} (\bar{a}_{ij} - \bar{\bar{a}}_i - \bar{\bar{a}}_j + \bar{\bar{\bar{a}}})^2$$

$$Q_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{m_{ij}} (x_{ijk} - \bar{a}_{ij})^2$$

$$Q_r^* = Q_{12} + Q_r,$$

majd a következő, szabadsági foknak nevezett mennyiségeket:

$$f_1 = n-1$$

$$f_2 = m-1$$

$$f_{12} = (n-1)(m-1)$$

$$f_r = N-nm$$

$$f_r^* = N-n-m+1,$$

végül a következő hányadosokat:

$$F_1 = \frac{\frac{Q_1}{f_1}}{\frac{Q_r}{f_r}}, \quad F_2 = \frac{\frac{Q_2}{f_2}}{\frac{Q_r}{f_r}}, \quad F_{12} = \frac{\frac{Q_{12}}{f_{12}}}{\frac{Q_r}{f_r}},$$

$$F_1^* = \frac{\frac{Q_1}{f_1}}{\frac{Q_r}{f_r^*}}, \quad F_2^* = \frac{\frac{Q_2}{f_2}}{\frac{Q_r}{f_r^*}}$$

Ezeket az F-értékeket kell az un. F-próba előirt, pl. 95 %-os valószínűséghez és a kiszámításukhoz szükséges f szabadsági fokok számához tartozó kritikus értékekkel összehasonlítani. Először  $F_{12}$ -t hasonlítjuk össze a táblázatos  $F^*[(n-1)(m-1), N-nm]$  értékkel. Ha  $F_{12} > F^*$ , akkor a két feltételezett tényező között kölcsönhatás van és ekkor a különböző adatrendszerek középértéke is lényegesen, "szignifikánsan" különbözik egymástól.

Ha  $F_{12}^x < F^x$ , akkor a két feltételezett tényező hatása egymást nem befolyásolja. Ekkor vizsgálhatjuk azt, hogy a feltételezett tényezőknek külön-külön van-e hatása, másszóval: a táblázat egyes soraiban, illetve oszlopaiban található adatrendszer középértéke azonosnak tekinthető-e vagy sem. Amennyiben  $F_1^x > F^x[n-1, N-n-m+1]$ , illetve  $F_2^x > F^x[m-1, N-n-m+1]$ , akkor lényeges, "szignifikáns" különbség van a táblázat egyes sorai-  
ban, illetve oszlopaiban található adatrendszerek középértéke között, az egyes sorokban, illetve oszlopokban található adatrendszerek középértékei közötti eltérést nem tulajdoníthatjuk a véletlennek.

#### A "szign" ALGOL eljárás

Az eljárás feje:

```
procedure szign (r,c,Nr, Ne, M, x, Q, QQ, xr, xc, xrc, xm,F,f);
```

```
value r, c;
```

```
integer r, c;
```

```
real xm;
```

```
integer array f, m, Nr, Nc;
```

```
array Q, QQ, F, x, xr, xc, xrc;
```

A formális paraméterek jelentése:

integer r: a táblázat sorainak száma

integer c: a táblázat oszlopainak száma

real xm: az adatok középértéke. Az eljárás számítja ki.

integer array f[1:5]: a szabadsági fokok az  $f_1, f_2, f_{12}, f_r, f_r^x$  sorrendben. Értéküket az eljárás számítja.

integer array M[1:r,1:c]: az adatok száma. A táblázat i-edik sorában, a j-edik helyen M[i,j] számú adatunk van.

integer array Nr[1:r]: A táblázat egyes soraiban található adatok száma. Elemeit az eljárás számítja ki.

integer array Nc[1:c]: A táblázat egyes oszlopaiban található adatok száma. Elemeit az eljárás számítja ki.



- array Q[1:5]: Középértékektől való eltérések négyzetösszege. Elemei sorban:  $Q_1, Q_2, Q_{12}, Q_r, Q_r^x$ . Értéküket az eljárás határozza meg.
- array QQ[1:r, 1:c]:  $Q[i, j]$  jelenti a táblázat  $i$ -edik sorában a  $j$ -edik oszlopban lévő elemek középértéküktől való eltérései négyzetösszegét. Ezeket az eljárás számítja ki.
- array F[1:5]: A tapasztalati  $F$ -értékek. Elemei sorban:  $F_1, F_2, F_{12}, F_1^x, F_2^x$ . Elemeit az eljárás számítja ki.
- array x[1:r, 1:c, 1:t]: az adatok,  $t$  jelenti az  $M$  tömb maximális értékű elemét.
- array xr[1:r]: a táblázat egyes soraiban található elemek átlaga. Ezeket az eljárás számítja ki.
- array xc[1:c]: a táblázat egyes oszlopaiban található elemek átlaga. Ezeket az eljárás számítja ki.
- array xrc[1:r, 1:c]:  $xrc[i, j]$  jelenti a táblázat  $i$ -edik sorában, a  $j$ -edik oszlopban lévő elemek átlagát.

Az eljárás megfelelő szöveg kíséretében kiírja azoknak a formális paramétereknek, illetve tömbök esetében azoknak az elemeknek az értékét, amelyek az értékeléshez szükségesek, illetve amelyeknek az adott feladatnál értelme van.

Az eljárás protokollja:

```
procedure szign(r,c,Nr,Nc,M,x,Q,QQ,xr,xc,xrc,xm,F,f);
value r,c;
integer r,c;
real xm;
integer array f,M,Nr,Nc;
array Q,QQ,F,x,xr,xc,xrc;

begin
  integer i,j,k,n,t;
  real s,s1;
  boolean B;
  boolean array B0[1:5];
  switch L0:=L,L,LA,LC,LC,LC;
  for t:=1 step 1 until 5 do
    B0[t]:=false;
    for i:=1 step 1 until r do
      begin
        n:=0;
        for j:=1 step 1 until c do
          n:=n+M[t,i];
          Nr[t]:=n;
        end;
        for j:=1 step 1 until c do
          begin
            n:=0;
            for t:=1 step 1 until r do
              n:=n+M[t,i];
              Nc[i]:=n;
            end;
            n:=0;
            for t:=1 step 1 until r do
              n:=n+Nr[t];
            f[4]:=n-rxc;
            B:=f[4]=0;
            xm:=0;
            for t:=1 step 1 until r do
              for i:=1 step 1 until c do
                for j:=1 step 1 until M[t,i] do
                  xm:=xm+x[t,i,j];
                end;
              end;
            xm:=xm/n;
            if B then
              begin
                Q[4]:=0;
                go to L4;
              end;
            for t:=1 step 1 until r do
              for i:=1 step 1 until c do
                begin
                  s:=0;
                  for j:=1 step 1 until M[t,i] do
                    s:=s+x[t,i,j];
                    s:=s/M[t,i];
                    xrc[t,i]:=s;
                  end;
                end;
              end;
            s:=0;
            for t:=1 step 1 until r do
              for i:=1 step 1 until c do
                begin
                  s1:=0;
                  for j:=1 step 1 until M[t,i] do
                    s1:=s1+(x[t,i,j]-xrc[t,i])*2;
                    QQ[t,i]:=s1;
                  end;
                  s:=s+s1;
                end;
              end;
            end;
```

```
Q[4]:=s;
BQ[4]:=Q[4]<_n-100;
L4:
if r=1 then
begin
  if c=1 then
  begin
    k:=0;
    go to L1
  end;
  k:=1;
  go to L2
end;
k:=if c=1 then 2 else 3;
f[1]:=r-1;
for t:=1 step 1 until r do
begin
  s:=0;
  for i:=1 step 1 until c do
  for j:=1 step 1 until M[t,i] do
  s:=s+x[t,i,j];
  s:=s/Nr[t];
  xr[t]:=s
end;
s:=0;
for t:=1 step 1 until r do
s:=s+Nr[t]*(xr[t]-xm)+2;
Q[1]:=s;
BQ[1]:=Q[1]<_n-100;
if k<2 then
begin
  F[1]:=Q[1]*f[4]/Q[4]/f[1];
  go to L1
end;
L2:
f[2]:=c-1;
for i:=1 step 1 until c do
begin
  s:=0;
  for t:=1 step 1 until r do
  for j:=1 step 1 until M[t,i] do
  s:=s+x[t,i,j];
  s:=s/Mc[i];
  xc[i]:=s
end;
s:=0;
for i:=1 step 1 until c do
s:=s+Mc[i]*(xc[i]-xm)+2;
Q[2]:=s;
BQ[2]:=Q[2]<_n-100;
if k<2 then
begin
  F[2]:=Q[2]*f[4]/Q[4]/f[2];
  go to L1
end;
L3:
s:=0;
for t:=1 step 1 until r do
for i:=1 step 1 until c do
s:=s+M[t,i]*(xrc[t,i]-xr[t]-xc[i]+xm)+2;
Q[3]:=s;
f[3]:=f[1]*f[2];
f[5]:=f[3]+f[4];
Q[5]:=Q[3]+Q[4];
BQ[3]:=Q[3]<_n-100;
```

```
BO[5]:=Q[5]<,-100;
if -,B ^ -,BO[4] then
begin
  if k#1 then F[1]:=Q[1]*f[4]/Q[4]/f[1];
  if k#2 then F[2]:=Q[2]*f[4]/Q[4]/f[2];
  F[3]:=Q[3]*f[4]/Q[4]/f[3]
end;
if -,BO[5] then
begin
  F[4]:=Q[1]*f[5]/Q[5]/f[1];
  F[5]:=Q[2]*f[5]/Q[5]/f[2]
end;
if BO[4] then
for i:=1,2,3 do
F[i]:=if BO[i] then 0 else w100;
if BO[5] then
for i:=1,2 do
F[i+3]:= if BO[i] then 0 else w100;
L1:
if B then k:=if k=0 then 0 else k+3;
if k=0 v k>3 then
begin
  CR(2);
  printtext(⟨középérték... =?⟩);
  write(form1,xm)
end;
if k=0 then go to LC;
go to L[k];
LA:
CR(1);
writesp(3);
printtext(⟨interakcióval?⟩);
L:
for i:=1 step 1 until if k>2 then 3 else 1 do
begin
  integer ii;
  ii:=if k>2 then 1 else 3-k;
  CR(1);
  writesp(3);
  writetext(⟨F?⟩);
  if k<3 then writesp(2) else
  begin
    writechar(case i of(1,2,1));
    writechar(case i of(0,0,2));
  end;
  writetext(⟨=?⟩);
  write(⟨ddd.dd?⟩,F[ii]);
  writesp(21);
  writetext(⟨F(⟨?⟩)⟩);
  write(form,f[ii]);
  writechar(27);
  write(form,f[4]);
  writetext(⟨?⟩=?⟩)
end;
if k<3 then goto LC;
LB:
CR(1);
writesp(3);
printtext(⟨interakció nélkül?⟩);
for i:=1,2 do
begin
  CR(1);
  writesp(3);
  writetext(⟨F?⟩);
  writechar(i);
```

```
writetext({< =*});  
write({ddd.dd},FC[+3]);  
writesp(21);  
writetext({<F(*});  
write(form,f[1]);  
writechar(27);  
write(form,f[5]);  
writetext({<=*})  
end;  
LC:  
end  
sign:
```



Észlelési adatok megközelítése linearizálással

15.1 Transzformációk észlelési adatok megközelítéséhez egyszerűbb esetekben:

Transzformációk		Az x és y változók között fennálló összefüggés
X=F(x)	Y=G(x,y)	
x	y	$y = a + bx$
x	$\ln y$	$y = ae^{bx}$
$\ln x$	$\ln y$	$y = ax^b$
$x^p$	y	$y = a + bx^p$
x	$y^p$	$y = +\sqrt[p]{a+bx}$
x	$\frac{x}{y}$	$y = \frac{x}{a + bx}$

Megjegyzés: az a és b állandók értékét a megközelítő eljárás során kapjuk meg, p értéke tetszőlegesen választott, zérustól különböző racionális szám. Első próbálkozásra célszerű  $p = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{3}$  - t választani.

15.2 Transzformációk észlelési adatok megközelítéséhez bonyolultabb esetekben:

X=F(x) = x	Y=G(x,y)	Az x és y változók között fennálló összefüggés
$\frac{y - \bar{y}}{x - \bar{x}}$		$y = a+bx+cx^2$
$\frac{x - \bar{x}}{y - \bar{y}}$		$y = \frac{x}{a + bx} + c$

$$\frac{\bar{y} - y}{y\bar{y}(x-\bar{x})} \quad y = \frac{1}{ax^2+bx+c}$$

$$\frac{yx^2 - \bar{y}\bar{x}^2}{x - \bar{x}} \quad y = \frac{ax^2+bx+c}{x^2}$$

$$\frac{x\bar{y} - \bar{x}y}{y(x-\bar{x})} \quad y = \frac{x}{ax^2+bx+c}$$

$$\frac{y^2 - \bar{y}^2}{x - \bar{x}} \quad y = + \sqrt{ax^2+bx+c}$$

$$\frac{y^2 - \bar{y}^2}{y\bar{y}^2(x-\bar{x})} \quad y = + \frac{1}{\sqrt{ax^2+bx+c}}$$

Megjegyzés:  $\bar{x}$  és  $\bar{y}$  az észlelési adatok sorának közepén lévő értékpár interpolációval korrigált értéke.

Az  $x$  és  $y$  változók szerepének felcserélésével újabb összefüggések kipróbálására nyílik mód.

A számításokat ALGOL 4 nyelven, Gier számítógépre programoztam.

### 15.3 A program felépítése

Az adatok beolvasása

A független és függő változókat az  $xx$  és  $yy$   $n$ -dimenzióju tömbökbe olvassuk be. Mivel a program a számítás közben a függő és független változók közül a középső indexű változókat kitüntetett elemként használja, így ezen változókat - melynek indexét  $in$ -el jelöltük, ahol  $in=(n+1):2$  - az  $xt$  ill.  $yt$  változókbán helyezzük el.



A független ill. függő változók közül elhagyva az  $x_t$  ill.  $y_t$  változókat,  $n-1$  elemből álló tömböket kapunk. Ezeket a tömböket egy-egy  $n-1$  dimenzióju (jelöljük  $n-1=n_1$ )  $x$  ill.  $y$  nevű tömbökbe olvassuk be. Az észleléseknek egyenlő közüeknek kell lenniük.

A számítás

Az adatok ilyen átrendezésére azért van szükség, mert a számítás során gyakran szükséges a középső elem, mint ki-tüntetett elem, így ezt az elemet már nem vehettük a többivel egyenértékűnek.

Az adatok esetleges nagymértékű véletlenszerű ingadozásai miatt  $y_t$  értékét az alábbi interpolációs képlet alapján számított értékkel helyettesítjük. A képletből láthatóan  $n$  értékének hatnál nagyobbak kell lennie.

$$y_t = \frac{1}{2!} [-2y_{in-3} + 3y_{in-2} + 6y_{in-1} + 7y_t + 6y_{in} + 3y_{in+1} - 2y_{in+2}]$$

Ortogonalis polinomok

A program először ortogonalis polinommal közelíti meg az észlelési adatokat. A polinom fokszámát addig növeljük, amíg a szórás

$$10^{-3} \quad yy_i / n\text{-nél kisebb lesz.}$$

Egyéb függvények

A program ezután a változók kapcsolatának kérdését a lineáris esetről tárgyalta szerint vizsgálja meg. Először kiszámítja az  $Y=G(x,y)$  függvényeket, majd minden szóba-jövő függvényhez a korrelációs együtthatókat az alábbi képlettel számoljuk ki.

$$r_{xY} = \frac{n1 \sum_{i=1}^{n1} x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n1 \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n1 \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

A kapott korrelációs együtthatók közül kiválasztjuk a legnagyobb abszolút értékűt (azt, amelyikre az  $1 - |r_{xY}|$  különbség a legkisebb) és feltesszük, hogy ehhez a korrelációs együtthatóhoz tartozó függvénnyel közelíthetjük meg az észlelési adatainkat a legjobban. Ezután kiszámítjuk a kiválasztott összefüggésben szereplő konstansokat. Majd az így kapott függvénybe behelyettesítjük az  $x$  adatokat, és kiszámítjuk a szórást.

A program protokollja:

```
begin
  integer i, j, k, l, n, m, in, n2, ism, t, p, f;
  real xt, yt, den, xt2, yt2, s1, a, b, c, A, B, C, D, del, alfa, beta,
  c1, olda, R, XPROD, YPROD, SQ, SQSUM, OLDSQSUM, sz, yat1;
  boolean form, form1, xpoz, ypoz, yexp;
  boolean array text[1:20];
  integer procedure ip;
  ip:=n:=n+1;
  real procedure Inter(xt, x, y);
  real xt;
  array x, y;
  begin
    real x01n, x02n, x03n, x12n, x13n, x23n, x23p, x01p,
    x12, x13, x23, x01, x02, x03;
    x01n:=x[0]-x[1];
    x02n:=x[0]-x[2];
    x03n:=x[0]-x[3];
    x12n:=x[1]-x[2];
    x13n:=x[1]-x[3];
    x23n:=x[2]-x[3];
    x23p:=x[2]+x[3];
    x01p:=x[0]+x[1];
    x12:=x[1]*x[2];
    x13:=x[1]*x[3];
    x23:=x[2]*x[3];
    x02:=x[0]*x[2];
    x03:=x[0]*x[3];
    x01:=x[0]*x[1];
    Inter:=(xt+3-(x[1]+x23p)*xt+2+(x12+x13+x23)*xt-x[1]
    *x23)*y[0]/(x01n*x02n*x03n)+
    (xt+3-(x[0]+x23p)*xt+2+(x02+x03+x23)*xt-x[0]*x23)*
    y[1]/(-x01n*x12n*x13n)+
    (xt+3-(x01p+x[3])*xt+2+(x01+x03+x13)*xt-x01*x[3])*
    y[2]/(x02n*x12n*x23n)+
    (xt+3-(x01p+x[2])*xt+2+(x01+x02+x12)*xt-x01*x[2])
    *y[3]/(-x03n*x13n*x23n);
  end Inter;
  select (24);
  writechar (58);
  writetext(†<
43 program
>);
  form:=† ip. dddd- dd†;
  form1:=† -p. dddd- dd†;
  t:=read integer;
  for ism:=1 step 1 until t do
  begin
    select (24);
    n:=char:=0;
    if read string(text, 3 1 2 6 3 3 2 0 3 1 2 7 3 3 2 0, m)#0 then
    begin
      select (16);
      writetext(†<
szoveg olvasasi hiba
>);
      goto E;
    end;
    n:=0;
    writecr;
    writetext(string text[ip]);
    char:=0;
    n:=read integer;
    m:=read integer;
```

```
n:=12;
select (0);
begin
  integer array a[1:p];
  array x,y[0:3],xx,xs,yy,x1,y1,yc,yk,yca|c,error,orpol,oldorpol[1:n],
  cora[-1:n],r,sx,sv,sxy,sx2,sv2[1:p],coef,oldcora[0:n];
  in:=n/2-1;
  for i:=1 step 1 until n do
    r[i]:=0;
  for i:=1 step 1 until n do
    xx[i]:=xs[i]:=read real;
  for j:=1 step 1 until n do
    begin
      for i:=1 step 1 until n do
        yy[i]:=read real;
      for i:=1 step 1 until n do
        begin
          error[i]:=yy[i];
          orpol[i]:=0;
          oldorpol[i]:=1;
        end;
      alfa:=olda:=cora[-1]:=0;
      beta:=OLDSQSUM:=1;
      k:=0;
L1:
      XPROD:=YPROD:=SQSUM:=del:=0;
      for i:=1 step 1 until n do
        begin
          error[i]:=error[i]-olda*orpol[i];
          R:=oldorpol[i]*beta;
          oldorpol[i]:=orpol[i];
          R:=orpol[i]:=R+orpol[i]*(xx[i]+alfa);
          SQ:=R*orpol[i];
          SQSUM:=SQSUM+SQ;
          YPROD:=YPROD+R*error[i];
          XPROD:=XPROD+SQ*xx[i];
        end;
      coef[k]:=olda:=YPROD/SQSUM;
      if kb on then
        begin
          writecr;
          write(†d†,k);
          write(form,coef[k]);
        end;
      if k=0 then vat:=coef[0];
      oldcora[k]:=0;
      cora[k]:=1;
      if k>0 then
        for i:=k-1 step -1 until 0 do
          begin
            R:=beta*oldcora[i];
            oldcora[i]:=cora[i];
            cora[i]:=alfa*oldcora[i]+R+cora[i-1];
            coef[i]:=coef[i]+oldaxcora[i];
            if kb on then
              begin
                writecr;
                write(†d†,i);
                write(form,coef[i]);
              end;
          end;
      beta:=-SQSUM/OLDSQSUM;
      OLDSQSUM:=SQSUM;
      alfa:=-XPROD/SQSUM;
      if k≥1 then
```

```
begin
  for i:=1 step 1 until n do
    begin
      ycalc[i]:=coef[0];
      for l:=1 step 1 until k do
        ycalc[i]:=ycalc[i]+coef[l]*xx[i]+l;
      yk[i]:=ycalc[i]-yy[i];
      del:=del+yk[i]+2;
    end;
  sz:=sqrt(del/n);
  if kbon then
    write(form,sz);
  if sz/yat<=-3 then goto L2;
end;
k:=k+1;
goto L1;
L2:
  writectr;
  writectr;
  write('d', k);
  writetext('d fokú polinommal közelítve');
>);
  writetext('X
  Y
  számított      különbség');
>);
  for i:=1 step 1 until n do
    begin
      writectr;
      write(form1,xx[i],yy[i],ycalc[i],yk[i]);
    end;
  writectr;
  writetext('v');
  for i:=k step -1 until 1 do
    begin
      write(form,coef[i]);
      writetext('x');
      write('d', i);
    end;
  write(form,coef[0]);
  writetext('szoros');
  write(form,sz);
  writectr;
  for i:=0 step 1 until 3 do
    begin
      x[i]:=xx[in+i];
      y[i]:=yy[in+i];
    end;
  xt:=(x[0]+x[3])/2;
  yt:=inter(xt,x,y);
  c:=(yt+2-y[0]*y[3])/(2*yt-y[0]-y[3]);
  for i:=1 step 1 until n do
    yi[i]:=yy[i]-c;
  if yi[1]>0 then vpoz:= true;
  if yi[1]=0 then goto kilrasi;
  if yi[1]<0 then vpoz:= false;
  if vpoz then
    begin
      for i:=1 step 1 until n do
        if yi[i]>0 then
          yi[i]:=ln(yi[i]);
        else goto kilrasi;
    end else
```

```

begin
  for i:=1 step 1 until n do
    if y1[i]<0 then
      y1[i]:=ln(-y1[i])
    else goto kiiras 1;
  end;
  vexp:=true;
  goto L3;
kiiras1:
  p:=p-1;
  writetext(†<
exponencialis függvényvel nem közelítheto †);
  vexp:=false;
L3:
  yt2:=(y[0]+y[3])/2;
  xt2:=inter(yt2,y,x);
  c1:=(xt2+2-x[0]*x[3])/(2*xt2-x[0]-x[3]);
  for i:=1 step 1 until n do
    x1[i]:=xx[i]-c1;
    if x1[i]>0 then xpoz:=true;
    if x1[i]=0 then goto kiiras 2;
    if x1[i]<0 then xpoz:=false;
    if xpoz then
      begin
        for i:=1 step 1 until n do
          if x1[i]>0 then
            x1[i]:=ln(x1[i])
          else goto kiiras2;
        end else
          begin
            for i:=1 step 1 until n do
              if x1[i]<0 then
                x1[i]:=ln(-x1[i])
              else goto kiiras 2;
            end;
          goto L4;
        kiiras2:
          p:=p-1;
          writetext (†<
logaritmus függvényvel nem közelítheto †);
L4:
    for k:=1 step 1 until p do
      begin
        sx[k]:=sy[k]:=sxy[k]:=sx2[k]:=sy2[k]:=0;
        for i:=1 step 1 until n do
          begin
            . yc[i]:= case k of
              (yy[i],
              (xx[i]-xt)/(yy[i]-yt),
              (yy[i]-yt)/(xx[i]-xt),
              (yt-yy[i])/(yy[i]*yt)/(xx[i]-xt),
              xx[i]/yy[i],
              (xx[i]*yt-yy[i]*xt)/yy[i]/(xx[i]-xt),
              (yy[i]*xx[i]+2-yt*xt+2)/(xx[i]-xt),
              yy[i]+2,
              (yy[i]+2-yt+2)/(xx[i]-xt),
              (yt+2-yy[i]+2)/(yy[i]+2*yt+2)/(xx[i]-xt),
              v1[i],
              vy[i]);
            if -, vexp^k>10 then yc[i]:=vy[i];
            if (k=11^-, vexp)^(k=12^vexp) then xs[i]:=x1[i];
            sx[k]:=sx[k]+xs[i];
            sy[k]:=sy[k]+yc[i];
            sxy[k]:=sxy[k]+xs[i]*yc[i];
            sx2[k]:=sx2[k]+xs[i]+2;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;

```

```
    sy2[k]:=sy2[k]+yc[i]*2;
  end;
  r[k]:=abs(nx*sxy[k]-sx[k]*sy[k])/sqrt((nx*sx2[k]-sx[k]*2)*
  (nx*sy2[k]-sy[k]*2));
  s[k]:=k;
end k;
comment korrelacios egyutthatokat nagysag szerint rendezi;
for j:=1 step 1 until p-1 do
for i:=j+1 step 1 until p do
if r[j]<r[i] then
begin
  s1:=r[j];
  r[j]:=r[i];
  r[i]:=s1;
  n2:=s[j];
  s[j]:=s[i];
  s[i]:=n2;
end;
writecr;
for i:=1 step 1 until p do
begin
  writecr;
  write(*ddd*,s[i]);
  writesp(3);
  write(form,r[i]);
end;
n2:=s[1];
den:=nx*sx2[n2]-sx[n2]*2;
a:=(nx*sxy[n2]-sx[n2]*sy[n2])/den;
b:=(sx2[n2]*sy[n2]-sx[n2]*sxy[n2])/den;
writecr;
writetext(*<
= *);
case n2 of
begin
  begin
    A:=a;
    B:=b;
    write(form,A);
    writetext(*< x*);
    write(form,B);
  end;
  begin
    A:=1+a*yt;
    B:=b*yt-x;
    C:=a;
    D:=b;
    writetext(*<(*);
    write(form,A);
    writetext(*< x*);
    write(form,B);
    writetext(*<)/(*);
    write(form,C);
    writetext(*< x*);
    write(form,D);
    writetext(*<*)*);
  end;
begin
  A:=a;
  B:=b-a*x;
  C:=yt-b*x;
  write(form,A);
  writetext(*< x*2*);
  write(form,B);
  writetext(*< x*);
```

```
write(form,C);
end;
begin
  A:=a;
  B:=b-axxt;
  C:=1/yt-uxxt;
  writetext(⟨ 1/(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x↑2⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨ x⟨);
  write(form,C);
  writetext(⟨)⟨);
end;
begin
  A:=a;
  B:=b;
  writetext(⟨ x/(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨)⟨);
end;
begin
  A:=a/yt;
  B:=(b-axxt)/yt;
  C:=(1-b)xxt/yt;
  writetext(⟨ x/(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x↑2⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨ x⟨);
  write(form,C);
  writetext(⟨)⟨);
end;
begin
  A:=a;
  B:=b-axxt;
  C:=ytxxt↑2-bxxt;
  writetext(⟨(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x↑2⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨ x⟨);
  write(form,C);
  writetext(⟨)/x↑2⟨);
end;
begin
  A:=a;
  B:=b;
  writetext(⟨(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨)↑(1/2)⟨);
end;
begin
  A:=a;
  B:=b-axxt;
  C:=yt↑2-bxxt;
  writetext(⟨(⟨);
  write(form,A);
  writetext(⟨ x↑2⟨);
  write(form,B);
  writetext(⟨ x⟨);
```



```
write(form,C);
writetext(†<†(1/2)†);
end;
begin
A:=a;
B:=b-axxt;
C:=1/yt†2-bxxt;
writetext(†< 1/(†);
write(form,A);
writetext(†< x†2†);
write(form,B);
writetext(†< x†);
write(form,C);
writetext(†<†(1/2)†);
end;
begin
if -, yexp then goto L5;
A:=exp(b);
if -, ypoz then A:=-A;
B:=a;
C:=c;
write(form, A);
writetext(†<e†(†);
write(form, B);
writetext(†< x†);
write(form,C);
end;
L5:
begin
A:=a;
B:=b;
C:=-c1;
write(form, A);
writetext(†<ln(x†);
write(form,C);
writetext(†<†);
write(form, B);
end;
end;
writscr:
writetext(†<
X Y Szamított Kulonbseg
>);
del:=0;
if p=11<-, yexp then n2:=12;
for i:=1 step 1 until n do
begin
ycalc[i]:= case n2 of
(A*xx[i]+B,
(A*xx[i]+B)/(C*xx[i]+D),
A*xx[i]†2+B*xx[i]+C,
1/(A*xx[i]†2+B*xx[i]+C),
xx[i]/(A*xx[i]+B),
xx[i]/(A*xx[i]†2+B*xx[i]+C),
(A*xx[i]†2+B*xx[i]+C)/xx[i]†2,
sqrt(A*xx[i]+B),
sqrt(A*xx[i]†2+B*xx[i]+C),
1/sqrt(A*xx[i]†2+A*xx[i]+C),
A*exp(B*xx[i]+C),
A*ln(xx[i]-C)+B);
yk[i]:=ycalc[i]-yy[i];
del:=del+yk[i]†2;
end;
f:= case n2 of
(2,4,3,3,2,3,3,2,3,3,3,3);
```

```
for i:=1 step 1 until n do
begin
  writecr;
  write(form1,xx[i],yy[i],ycaic[i],yk[i]);
  and;
  writecr;
  writetext(*<
szoras=);
  write(form,sqrt(del/(n-f)));
  and J;
  and;
  E;
  writechar(71);
  and lsm;
end
;
```

### Adatszalatag készítés

Az adatokat az alábbi elrendezésben adjuk meg.

t,

[cim]

n,m,

$x_1, x_2, \dots, x_n,$

$y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1n}$

$\vdots$

$y_{m1}, y_{m2}, \dots, y_{mn},$

ahol

t az adatcsoportok száma,

n a független és függő változók száma

m egy független változóhoz tartozó függő változók száma

x a független változó

y a függő változó

} észlelt értékei

Az eredménykiírás formája

Először a "43. program" szöveg íródik ki.

Majd az adatszalatagon a szögletes zárójelben levő cim.

Ezután arra utaló szöveg található, hogy hányadfoku polinommal közelíti a program az észlelési adatokat.

Ezután

"X Y számított különbség" szöveg következik. Alatta az első oszlopban a független változó, a másodikban a függő változó értékei, a harmadikban a polinommal kiszámított Y értékek, a negyedikben a két utolsó oszlopban levő számok különbsége.

Ezután találjuk annak a polinomnak a képletét, amellyel a program a feladatot megoldotta.

$$P1: y = a_n x^n + \dots + a_1 x + a_0$$

ahol  $a_i$  ( $i=0,1,\dots,n$ ) konkrét számok.

Ezután a "szórás=" szöveg után kirija a szórást.

Ezután két szám oszlop következik.

A másodikban az egyes függvénytípusokhoz tartozó korrelációs együtthatók vannak (nagyságszerint rendezve), míg az első oszlopban levő szám a függvénytípusra utal.

Ezután a program az első helyen álló függvénytípussal kezelíti az adatokat és ennek a függvénynek a konkrét alakját felírja. Majd ebbé a képletbe behelyettesíti a független változó értékeit. Az "X Y Számított Különbség" szöveg alatt levő számoszlopok elrendezése hasonló a polinom esetéhez.

Végül a "szoras=" szöveg után kiirja a szórást.

### Hibajelek

Ha a cím beolvasásánál valamilyen hiba van, akkor a program az írógépen a

"szöveg olvasasi hiba"

közleményt írja ki, majd az utolsó end-re ugorva megáll.

### Jelölések

#### integer

$i, j, k, l, \text{ism}$

$n$

$m$

$\text{in}$

$\text{nl}, \text{n2}$

$t$

futóindexek

független változók száma

függő változók száma

a változók középső indexe

segéd-változók

az adatrendszernek száma

p	az előre megadott függvények száma
f	szabadsági fok a szórás kiszámításához
<u>real:</u>	
xt	a független változók közül a középső
yt	a függő változók közül a középső
den, sl, a, b,	} a linearizáláshoz szükséges segéd-változók
A, B, C, D, del, sz	
alfa, beta, olda, R,	} ortogonális polinommal való közelítéshez
XPROD, YPROD, SQ,	
SQSUM, OLDSQSUM, yat1	} szükséges változók
<u>boolean:</u>	
form, form1	kiirási formátumok
<u>boolean array:</u>	
text	a címet tároljuk benne
<u>integer array:</u>	
s	segéd-tömb
<u>array:</u>	
x, xx	a független változók vektora
y, yy, yl	a függő változók vektora
yc	az $Y=G(y)$ függvény vektora
ycalc	számított y értékek
yk	ycalc és y különbsége
r	a korrelációs együtthatók
sx, sy, sxy, sx2, sy2	segéd-tömbök a linearizáláshoz
error, orpol, oldorpol	} segédtömbök a polinom meghatározásához
coef, oldcora	

#### 15.4 Különleges átalakítást igénylő függvénytípusok

Lineáris regresszióra vezethetjük vissza még az

$$1/ y = ax^n e^{-bx^2}$$

$$2/ y = ae^{bx} + c$$

$$3/ y = ae^{bx+cx^2} + d$$

$$4/ y = a+bx+ce^{dx}$$

$$5/ y = ae^{bx} + ce^{dx}$$

függvényekkel való megközelítést is. Az egyes függvénytípusokkal való megközelítés részletei:

$$1/ F(x) = ax^n e^{-bx^2}$$

$$\ln F(x) = \ln a + n \ln x - bx^2$$

ebből,  $\ln a$ ,  $n$ ,  $b$  lineáris regresszióval meghatározható.

Az alábbiakban kikötjük, hogy a független változó közei egyenlők. Ha ez nem áll fenn, akkor ki kell számítani az észlelt értékeknek három, ill. öt egyenlőközű abszcisszához tartozó interpolált értékét.

Mivel az ismertető módszerekben feltételezzük, hogy három ill. öt egyenlőközű alappontban a függvényérték megbízható, ezeket a szomszédos pontok alapján célszerű minden esetben korrigálni. Ezért legalább 9 ill. 11 észlelési adatunknak kell lenni ahhoz, hogy a fenti exponenciális függvényekkel való közelítést megkíséröljük.

2/ Az

$$y = ae^{bx} + c \quad /15.1/$$

függvény esetében jelöljük a független változó  $x_0-h$ ,  $x_0$ ,  $x_0+h$  értékeihez tartozó észlelési adatokat  $y_{-1}$ ,  $y_0$ ,  $y_1$ -gyel. Feltevés szerint

$$y_{-1} = ae^{b(x_0-h)} + c \quad /15.2/$$

$$y_0 = ae^{bx_0} + c \quad /15.3/$$

$$y_1 = ae^{b(x_0+h)} + c \quad /15.4/$$

Szorozzuk meg /15.2/ egyenletet /15.4/-gyel, emeljük négyzetre /15.3/-at.

$$(y_{-1}-c)(y_1-c) = a^2 \cdot e^{2bx_0}$$

$$(y_0-c)^2 = a^2 \cdot e^{2bx_0}$$

Ebből

$$(y_{-1}-c)(y_1-c) = (y_0-c)^2$$

és így

$$c = \frac{y_0^2 - y_{-1}y_1}{2y_0 - y_1 - y_{-1}}$$

Ha  $c$ -t ismerjük, /15.1/ egyenletet

$$\ln(y-c) = \ln a + bx$$

alakban írva lineáris regresszióval meghatározhatjuk  $\ln a$ -t és  $b$ -t.

3/ Az

$$y = ae^{bx+cx^2} + d \quad /15.5/$$

függvény esetében jelöljük a független változó  $x_0-2h$ ,  $x_0-h$ ,  $x_0$ ,  $x_0+h$  és  $x_0+2h$  értékeihez tartozó észlelési adatokat  $y_{-2}$ ,  $y_{-1}$ ,  $y_0$ ,  $y_1$ ,  $y_2$ -vel. Feltételezés szerint

$$y_1 = ae^{b(x_0+h)+c(x_0+h)^2} + d \quad /15.6/$$

$$y_2 = ae^{b(x_0+2h)+c(x_0+2h)^2} + d \quad /15.7/$$

$$y_3 = ae^{b(x_0-h)+c(x_0-h)^2} + d \quad /15.8/$$

$$y_4 = ae^{b(x_0-2h)+c(x_0-2h)^2} + d \quad /15.9/$$

Ha  $d$ -t a baloldalra visszük át, /15.6/-ot /15.8/-cal, /15.7/-et /15.9/-cel osztjuk, ezt kapjuk:

$$\frac{y_1 - d}{y_{-1} - d} = e^{2bh+4chx_0} \quad /15.10/$$

$$\frac{y_2 - d}{y_{-2} - d} = e^{4bh+8chx_0} \quad /15.11/$$

/15.10/-et négyzetre emelve és /15.11/-gyel összevetve

$$\left( \frac{y_1 - d}{y_{-1} - d} \right)^2 = \frac{y_2 - d}{y_{-2} - d}$$

Ebből  $d$ -re a következő másodfoku egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} & [y_2 - y_{-2} - 2(y_1 - y_{-1})]d^2 + [y_1^2 - y_{-1}^2 + 2(y_1 y_{-2} - y_{-1} y_2)]d + \\ & + y_2 y_{-1}^2 - y_1^2 y_{-2} = 0 \quad /15.12/ \end{aligned}$$



Jelöljük  $D_{ij}$ -vel a

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ y_1 & y_{-1} \\ y_1^2 & y_{-1}^2 \\ y_2 & y_{-2} \end{pmatrix}$$

mátrix  $i$ -edik és  $j$ -edik sorából képzett másodrendű determinánst. /15.12/ egyenlet így:

$$(-D_{14} + 2D_{12})d^2 + (-D_{13} + 2D_{24})d - D_{34} = 0,$$

ebből  $d$ -t meghatározhatjuk. Ha  $d$  ismert /15.5/ egyenletünket átrendezve és mindkét oldal logaritmusát véve:

$$\ln(y-d) = \ln a + bx + cx^2$$

adódik. Erre alkalmazzuk a másodfoku függvénnyel való megközelítés már ismerttetett módszerét.

A módszer alkalmas annak megítélésére, hogy egy empirikus gyakoriságeloszlás normálisnak tekinthető-e.

4/  $F(x) = a + b x + ce^{dx}$

A függvény értéke az  $x + h$  és  $x - h$  abszcisszáju pontokban ( $h$  tetszőlegesen választott szám):

$$F(x+h) = a + b(x+h) + ce^{d(x+h)}$$

$$F(x-h) = a + b(x-h) + ce^{d(x-h)}$$

Definiáljuk a  $\phi(x)$  függvényt a következőképpen:

$$\phi(x) = F(x+h) - 2F(x) + F(x-h)$$

Ez a  $\phi(x)$  függvény könnyen belátható módon:

$$\phi(x) = ce^{dx}(e^{dh} - 2 + e^{-dh})$$

Bevezetve az  $A = c(e^{dh} - 2 + e^{-dh})$

jelölést és mindkét oldal logaritmusát véve:

$$\ln \phi(x) = \ln A + dx$$

Lineáris regresszióval meghatározzuk  $d$ -t és  $\ln A$ -t, majd ebből  $A$ -t. (Annak eldöntésére, hogy az észlelési sorozat az  $F(x)$  függvénykapcsolattal leírható-e, ennek a regressziónak a korrelációs együtthatóját vizsgáljuk). A  $c$  állandót az  $A$  definíciós egyenletéből számítjuk ki, ezután  $a$ -t és  $b$ -t újabb lineáris regresszióval határozzuk meg, figyelembe véve, hogy most már  $c$  és  $d$  ismert számok.

5/  $F(x) = ae^{bx} + ce^{dx}$

A függvény értéke az  $x+h$  és  $x+2h$  abszcisszájú pontokban:

$$F(x+h) = ae^{bx}e^{bh} + ce^{dx}e^{dh}$$

$$F(x+2h) = ae^{bx}e^{2bh} + ce^{dx}e^{2dh}$$

Behelyettesítéssel könnyen belátható a következő azonosság:

$$e^{(b+d)h}F(x+2h) - (e^{bh} + e^{dh})F(x+h) + F(x) = 0$$

Vezessük be az  $u = e^{(b+d)h}$ ,  $v = e^{bh} + e^{dh}$  jelöléseket.

Ekkor

$$uF(x+2h) - vF(x+h) + F(x) = 0.$$

Ebből lineáris regresszióval meghatározhatjuk  $u$ -t és  $v$ -t. (Az  $F(x)$  függvény alkalmasságának kritériuma itt is ennek a regressziónak korrelációs együtthatója). Ha  $u$ -t és  $v$ -t kiszámítottuk, akkor a definíciós egyenletekből  $b$ -t és  $d$ -t is meghatározhatjuk. A  $b$  és  $d$  állandókat ismerve az eredeti egyenletből újabb lineáris regresszióval határozhatjuk meg  $a$ -t és  $c$ -t.

A módszert többváltozós függvénykapcsolatok megállapítására is fel lehet használni. Két független változós kapcsolatok esetében pl. úgy járhatunk el, hogy az egyik független változónak különböző rögzített értékei mellett többször alkalmazzuk a leirt módszert.

Tegyük fel, hogy az ismeretlen  $z=g(x,y)$  kétváltozós függvényt kell meghatározni a független változók  $x_i, y_i$  értékpárjaihoz tartozó  $z_{ij}$  mérési eredményekből. ( $i=1,2,\dots,n_1; j=1,2,\dots,n_2$ ). Első lépésként minden rögzített  $i$ -re meghatározzuk a

$$z_i = g(x_i, y)$$

függvénykapcsolatot. Ez azt jelenti, hogy  $n_1$ -szer kell végrehajtani az egyváltozós esetre fent leirt algoritmust. A szóba jövő megközelítő függvények közül ki kell választani azt a típust, amellyel a legtöbb esetben sikerült a legkisebb szórással megközelíteni az észlelési adatokat. Ezzel a függvénytipussal kell valamilyeni konstans  $i$ -hez ill.  $x$ -hez tartozó adatrendszer megközelíteni. Így  $n_1$  számú olyan

$$z_i = h(y, a_1^{(i)}, a_2^{(i)}, \dots, a_{n_3}^{(i)})$$

megközelítő függvényt kapunk, amelyek csak  $y$ -től függenek és  $n_3$  számú állandót tartalmaznak.

Második lépésként - ugyancsak az egyváltozós esetre fent leirt módszerrel - meghatározzuk az  $a_1^{(i)}, a_2^{(i)}, \dots, a_{n_3}^{(i)}$  állandóknak  $i$ -től ill.  $x$ -től való függését.

Igy kapjuk a

$$z = h(y, a_1(x), a_2(x), \dots, a_{n_3}(x))$$

megközelítő függvényt. A leírt megközelítést az  $x$  és  $y$  változók szerepének felcserélésével is elvégezzük és eredményül valamilyen

$$z = \bar{h}(x, b_1(y), b_2(y), \dots, b_{n_3}(y))$$

függvényt kapunk. Végül behelyettesítéssel és a szórással kiszámításával kell eldönteni, melyik megközelítő függvény a megfelelőbb.

Nem-lineáris összefüggések állandóinak meghatározása  
iterációval

A JORDAN3-ELJÁRÁS

16.1 A számítás alapelve

Legyen adva az

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, a_1, \dots, a_k) = 0$$

összefüggés, ahol  $x_1, x_2, \dots, x_n$  változók, mérési eredményeik:

$$x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni} \quad (i=1, 2, \dots, m).$$

Keressük az  $a_1, a_2, \dots, a_k$  állandók értékét úgy, hogy az

$$S = \sum_{i=1}^m f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ni}, a_1, \dots, a_k)^2 \quad /16.1/$$

összeg értéke minimális legyen.

A feladat megoldására fejtsük  $S$ -t Taylor-sorba az állandók valamely  $O$  indexszel jelölt kezdőérték-rendszerének környezetében, az elsónél magasabb fokszámu tagokat hanyagoljuk el:

$$S = \sum_{i=1}^m \left[ f_0 + \left( \frac{\partial f}{\partial a_1} \right)_0 da_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial a_2} \right)_0 da_2 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial a_k} \right)_0 da_k \right]^2$$

ahol  $da_j$  ( $j=1, 2, \dots, k$ ) a konstansok korrekcióját jelentik.

Vezessük be a  $\left( \frac{\partial f}{\partial a_i} \right)_0 = f_0^{(i)}$  jelölést. Ezzel a jelöléssel  $S$  /16.2/ egyenlettel megadott kifejezése:

$$S = \sum_{i=1}^m (f_o + \sum_{j=1}^k f_o^{(j)} da_j) \quad /16.3/$$

Az S összes minimalizálása a  $\frac{\partial S}{\partial a_j} = 0$ , részletesebben

$$\sum_{i=1}^m f_o \bar{r}_o^{(1)} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k f_o^{(j)} f_o^{(1)} da_j = 0 \quad /16.4/$$

( $l=1, \dots, k$ ) egyenletrendszer megoldását jelenti.

Ha S /16.1/ kifejezése helyett /16.3/ közelítő értékkel számolunk, akkor a  $da_j$  korrekciókat elsőfoku egyenletrendszer megoldásával számíthatjuk ki.

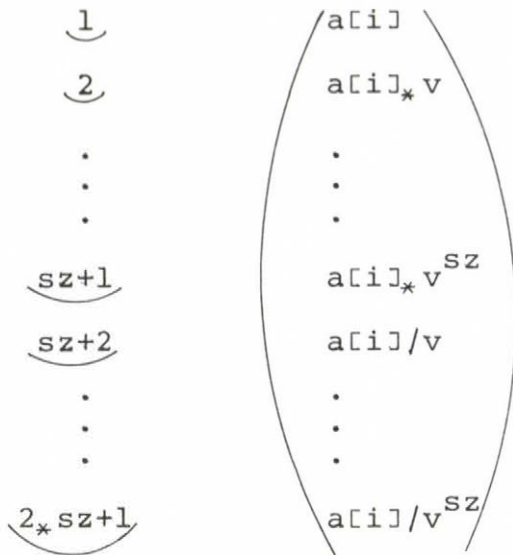
Az állandók javított értéke:

$$a_j = a_{j0} + da_j \quad j=1, 2, \dots, k$$

Ezt az eljárást addig ismételjük, amíg a korrekciók abszolút értéke előirtan kis érték nem lesz.

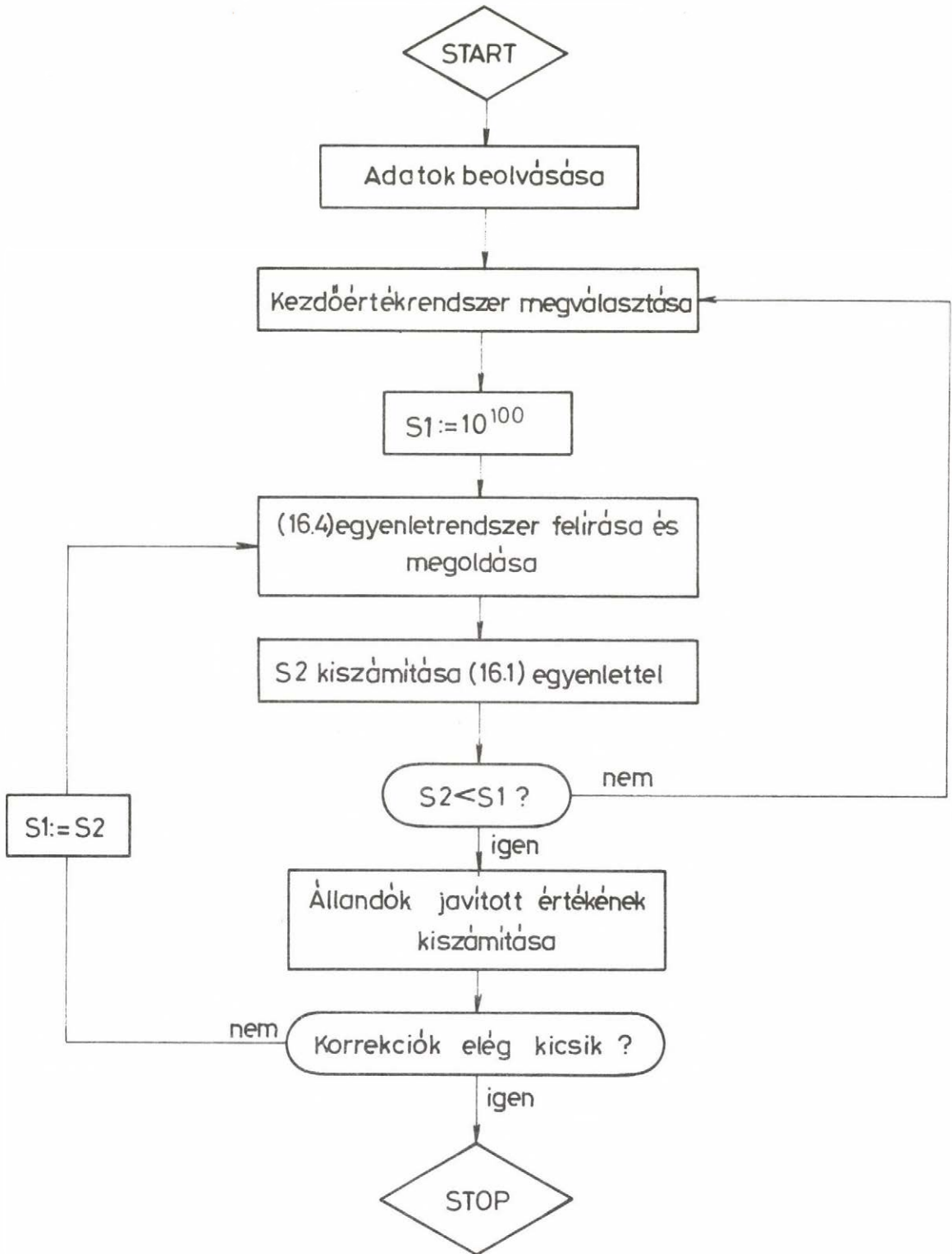
A számítás folyamatábráját a 16.1 ábrán tüntettem fel.

Ha a kezdőértékeket rosszul választottuk meg, az S összegek sorozata divergens lehet. Ennek részbeni elkerülésére az eljárás szisztematikusan változtatja a kezdő értékeket, ha a számítás a  $k$  számú állandó kiválasztott kezdő értékeiből kiindulva divergenssé válik. A kezdő értékek szisztematikus változtatása a következőképpen történik: készítsük el az a  $1:k$  tömb elemeiből a következő kétdimenziós  $b [1:2_{sz}+1, 1:k]$  tömböt a következőképpen. A  $b$  tömb  $i$ -edik oszlopának elemei:



A  $v$  valós és az  $sz$  természetes számokat tetszőlegesen írhatjuk elő. Az eljárás az így elkészített  $b$  tömb elemeiből úgy választja ki a kezdő értékrendszereket, hogy bennük minden alkalommal szerepeljen  $b$  valamennyi oszlopának egy-egy eleme. Az eljárás ezzel az eredetileg megadott kezdőérték környezetében az állandók számának megfelelő dimenziós térben olyan parallelepipedonrácsot készít, amelynek rácspontok koordinátái mértani sorozatot alkotnak. Ha a számítás során a négyzetösszegek sorozata divergenssé válik az eljárás a rácson végighaladva addig keres újabb és újabb kezdőértékrendszereket, amíg a sorozat konvergenssé válik és csak akkor fejezi be a számítást, ha egyik rácspont koordinátái sem bizonyulnak alkalmas kezdőértékrendszernek.

Az eljárás GIER gépre ALGOL 4 nyelven készült.



Nemlineáris összefüggések állandóinak meghatározása iterációval.

16.1 ábra



## 16.2 Az eljárás feje

```
Procedure JORDAN3/var, const, m,x,F,a, meres,eps,sz,v,  
          ERROR, FOUND/:  
value var, const, m, sz;  
integer var, const, m, sz;  
real F, v, eps;  
array x, a, meres;  
label ERROR, FOUND;
```

## 16.3 A formális paraméterek

<u>integer</u> var:	a változók száma
<u>integer</u> const:	az állandók száma
<u>integer</u> m:	a mérési adatrendszerek száma
<u>integer</u> sz:	a kezdőértékek szisztematikus változtatásánál figyelembe vett kezdőértékrendszerek számának fele
<u>real</u> F:	a zérusra redukált összefüggést és ennek az állandók szerinti deriváltjait definiáló függvény
<u>real</u> eps:	az állandók korrekciója relatív értékének megengedett maximális értéke a számítás befejezésekor. Ha valamennyi i-re ( $i=1,2,\dots,const$ )

$$\frac{da_i}{a_i} < \text{eps}$$

akkor a számítás véget ér.

<u>real</u> v:	lépésköz a kezdőértékek szisztematikus változtatásánál
<u>array</u> x [1:var]:	a változók
<u>array</u> a [1:const]:	az állandók
<u>array</u> meres [1:m, 1:var]:	a mérési eredmények

label ERROR: az eljárás erre a címkére lép, ha a szórásnégyzetek sorozata divergens

label FOUND: az eljárás erre a címkére lép, ha a számítás véget ér.

#### 16.4 Megjegyzés:

Az eljárásban egy globális integer *i* változó szerepel, amelyet a főprogramban kell deklarálni. A real *F* formális paramétert célszerűen eljárás alakjában adjuk meg. Pl.:

```
real procedure F (i,x);  
integer i;  
array x;  
F: = if i = 0 then . . . . a zérusra redukált összefüggés  
else if i = 1 then .... } az i-edik állandó szerinti par-  
      . }  
      . }  
      . }  
else 0;
```

16.5 Az eljárás protokollja:

```
procedure JORDAN3(var, const, m, x, F, a, meres, eps,
  sz, v, ERROR, FOUND);
  value var, const, m, sz;
  integer var, const, m, sz;
  real F, v, eps;
  array x, a, meres;
  label ERROR, FOUND;
  begin integer J, K, I; real S0; boolean B;
  array b[1:2*sz+1,1:const], c, d[1:const];
  function f[0:const, 1:m], S[0:const, 0:const], T[1:const, 1:const+1];
  procedure LINEQ1 (N, a, x, NOSOLUTION);
  integer N;
  array a, x;
  label NOSOLUTION;
  begin
    integer p, i, j;
    real M;
    for p := 1 step 1 until N - 1 do
      begin
        for i := p + 1 step 1 until N do
          begin
            if a[p,p] # 0 then go-to L2;
            if a[i,p] # 0 then go-to L1;
            if i < N then go-to L3;
            go-to NOSOLUTION;
            L1:for j := p step 1 until N + 1 do
              begin
                M := a[p,j];
                a[p,j] := a[i,j];
                a[i,j] := M
                and of row exchange;
              end;
            go-to L3;
            L2:if a[i,p] = 0 then go-to L3;
            M := -a[i,p]/a[p,p];
            for j := p+1 step 1 until N+1 do
              a[i,j] := a[i,j] + M*a[p,j];
            L3:and for i;
          end;
        if a[N,N] = 0 then go-to NOSOLUTION;
        for p := N step -1 until 1 do
          begin
            x[p] := a[p,N+1] := a[p,N+1]/a[p,p];
            if p = 1 then go-to L4;
            for i := p-1 step -1 until 1 do
              a[i,N+1] := a[i,N+1] - x[p]*a[i,p];
            and for second p;
          end;
        L4:and LINEQ-1;
        for i:=1 step 1 until 2*sz+1 do
          for j:=1 step 1 until const do
            b[i,j]:=if i=1 then a[j] else
            if i<sz+2 then a[j]*v+(i-1) else
            a[j]/v+(i-1-sz);
          for i:=1 step 1 until const do
            c[i]:=1;
          i:=const;
          L1:S0:=w100;
          for i:=1 step 1 until const do
            a[i]:=b[c[i],i];
          L2:for i:=0 step 1 until const do
            for j:=1 step 1 until m do
              begin
                for k:=1 step 1 until var do
                  x[k]:=meres [j,k];
                function f[i,j]:=F;
              end;
            end;
```

```
for i:=0 step 1 until const do
for j:=i+1 step 1 until const do
begin
S[i,j]:=0;
for k:=1 step 1 until m do
S[i,j]:=S[i,j]+function [i,k]*function[j,k]
end;
for i:=0 step 1 until const do
begin
S[i,i]:=0;
for k:=1 step 1 until m do
S[i,i]:=S[i,i]+function[i,k]*2
end;
if S[0,0]>S0 then
begin
L3:j:=c[i]+1;
if j=2*sz+1 then
begin
if i=1 then go to ERROR;
i:=i-1;
go to L3
end;
c[i]:=j;
if i<const then
begin
for i:=i+1 step 1 until const do
c[i]:=1;
i:=const
end;
go to L1

end;
S0:=S[0,0];
for i:=0 step 1 until const do
for j:=0 step 1 until i-1 do
S[i,j]:=S[j,i];
for i:=1 step 1 until const do
for j:=1 step 1 until const do
T[i,j]:=S[i,j];
for i:=1 step 1 until const do
T[i, const+i]:=-S[i,0];
LINEQ1(const,T, d, L4);
for i:=1 step 1 until const do
a[i]:=a[i]+d[i];
B:=false;
for i:=1 step 1 until const do
if d[i]/a[i]>eps then
B:=true;
if B then go to L2;
go to FOUND;
L4:writetext(«
egyenletrendszer szingularis
»);
for i:=1 step 1 until const do
begin
writecr;
write(«-p.ddd=-dd»,a[i])
end
end of JORDAN3;
```

Paramétertől függő görbesereg egyenlete meghatározásának  
speciális esetei

$$\text{Az } y = \sum_{i=1}^m a_i \varphi_i(x, c_i) \quad /17.1/$$

egyenlet jobboldalán lévő összeadandók speciális esetben a következőkre egyszerűsödhetnek:

a/ a  $c_i$  állandók egy részére előírhatjuk, hogy értékük egymással megegyezzek, pl. legyen az első  $k$  számú állandó értéke megegyező:

$$c_0 = c_1 = \dots = c_{k-1}$$

b/ Előírhatjuk, hogy az  $a_i$  együtthatók egy része pl. az első  $k'$  számú együttható értéke rögzített, célszerűen 1 legyen:  $a_i = 1$  ( $i=0, 1, \dots, k'-1$ ). Ebben az esetben ezekre lineáris regressziót nem kell végezni.

c/ A  $\varphi_i$  függvények egy részében, pl. az első  $k''$  számú függvényben a  $c_i$  állandó értéke rögzített lehet, vagy elő sem fordul. Ebben az esetben a megfelelő függvényeket  $\psi_i(x)$ -szel jelölhetjük ( $i=0, 1, 2, \dots, k''$ ), és így /17.1/ egyenlet

$$y = \sum_{i=0}^{k''-1} a_i \psi_i(x) + \sum_{i=k''}^n a_i \varphi_i(x, c_i).$$

Gyakori speciális eset:  $\psi_i(x) = x^i$ .

Ha az a/ - c/ speciális esetek bármelyike előfordul, akkor az optimalizálási és a lineáris regressziós feladat mérete csökken. Az a/ és c/ esetben az optimalizálás független változóinak száma  $k$ -val, illetve  $k''$ -val csökken. A b/ esetben a lineáris regresszióval meghatározandó együtthatók száma  $k'$ -val csökken.

A módszert akkor érdemes alkalmazni, ha  $k + k'' > k' + 1$ , azaz, ha speciális esetek következtében az optimalizálással meghatározandó állandók száma kisebb, mint a lineáris regresszióval meghatározandóké. Ha valamennyi speciális eset képviselve van a feladatban, vagyis  $k$ ,  $k'$  és  $k''$  egyike sem zérus, akkor könnyen belátható módon  $n$  helyett csak  $n - k - k'' + 2$  dimenziós optimalizálást kell végezni. Jóllehet az optimalizálás minden lépéséhez  $m$  számú  $n - k' + 1$  dimenziós lineáris regresszió tartozik, ennek időszükséglete azonban az optimalizálásához képest lényegesen kisebb.

Programot készítettem a fentiekben leírt feladat két speciális esetére.

Az első esetben  $n = 3$ ,  $k = 0$ ,  $k' = 0$ ,  $k'' = 2$ ,  
 $\psi_i(x) = x^i$  ( $i = 0, 1$ ),  $\varphi_i(x, c_i) = e^{c_i x}$  ( $i = 2, 3$ ),  
a megközelítő függvény:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 e^{c_2 x} + a_3 e^{c_3 x}.$$

A részletekre és az alkalmazásokra vonatkozóan lásd a 6.1 pontot.

A második esetben  $n = 2$ ,  $k = 2$ ,  $k' = 1$ ,  $k'' = 0$ ,  $a_0 = 1$ ,

$$\varphi_0(x, c_0) = c_0, \quad c_1 = c_2,$$

$$\varphi_1(x, c_1) = x - c_1, \quad \varphi_2(x, c_1) = (x - c_1)^2,$$

a megközelítő függvény:

$$y = c_0 + a_1 (x - c_1) + a_2 (x - c_1)^2 \quad /17.2/$$

A feladat geometriailag a következőt jelenti: keressük a /17.2/ egyenlettel meghatározott parabola-sereg parabolái legvalószínűbb közös metszéspontjának  $(c_1, c_0)$  koordinátáit. A részletekre és az alkalmazásokra vonatkozóan lásd a 6.3 pontot.

Módszer skalár-vektor függvények szélső értékének meghatározására

18.1 Bevezetés

Skalár-vektor függvények szélső értékének meghatározása, más szóval az optimalizálás nem okoz elvi nehézséget, ha a függvénykapcsolat képletszerűen adott. Az  $y = f(\bar{x})$  függvény szélső értékének meghatározása - mint ismeretes - a következő feladattal egyenlő: keressük azt az  $\bar{x}_0$  vektort, amelyre a

$$\text{grad}(y) = \frac{dy}{d\bar{x}} = \bar{0} \quad /18.1/$$

egyenlőség ki van elégítve, amelyre  $y$  gradiens-vektora a zérus-vektor. Az  $\bar{x}_0$  vektort, illetve ennek komponenseit nevezzük az  $f(\bar{x})$  függvény szélső érték helyének. Képletszerűen megadott függvénykapcsolatok esetében előfordulhat, hogy /18.1/ vektor-egyenlet, illetve a vele egyenértékű skaláris egyenletrendszer bonyolult és megoldása körülményes. Ha pedig a függvényértéket bonyolult szimulációs modell segítségével vagy kísérletek eredményeképpen kapjuk, akkor a fenti módszert egyáltalában nem alkalmazhatjuk.

Ebből a célból, különösen az elektronikus számológépek elterjedése óta, az utóbbi 10 évben számos algoritmust készítettek a gradiens-vektor közvetlen meghatározásának és a /18.1/ nem-lineáris egyenletrendszer megoldásának elkerülésével.

Az utóbbi években olyan sok módszert közöltek, hogy M.J.D. Powell egy előadásban [18.1] és két terjedelmes cikkben ismertette és értékelte ezeket a módszereket [18.2], [18.3].

Az optimalizálásnak három iránya alakult ki a gyakorlatban (pl. [18.4]).

Az első a független változók véletlenszerűen felvett értékeihez tartozó függvényértékek (illetve a skalár-vektor függvény véletlenszerűen felvett vektorokhoz tartozó értékeinek) összehasonlításán alapuló próbálgatásos módszer. A módszer azon a gondolaton alapszik, hogy a független változók szóbjöhethő tartományát azonos nagyságu intervallumokra osztjuk és a felosztás segítségével kockarácsot készítünk. Ez háromnál több független változó esetében nem szemléletes, de mindenképpen értelmezhető eljárás. El lehet úgy járni, hogy minden rácspontban kiszámítjuk a függvényértékeket és ezek közül kikeressük a legkisebbet, illetve a legnagyobbat. Így a közök hosszúságának megfelelő pontossággal megkapjuk a szélső érték helyét. Ez a módszer hosszadalmas és ezért a kiszámítandó függvényértékek számának csökkentésére úgy járnak el, hogy a rácspontok egy részét valamilyen rendszer szerint (szisztematikusan: felezéssel, harmadolással stb., vagy véletlen számok segítségével) kiválasztják. Az ismertetett eljárást csak az így kiválasztott pontokban végzik el. Ez a módszer a független változók teljes tartományát végig vizsgálja tekintet nélkül arra, hogy a már megvizsgált pontokban a függvényérték és a szélső érték közelében sem végez részletesebb vizsgálatot. A módszer hatványa, hogy hosszadalmas, amellet sok véletlenszerű elemet is tartalmaz.



A második módszer a gradiens módszer, amely lépésenként keresi a szélső értéket mindig abban az irányban haladva, amely irányban a függvényérték relatív megváltozása (a gradiens) a legnagyobb.

A lépéshosszuság a gradiens értékétől függ és fordított arányban áll vele. A módszer azt tételezi fel, hogy a függvényérték relatív megváltozása a szélső érték környezetében a legnagyobb és ezért a módszer a függvényérték nagy relatív megváltozását mutató tartományokban kis lépéshosszal igyekszik a szélsőérték helyét pontosan meghatározni. Előfordulhat azonban olyan eset is, amikor a függvényérték a változók bizonyos tartományában gyorsan változik és a szélsőértéktől még távol vagyunk. Szélsőérték viszont olyan helyen is lehetséges, ahol a függvényérték relatív változása kicsi és ezt az eljárást a nagy lépéshosszuság miatt kevésbé pontosan határozza meg.

Ezt a hibát a gradiens-módszerek a minimum közelében a lépéshosszuság csökkentésével igyekeznek kiküszöbölni. Ilyenkor azonban a kis lépéshosszuság miatt csak lassan jutnak el a minimumhoz és ezek a módszerek a minimum felé vezető legrövidebb utat sokszor átmetszve gyakran "eltévednek".

Ennek a nehézségnek elkerülésére olyan módszereket dolgoztak ki, amelyeknek alkalmazásához nincs szükség a gradiens, más szóval a parciális deriváltak kiszámítására [18.5], [18.6], [18.7] és így alakultak ki az ún. kereső optimalizáló módszerek és ez az optimalizálás harmadik iránya.

Powell [18.3] szerint 1960 és 1965 között sok dolgozat jelent meg kereső optimalizálási módszerekről, az utóbbi években azonban az ilyen tárgyú cikkek száma lecsökkent. Ennek ellenére dolgozatának összefoglalásában a jövő tendenciáiról írva azt javasolja, hogy folytatni kell a kereső módszerek viselkedésének tanulmányozását és folytatni kell ilyen algoritmusok kidolgozását.

Ilyen okokból és korábbi tapasztalatok alapján, felhasználva az irodalomban közölt módszereket [18.8]-[18.13] szélsőértékek számítására kidolgoztam a szimplex módszer egy változatát. (A módszert nem szabad összetéveszteni a lineáris programozásban alkalmazott szimplex módszerrel). A kidolgozott szimplex-módszerről, egyes részletekről már korábban is jelentek meg közlemények. [M36], [M39], [M54], [18.14], [18.15]. A szimplex-módszer továbbfejlesztésével és alkalmazásával azóta is többen foglalkoztak. (Pl. [18.16]).

## 18.2 Definíciók és tételek

Az  $\underline{n}$  dimenziós szabályos szimplex definíciója és tulajdonságai.

Tekintsük az  $\underline{n}$  dimenziós térben  $r+1$  számú pontot,  $r \leq n$ , legyenek ezek helyzetvektorai  $\bar{x}_0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_r$  és legyen ezek közül bármelyik kettőnek egymástól való távolsága, az élhosszuság állandó. Tekintsük továbbá mindazokat a

$\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_r$ , pozitív számokat, amelyekre  $\sum_{i=0}^r \lambda_i = 1$  érvényes. A

$$\lambda_0 \bar{x}_0 + \lambda_1 \bar{x}_1 + \lambda_2 \bar{x}_2 + \dots + \lambda_r \bar{x}_r$$

összegek által definiált ponthalmazt  $\underline{r}$  dimenziós szabályos szimplexnek nevezzük. Az  $\bar{x}_0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_r$  hely -

zetvektoru pontokat a szimplex csucspontjainak, az ezeket páronként összekötő egyeneseket a szimplex éleinek nevezzük. A továbbiakban mindig feltesszük, hogy  $r = n$ .

Tegyük fel, hogy a szimplex egyik éle és erre az élre merőleges valamennyi magasságvonala párhuzamos a koordinátatengelyekkel. Ebben az esetben, ha a szimplex egyik,  $\bar{x}_0 (x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n})$  helyzetvektoru csucspontja és a  $h$  élhosszuság adott, akkor a szimplex többi csucspontja  $\bar{x}_i (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$ ,  $(i = 1, 2, \dots, n)$  helyzetvektorainak koordinátáit a következőképpen számítjuk ki.

Definiáljuk az  $\underline{a} (a_1, a_2, \dots, a_n)$  és a  $\bar{b} (b_1, b_2, \dots, b_n)$  vektorokat az

$$a_k = x_{0k} + h \sqrt{\frac{k+1}{2k}} \quad /18.2/$$

illetve a

$$b_k = x_{0k} + h \sqrt{\frac{1}{2k/k+1}} \quad /18.3/$$

összefüggésekkel, ahol  $k=1, 2, \dots, n$ .

Az  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektorok koordinátái:

$$x_{ik} = x_{0k} \quad \text{ha } k > i \quad /18.4/$$

$$x_{ik} = a_k \quad \text{ha } k = i \quad /18.5/$$

$$x_{ik} = b_k \quad \text{ha } k < i \quad /18.6/$$

$$k = 1, 2, \dots, n$$

Bebizonyítjuk, hogy ilyen módon definiált  $\bar{x}_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ) vektorok szabályos szimplexet határoznak meg az  $n$ -dimenziós térben.

Állításunk bizonyítása céljából egyszerűség kedvéért úgy helyezzük el a szimplexet az  $n$ -dimenziós koordinátarendszerben, hogy az egyik csúcspontja a koordinátarendszer kezdőpontja, oldalhosszúsága egységnyi legyen:

$$\bar{x}_0 = \bar{0}, \quad h = 1.$$

Ez az általánosságot nem korlátozza.

Számítsuk ki az  $\bar{x}_i \bar{x}_j$  skaláris szorzat értékét. A skaláris szorzat kommutativitása miatt feltehetjük, hogy  $i \leq j$ .

Az  $\bar{x}_i$  és  $\bar{x}_j$  vektorok koordinátái [18.2]-[18.6] alapján:

$$x_{ik} = \sqrt{\frac{1}{2k(k+1)}} \quad \text{ha } k < i$$

$$x_{ik} = \sqrt{\frac{k+1}{2k}} \quad \text{ha } k = i$$

$$x_{ik} = 0 \quad \text{ha } k > i$$

$$x_{jk} = \sqrt{\frac{1}{2k(k+1)}} \quad \text{ha } k < j$$

$$x_{jk} = \sqrt{\frac{k+1}{2k}} \quad \text{ha } k = j$$

$$x_{jk} = 0 \quad \text{ha } k > j$$

Ezek felhasználásával

$$\begin{aligned}\bar{x}_1 \bar{x}_j &= \sum_{k=1}^n x_{ik} x_{jk} = \sum_{k=1}^{i-1} x_{ik} x_{jk} + x_{ii} x_{ji} + \sum_{k=i+1}^n x_{ik} x_{jk} = \\ &= \sum_{k=1}^{i-1} \frac{1}{2k(k+1)} + x_{ii} x_{ji} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{i}\right) + x_{ii} x_{ji} \quad /18.7/\end{aligned}$$

tekintettel arra, hogy /18.7/ jobboldalának harmadik tagjában legalább az egyik tényező mindig 0.

Két esetet kell megkülönböztetnünk:

a/  $i = j$ .

Ebben az esetben

$$\bar{x}_i^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{i}\right) + \frac{i+1}{2i} = 1$$

b/  $i < j$

Ekkor

$$\bar{x}_i \bar{x}_j = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{i}\right) + \sqrt{\frac{i+1}{2i}} \sqrt{\frac{1}{2i(i+1)}} = \frac{1}{2}.$$

Összefoglalva:

$$\bar{x}_i \bar{x}_j = 1 \quad \text{ha } i = j \quad /18.8/$$

$$\bar{x}_i \bar{x}_j = \frac{1}{2} \quad \text{ha } i \neq j \quad /18.9/$$

A /18.8/ összefüggés azt fejezi ki, hogy a szimplex  $i$ -edik ( $i=1,2,\dots,n$ ) csucspontjának helyzetvektora egységvektor.

Ahhoz, hogy belássuk: a szimplex szabályos, azt is be kell bizonyítani, hogy minden éle, vagyis, bármely két csúcspontja helyzetvektorának különbsége is egységnyi hosszúságú:

$$|\bar{x}_i - \bar{x}_j| = 1, \text{ azaz } (\bar{x}_i - \bar{x}_j)^2 = 1.$$

A négyzetreemelést elvégezve:

$$\bar{x}_i^2 - 2\bar{x}_i\bar{x}_j + \bar{x}_j^2 = 1.$$

Ez /18.8/ és /18.9/ miatt nyilvánvalóan azonosság. /18.9/ alapján az is nyilvánvaló, hogy a szimplex bármely két éle egymással ugyanazt a szöveget zárja be.

### 18.3 A szimplex egy csúcspontjának tükrözése

Tükrözzük a szimplex  $\bar{x}_0$  helyzetvektoru csúcspontját az  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  vektorok által meghatározott sokaságra. Jelöljük a tükörképi pont helyzetvektorát  $\bar{x}_0^x$ -gal.

$$\bar{x}_0^x = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \bar{x}_i - \frac{n+2}{n} \bar{x}_0 \quad /18.10/$$

Bebizonyítjuk, hogy az  $\bar{x}_0^x, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektoru pontok ismét szabályos szimplex csúcspontjai.

Ennek az állításnak a bizonyítására definiáljuk a  $\bar{z}$  vektort a következőképpen:

$$\bar{z} = \frac{\bar{x}_1 + \dots + \bar{x}_n}{n} \quad /18.11/$$

Ez nyilván az  $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n$  vektorok által meghatározott sokaságban van. Az  $\bar{x}_0$  vektor végpontjának erre a sokaságra vonatkozó  $\bar{x}_0^x$  tükörképét úgy kapjuk, hogy képezzük az  $\bar{x}_0 - \bar{z}$  különbséget és ezt a  $\bar{z}$  vektor végpontjából ellenkező irányítással felmérjük

$$\bar{x}_0^x = \bar{z} - (\bar{x}_0 - \bar{z}) = 2\bar{z} - \bar{x}_0 \quad /18.12/$$

/18.11/-ből  $\bar{z}$ -t visszahelyettesítve, a /18.10/ képletet kapjuk. (Itt nem használtuk fel  $\bar{x}_0$ -nak azt a tulajdonságát, hogy zérusvektor, így (18.12) bármely pont tükörképének meghatározására alkalmazható). Azt állítjuk, hogy az

$$\bar{x}_0^x, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$$

vektorok végpontjai szabályos szimplexet határoznak meg.

Ehhez elég azt bizonyítani, hogy az  $\bar{x}_0 - \bar{z}$  és az  $\bar{x}_0^x - \bar{z}$  vektor merőleges az  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  vektorok végpontjai által meghatározott sokaságra; vagyis a  $\bar{z} - \bar{x}_k$  vektorokra ( $k=1, 2, \dots, n$ ).

Azt állítjuk, hogy

$$(\bar{x}_0 - \bar{z}) \perp (\bar{z} - \bar{x}_k) \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad /18.13/$$

illetve, tekintettel arra, hogy  $\bar{x}_0$  zérusvektor:

$$\bar{z}(\bar{z} - \bar{x}_k) = 0$$

Ebből a bizonyítandó egyenlőség:

$$\bar{z}^2 = \bar{z} \bar{x}_k \quad /18.14/$$

/18.11/-t /18.14/-be helyettesítve és rendezve

$$\left( \sum_{i=1}^n \bar{x}_i \right)^2 = n \left( \sum_{i=1}^n \bar{x}_i \right) \bar{x}_k$$

illetve

$$\sum_{i=1}^n \bar{x}_i^2 + \sum_{i \neq j} \bar{x}_i \bar{x}_j = n \sum_{i \neq k} \bar{x}_i \bar{x}_k + n \bar{x}_i^2$$

adódik.

Tekintettel a /18.8/ és /18.9/ egyenlőségre

$$n + \frac{1}{2} (n^2 - n) = \frac{1}{2} n(n-1) + n$$

/18.14/ egyenlőség azonosság, így állításunkat bebizonyítottuk.

Az  $(\bar{x}_0^* - \bar{z}) \perp (\bar{z} - \bar{x}_k)$   $(k=1, 2, \dots, n)$

állítás helyessége is nyilvánvaló.

Állításunk ui. /18.12/ alapján:

$$(2\bar{z} - \bar{x}_0 - \bar{z}) \perp (\bar{z} - \bar{x}_k)$$

illetve, tekintettel  $\bar{x}_0 = 0$ -ra

$$\bar{z} \perp (\bar{z} - \bar{x}_k)$$

amelyet már bebizonyítottunk.

Mivel definíció szerint

$$|\bar{x}_0 - \bar{z}| = |\bar{x}_0^* - \bar{z}|$$

a Pythagoras-tételből

$$|\bar{x}_0 - \bar{x}_k| = |\bar{z}_0^* - \bar{x}_k| \quad k = 1, 2, \dots, n$$



következik és így bebizonyítottuk, hogy az  $\bar{x}_0^x, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektorok közül bármelyik kettőnek a különbsége egységnyi hosszúságu.

Az  $\bar{x}_0^x - \bar{x}_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) különbség-vektorok egymással ugyanazt a szöveget zárják be. Ez másképpen azt jelenti, hogy az

$s = (\bar{x}_0^x - \bar{x}_k)(\bar{x}_0 - \bar{x}_{k'})$  (ahol  $k$  és  $k'$  értéke  $1, 2, \dots, n$  és  $k \neq k'$ ) skaláris szorzat értéke az indexektől független.

/18.12/-ből tekintettel  $\bar{x}_0 = \bar{O}$ -ra

$$s = 2\bar{z}(\bar{z} - \bar{x}_k - \bar{x}_{k'}) + \frac{1}{2}$$

következik. Mivel  $\bar{z}$ ,  $\bar{x}_k$  és  $\bar{x}_{k'}$  végpontja az  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  vektorok végpontjai által meghatározott sokaságban van, a  $\bar{z} - \bar{x}_k - \bar{x}_{k'}$  különbségvektor is ebben van benne és így /18.13/ alapján merőleges a  $\bar{z}$  vektorra. A jobboldal első tagja tehát 0 és  $s = \frac{1}{2}$ , amint állítottuk, megegyezésben /18.9/ összefüggéssel.

Ezzel bebizonyítottuk, hogy az  $\bar{x}_0^x, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektorok pontok is szabályos szimplex csúcspontjai.

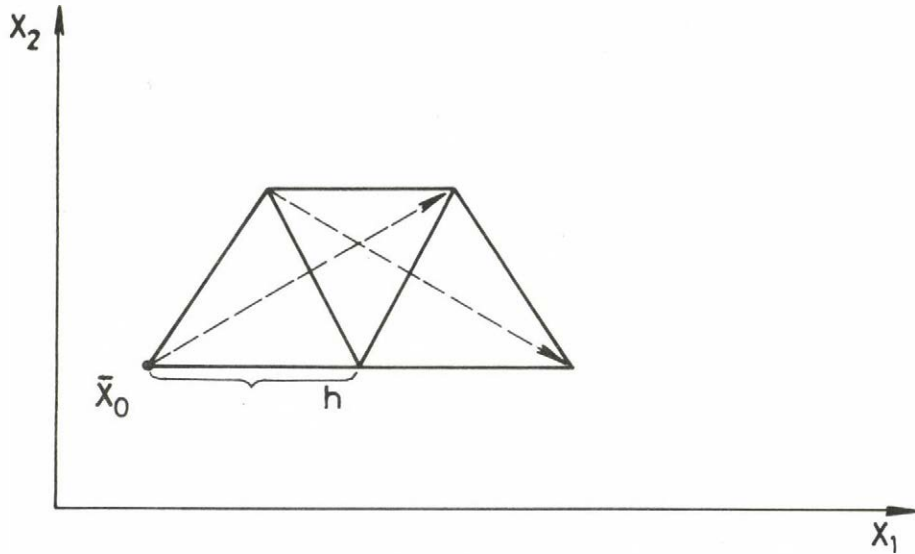
#### 18.4 A számítási módszer

A módszer alapgondolata

A szélsőérték meghatározására szolgáló módosított szimplex módszer lényegét két független változó és minimumkeresés esetére ismertetjük.

A síkbeli koordináta-rendszer két tengelyét a két független változóhoz hozzárendelve az előírt kezdőpontból kiindulva egyenlőoldalu háromszöget veszünk fel, Lowe

[18.11] módszerétől eltérően úgy, hogy az egyenlő oldalú háromszög egyik éle, valamint magasságvonala párhuzamos a koordináta tengelyekkel /18.1 ábra/.



18.1 ábra

A módosított szimplex optimalizáló eljárás elve.

A háromszög, illetve szimplex ilyen módon való elhelyezése esetén a parciális differenciáhányadosok kiszámítása egyszerű.

A háromszög csúcspontjaiban meghatározzuk a függvény értékét. Azt a csúcspontot, amelyikben a függvényérték a legnagyobb, a szemben lévő oldalra tükrözzük. Ha a függvény értéke az így kapott pontban nem nagyobb, mint a másik kettőben, akkor ezzel a lépéssel közelebb vagyunk a minimumhoz. A továbbiakban mindig "háromszögelve" a legrövidebb utat újra- és újra átmetszve haladunk a minimum felé. A számítás akkor ér véget, ha valamely lépésben hiába tükrözzük bármelyik csúcspontot a szemben lévő oldalra, a tükrözéssel kapott pontokban mindig nagyobb függvényértékeket találunk.

Három független változó esetén szabályos tetraédert veszünk fel a háromdimenziós térbeli koordinátarendszerben és az előbbieken vázolt gondolatmenetet alkalmazzuk azaz az eltéréssel, hogy a szabályos tetraéder csúcspontjait a velük szemben lévő lapokra tükrözzük.

A módszert - az  $n$ -dimenziós szabályos szimplex fogalmának felhasználásával - tetszőleges számú változóra általánosítani lehetett.

Az eljárás, a függvényértékeknek a szimplex csúcspontjaiban való kiszámítása, a tükrözésre kerülő csúcspont kiválasztása tekintetében betűröl-betüre azonos a két független változó esetével.

A függvények szélsőértékének meghatározására a kidolgozott módszer alkalmazása szempontjából nem lényeges, hogy a szimplex szabályos legyen.

Ha a szélsőérték helyét a különböző változókra nézve nem ugyanazzal a pontossággal kell meghatározni, akkor célszerűbb nem szabályos szimplexszel dolgozni. Ebben az esetben az  $\bar{a}$  és  $\bar{b}$  vektort definiáló /18.2/ és /18.3/ képlet a következőképpen módosul:

$$a_k = x_{0i} + h_k \sqrt{\frac{k+1}{2i}} \quad /18.15/$$

$$b_k = x_{0k} + h_k \sqrt{\frac{1}{2k(k+1)}} \quad /18.16/$$

ahol  $k = 1, 2, \dots, n$ . A  $h_k$  ( $k=1, 2, \dots, n$ ) számokat úgy célszerű megválasztani, hogy az egyes változókra előirt pontossággal legyenek arányosak. Ezek aránya azt fejezi ki, hogy a szabályos szimplex milyen mértékben torzult el az egyes koordinátatengelyek irányában.

A szimplexet felvéve minden csúcspontjában kiszámítjuk az

$$y_i = F(\bar{x}_i)$$

$$i = 0, 1, 2, \dots, n$$

függvényértékeket.

Minimum keresése esetén ezeket nagyság szerint csökkenő sorozattá rendezzük.

$$y_0 > y_1 > \dots > y_n \quad /18.17/$$

(maximum keresése esetén a rendezés növekvő sorrendben történik). Egyidejűleg a csúcspontok  $\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektorainak indexelését, ha szükséges, ennek megfelelően megváltoztatjuk. Ezután az  $y_0$  függvényértékhez tartozó  $\bar{x}_0$  helyzetvektoru csúcspontot a többi csúcspont által meghatározott sokaságra tükrözzük. Jelöljük a tükröképi pont helyzetvektorát  $\bar{x}_0^x$ -gal.

Kiszámítjuk a függvénynek az  $\bar{x}_0^x$  tükröképi pontban felvett  $y_0^x = F(\bar{x}_0^x)$  értékét.

$$\text{Ha } y_0^x < y_1 \quad /18.18/$$

akkor  $\bar{x}_0$ -t, illetve  $y_0$ -t  $\bar{x}_0^x$ -gal, illetve  $y_0^x$ -gal helyettesítjük, a függvénynek az új szimplex csúcspontjaiban felvett értékeit ismét nagyság szerint rendezzük és az eljárást az előbbihez hasonlóan megismételjük.

Ha a /18.18/ egyenlőtlenség nem állna fenn, akkor az  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$  helyzetvektoru pontokat rendre tükrözzük addig, amíg a függvénynek a tükröképi pontban felvett  $y_1^x, y_2^x, \dots, y_n^x$  értékeire az

$$y_i^x < y_{i+1} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad /18.19/$$

illetve az

$$y_n^x < y_n \quad /18.20/$$

egyenlőtlenségek valamelyike nem teljesül. Egyébként az eljárás az előbbiekhöz hasonló.

Ha egy lépés során a /18.18/-/18.20/ egyenlőtlenségek közül egyik sem teljesül, akkor az eljárás véget ér, mivel ekkor az aktuális szimplex környezetében nem találunk a már megvizsgáltaknál kisebb /nagyobb/ függvényértéket. Szélsőérték helyét  $\underline{h}$  pontossággal az  $\bar{x}_n$  vektor adja meg, a minimális /maximális/ függvényérték  $y_n$ .

Ha a minimum helyét nagyobb pontossággal kell meghatározni, akkor az eljárást az  $\bar{x}_n$  pontból kiindulva kisebb  $h$  értékkel megismételjük és addig folytatjuk, amíg a minimum helyét az előirt pontossággal meg nem határoztuk.

A szélsőérték helyének előirt pontossággal való meghatározásához szükséges lépések száma akkor minimális, ha a kezdeti  $h$  értéket, illetve a  $\bar{h}$  vektor koordinátáit minden alkalommal, amikor szükséges, felezzük. Az állítás helyessége nyilvánvaló, ha a feladatot a következőképpen fogalmazzuk át. Ha arra a kérdésre, hogy egy keresett pont adott egységnyi hosszúságu intervallumban megtalálható-e, a válasz csak igen, vagy nem lehet, akkor ezt a választ kódolhatjuk pl. a 0 és 1 számjegyekkel. Ilyen módon a kérdést úgy is fogalmazhatjuk, hogy a szóban forgó pontot tartalmazó  $(1/2)^n$  hosszúságu ( $n$ : természetes szám) intervallum helyzetét kettes számrendszerben felirt számmal adjuk meg.

Az információelmélet alaptétele szerint egy információforrás információinak sorozatát akkor sikerült optimális módon, azaz a szóhossz várható értékének minimumával kódolnunk, ha a kódolt szövegben minden betű azonos valószínűséggel fordul elő, mégpedig függetlenül az őt megelőző betűktől. [18.17]. Ebből következik, hogy a hely megjelölését megadó kódolt "szó" hosszának várható értéke akkor minimális, ha a kódolt alakban az egyes számjegyek függetlenek és a 0 és 1 számjegy minden helyen egyforma valószínűséggel fordulhat elő.

Ha tehát a keresett pont a megvizsgált intervallumban egyenlő valószínűséggel helyezkedik el, akkor a döntésnek minden lépésben egyenlő összhosszuságu intervallumrendszerekre kell vonatkoznia.

Ebből következik, hogy a minimum helyének adott pontossággal való meghatározásához szükséges lépések száma akkor minimális, ha a lépéshosszuságot minden csökkentés alkalmából kettővel osztjuk. A szükséges lépések száma a "szó" hosszúságával egyenlő és ez fentiek szerint ebben az esetben minimális.

Ezt az okoskodást könnyen belátható módon több dimenzióra is általánosítani lehet.

Amennyiben feltételes szélsőértéket kell meghatározni, másszóval, ha a független változókra korlátozó feltételek vannak megadva, akkor a csúcspontok  $\bar{x}_i$  helyzetvektorainak tükrözésénél azt is meg kell vizsgálni, hogy a tükörképi pont  $\bar{x}_i^*$  helyzetvektora a megengedett tartományon belül van-e. Ha ez a megengedett tartományon kívül van, akkor ugyanugy járunk el, mintha az  $y_i^*$  függvényértékre a /18.18/-/18.20/ egyenlőtlenségek nem teljesülnének.

Ha megadott kezdőpont a megengedett tartományon kívül van, akkor a következőképpen járunk el. Tegyük fel, hogy  $m$  számú zérusra redukált egyenlőtlenség alakjában megadott korlátozó feltételünk van.

Ez azt jelenti, hogy ha valamely  $\bar{x}$  helyzetvektoru pontban az

$$f_1(\bar{x}) > 0$$

·  
·  
·

$$f_m(\bar{x}) > 0$$

egyenlőtlenségek valamelyike érvényes, akkor az  $\bar{x}$  pont a megengedett tartományon kívül van.

A megengedett tartományon belül lévő alkalmas új kezdőpont keresése céljából definiáljuk a  $G(\bar{x})$  függvényt a következőképpen. Legyen

$$f_i^x(\bar{x}) = f_i(\bar{x}) \quad \text{ha } f_i(\bar{x}) > 0,$$

egyébként

$$f_i^x(\bar{x}_i) \equiv 0$$

$$i = 1, 2, \dots, m;$$

Ezek felhasználásával

$$G(\bar{x}) = \sum_{i=1}^m f_i^x(\bar{x})$$

A  $G(\bar{x})$  függvény értéke, mint könnyen belátható, a megengedett tartományban zérus, másutt pozitív. Ezért alkalmas kezdőpont keresése céljából ennek a függvénynek a minimumát keressük.

Feltételezzük, hogy a  $G(\bar{x})$  függvény monoton abban az értelemben, hogy minimuma csak ott van, ahol  $G(\bar{x}) = 0$ . Ha a  $G$  függvénynek szélső értéke van és ott  $G(\bar{x}) \neq 0$ , akkor az  $F(\bar{x})$  függvény minimumát az adott kezdőpontból kiindulva nem tudjuk meghatározni, más kezdőpontot kell felvennünk.

Az eljárás maximum keresésére is alkalmazható, csupán a /18.17/-/18.20/ egyenlőtlenségek irányát kell megfordítani.

Az  $F(\bar{x})$  függvény parciális differenciáhányadosainak az  $n$  dimenziós tér valamely  $\underline{x}_0$  helyzetvektoru, pontjának környezetében való kiszámítására definiáljuk az  $\bar{x}'_i$  ( $i=0,1,2, \dots, n$ ) vektorok sorozatát a /18.3/ képlettel definiált  $\bar{b}$  vektor felhasználásával a következőképpen:

$$x'_{ij} = x_{0j} \quad \text{ha } j \geq i, \text{ egyébként}$$

$$x'_{ij} = b_j$$

A parciális differenciáhányadosok értéke:

$$\frac{\Delta F}{\Delta x_i} = \frac{F(\bar{x}_i) - F(\bar{x}'_i)}{x_{ii} - x'_{ii}}$$

$i = 1, 2, \dots, n$ , ahol az  $\bar{x}_i$  vektorok koordinátáit a /18.4/-/18.6/ összefüggések adják meg.

A parciális differenciáhányadosok kiszámítását a szélső érték keresésének folyamán időről-időre, célszerűen a lépéshosszuság csökkentése során elvégezhetjük, és a számítás befejezésének kritériumaként azt is előírhatjuk, hogy ezeknek számértéke megadott értéknél kisebb legyen.



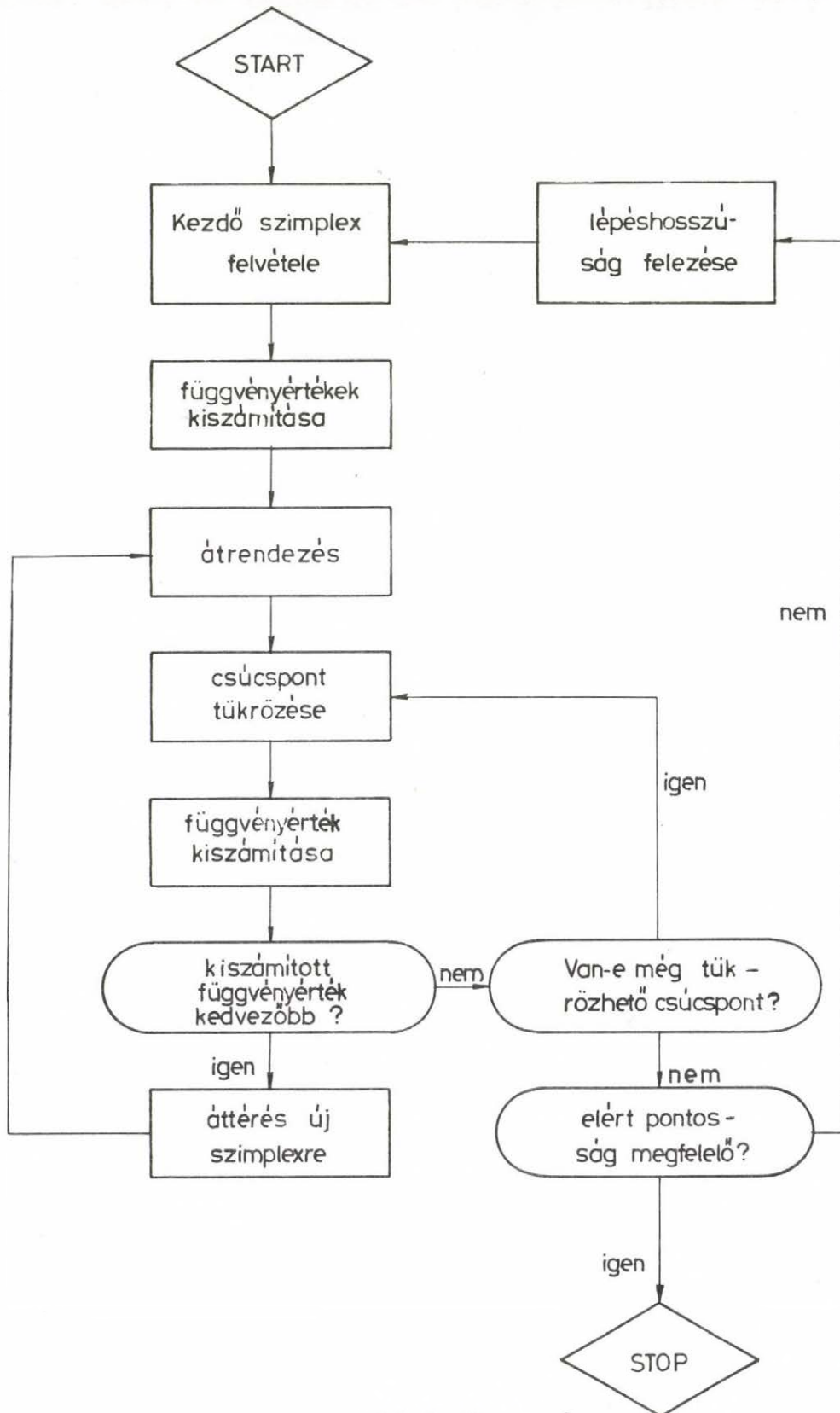
## 18.5 Számológépi eljárások

A leirt módszeren alapuló számológépes eljárás számítási folyamatábráját a legegyszerűbb esetre vonatkozóan a 18.2 ábra tünteti fel. A kidolgozott számológépi eljárások részben korlátozó feltételek figyelembevételével, részben anélkül készültek. Más szempontból az eljárások részben nyitlak, részben zártak. A nyitlak eljárások alkalmazása több gépidőt igényel, mint a zártaké, de nélkülözhetetlenek ott, ahol a vizsgált függvénykapcsolatot nem lehet, vagy nem érdemes képlettel vagy számológépes eljárással megadni. Ez a helyzet bonyolult technológiai folyamatok optimalizálásánál, ahol a függvényértékek kiszámítása nagyszámu technológiai készülék modelljének összekapcsolásával történik.

Az eljárások Gier-gépre ALGOL nyelven készültek.

A számológépi eljárást /procedure/ hat változatban készítettem el. Ezek közül a legfontosabb: OPTSIMP3: a felhasznált szimplex a különböző koordináta tengelyek irányában torzított is lehet. Ha a megadott kezdőpont a megengedett tartományon belül van, de a legelőször szerkesztett szimplex valamelyik csúcspontja a megengedett tartományon kívül van, akkor az eljárás más olyan szimplexet kísérel meg szerkeszteni, amelynek egyik csúcspontja a megadott kezdőpont és valamennyi csúcspontja a megengedett tartományon belül van. Ebből a célból az egyes koordinátatengelyek irányában vett lépéshosszuságot tartalmazó tömb elemeinek előjelét szisztematikusan változtatja. Ha ez nem vezet eredményre, az eljárás minden irányban felezi a lépéshosszuságot. A korlátozó feltételeket egy  $x$  tömb elemeinek és egy  $iconstr$  egész paraméternek függvényeként úgy kell megadni, hogy ez a függvény a tiltott tartományban negatív előjelű legyen. Ha a megadott kezdőpont a megengedett tartományon kívül van, előbb alkalmas új kezdőpontot keres.

OPTIMALIZÁLÁS SZIMPLEX MÓDSZERREL



18.1 ábra

Az eljárás feje:

```
procedure OPTSIMP3 (var, count, cmax, step, xnew, xold, x,  
                    function, y, ymin, eps, nconstr, constr,  
                    iconstr, ERROR);  
value var, cmax, eps, nconstr;  
integer var, count, cmax, nconstr, iconstr;  
real function, ymin, eps, constr;  
array xnew, xold, x, y, step;  
label ERROR;
```

A formális paraméterek jelentése:

<u>integer</u> var:	a független változók száma
<u>integer</u> count:	a lépések száma. Az eljárás első hívásakor 0 értéket kell kapnia.
<u>integer</u> cmax:	ha a lépések száma ezt meghaladná, az eljárás az ERROR címke-re lépve befejezi a számítást
<u>array</u> step [1:var]:	i-edik eleme a lépéshosszuság az i-edik koordinátatengely irányában
<u>array</u> xnew [1:var]:	az előírt kezdőpont koordinátái, a számítás befejezésekor a minimum helyének koordinátái
<u>array</u> xold [0:var, 1:var]:	az aktuális szimplex csúcspontjainak koordinátái, az első index a csúcspont sorszámára, a második a csúcspont egyes koordinátáira vonatkozik
<u>array</u> x [1:var]:	tömb a független változók értékének tárolására a függvényérték kiszámítása céljából
<u>real</u> function:	a minimalizálandó függvénykifejezés az x tömb elemeivel felírva

array y [O:var]: a függvényértékek az aktuális szimplex csúcspontjaiban

real ymin: a minimális függvényérték

real eps: ymin megengedett maximális hibája

integer nconstr: a korlátozó feltételt definiáló egyenlőtlenségek száma

real constr: a korlátozó egyenlőtlenségeket az x tömb elemeiként megadó kifejezés, melynek előjele a megengedett tartományon kívül negatív

integer iconstr: paraméter a korlátozó egyenlőtlenségek számlálására

label ERROR: az eljárás erre a címkére lépve befejezi a számítást, ha a lépésszámláló elérte a megengedett maximális értékét, vagy ha a megadott kezdőpontból kiindulva nem tud bejutni a megengedett tartományba.

```
procedure OPTSIMP3(var, count, cmax, step, xnew, xold, x, function,
v, ymin, eps, nconstr, constr, iconstr, ERROR);
value var, cmax, eps, nconstr;
integer var, count, cmax, nconstr, iconstr;
real function, ymin, eps, constr;
array xnew, xold, x, v, step;
label ERROR;

begin
  integer i, j, k, s;
  real w;
  array a, b, r[1:var], p, q[0:var];
  boolean B;
  procedure change(A, B);
  real A, B;
  begin
    real e;
    e:=A;
    A:=B;
    B:=e
  end;
  procedure rearrangement(A, B, n);
  comment in decreasing order;
  value n;
  integer n;
  array A, B;
  begin
    integer i, j, k;
    for i:=0 step 1 until n-1 do
      for j:=i+1 step 1 until n do
        if A[i]<A[j] then
          begin
            change(A[i], A[j]);
            for k:=1 step 1 until n do
              change(B[i, k], B[j, k])
          end
        end;
  end;
  real procedure S;
  begin
    integer i;
    real m;
    array cs[1:nconstr];
    for iconstr:=1 step 1 until nconstr do
      cs[iconstr]:=constr;
    m:=0;
    for i:=1 step 1 until nconstr do
      m:=m+(if cs[i]<0 then cs[i] else 0);
    S:=m
  end;
L0:
  if count#0 then go to L1;
  for i:=1 step 1 until var do
    x[i]:=xnew[i];
  if S<0 then
    begin
      OPTSIMP3(var, count, cmax, step, xnew, xold, x, -S, v, ymin, n-10, 0, 0, iconstr, ERROR);
      if ymin>0 then go to ERROR;
      count:=0;
      goto L0
    end;
L3:
  for i:=2+var-1 step -1 until 0 do
    begin
```

```
p[0]:=a[0]:=0;
for j:=1 step 1 until var do
begin
  a[j]:=2*(a[j-1]+p[j-1]);
  p[j]:=1+2*(var-j)-a[j]
end;
for j:=1 step 1 until var do
begin
  p[j]:=2*p[j]-1;
  a[j]:=xnew[j]+p[j]*step[j]*sqrt((j+1)/2/j);
  b[j]:=xnew[j]+p[j]*step[j]*sqrt(1/2/j/(j+1))
end;
B:=true;
for k:=0 step 1 until var do
begin
  for j:=1 step 1 until var do
  begin
    xold[k,j]:=if k<j then xnew[j] else
    if k=j then a[j] else b[j];
    x[j]:=xold[k,j]
  end;
  if S<0 then B:=false
end;
if B then go to L4
go to L5;
L4:
for i:=0 step 1 until var do
begin
  for j:=1 step 1 until var do
  x[j]:=xold[i,j];
  y[i]:=function
end;
L1:
rearrangement(y,xold,var);
ymin:=y[var];
for i:= 1 step 1 until var do
xnew[i]:=xold[var,i];
if count>cnax then
go to ERROR;
k:=0;
L2:
for j:=1 step 1 until var do
begin
  r[j]:=0;
  for i:=0 step 1 until var do
  r[j]:=xold[i,j]+r[j];
  x[j]:=2*r[j]/var-(var+2)*xold[k,j]/var
end;
w:=function;
s:=if k<var then k+1 else k;
if w<y[s]>S=0 then
begin
  for i:=1 step 1 until var do
  xold[k,i]:=x[i];
  v[k]:=w;
  count:=count+1;
  go to L1
end;
k:=k+1;
if k<var+1 then go to L2;
if abs(y[var-1]-y[var])>eps then
L5:
begin
  for i:=1 step 1 until var do
```

```
|   step[i]:=step[i]/2;  
|   do to L3  
|   end  
end  
of OPTSIMP3;
```

OPTSIMP6: A függvényérték kiszámítása és a korlátozó feltételek vizsgálata az eljáráson kívül történik /un. nyílt eljárás/. Az eljárás feje:

```
procedure OPTSIMP6 (var, count1, count2, return, step,  
xnew, xold, x, y, ynew, eps, start, outside,  
ERROR, CALC);
```

```
value var;
```

```
integer var, count1, count2, return;
```

```
real ynew, outside;
```

```
array xnew, xold, x, y, step, eps;
```

```
boolean start;
```

```
label ERROR, CALC;
```

A formális paraméterek:

a var, step, xnew, xold, x, y, ynew paraméterek jelentése ugyanaz, mint az OPTSIMP3-nál. A többi paraméter jelentése:

integer count1: lépésszámláló, az eljárás első hívásakor 0 értéket kell kapnia

integer count2: belső számláló, híváskor nem kell értéket kapnia

integer return: kapcsoló-lista paramétere, az eljárás első hívásakor 0 értéket kell kapnia

array eps [1:var+1]: eps[i] i=1,2,...,var esetén a független, eps[var+1] a függő változóra megengedett maximális hiba

boolean start: aktuális értéke true, ha a megadott kezdőpont a megengedett tartományon belül van, ellenkező esetben false, értékét az eljárás határozza meg



- real outside: az x tömb elemeinek olyan valós kifejezése, amelynek értéke a megengedett tartományban azonosan zérus, azon kívül pozitív
- label ERROR: az eljárás erre a címkére lép, ha az outside kifejezésnek a megengedett tartományon kívül zérustól különböző minimuma van
- label CALC: az eljárás, erre a címkére lép abból a célból, hogy megállapítsa: az x tömb elemeivel definiált pontra  $outside = 0$  vagy sem és hogy kiszámítsa a minimalizálandó függvény aktuális értékét: ynew-t

Az eljárás protokollja:

```
procedure OPTSIMP6(var,count1,count2,return,step,
  xnew,xold,x,y,ynew,eps,start,outside,ERROR,CALC);
  value var;
  integer var, count1, count2, return;
  real ynew, outside;
  array xnew, xold, x, y, step, eps;
  boolean start;
  label ERROR, CALC;

begin
  integer i,j,k,s,t;
  real w;
  array a,b,r[1:var],p,q,sp[0:var];
  boolean B;
  switch L:=L1,L2,L3,L4;
  procedure change(A,B); real A,B;
  begin
    real e;
    e:=A;
    A:=B;
    B:=e
  end;
  procedure pq;
  begin
    p[0]:=a[0]:=0;
    for J:=1 step 1 until var do
      begin
        q[J]:=2*(p[J-1]+a[J-1]);
        p[J]:=entier(count2/t/2+(var-J))-q[J]
      end
    end;
    B:=true;
    t:=var+1;
    go to L[return];
    if count1#0 then go to LN;
    for i:=1 step 1 until var do
      x[i]:=xnew[i];
      return:=1;
      go to CALC;
    L1:
    if outside=0 then
      start:=true
    else
      begin
        start:=false;
        v[0]:=outside
      end;
    if -,start then
      LA:
      begin
        for i:=1 step 1 until var do
          begin
            a[i]:=xnew[i]+step[i]*sqrt((i+1)/2/i);
            b[i]:=xnew[i]+step[i]*sqrt(1/2/i/(i+1))
          end;
        for i:=0 step 1 until var do
          for J:=1 step 1 until var do
            xold[i,J]:=if i<J then xnew[J] else
            if i=J then a[J] else b[J];
            count2:=1;
            goto LB;
          L2:
          if outside=0 then
            begin
```

```
for i:=1 step 1 until var do
  xnew[i]:=x[i];
  start:=true;
  go to LD
end;
y[count2]:=outside;
if count2<var then count2:=count2+1 else go to LN;
LB:
for J:=1 step 1 until var do
  x[J]:=xold[count2,J];
  return:=2;
  go to CALC
end;
y[0]:=ynew;
LC:
for J:=1 step 1 until var do
  xold[0,J]:=xnew[J];
  count2:=1;
  LD:
  pd;
  LE:
  for J:=1 step 1 until var do
  begin
    sp[J]:=(1-2*pd[J])*step[J];
    a[J]:=xnew[J]+sp[J]*sqrt((J+1)/2/J);
    b[J]:=xnew[J]+sp[J]*sqrt(1/2/J/(J+1))
  end;
  i:=count2-count2itxt;
  for J:= 1 step 1 until var do
  begin
    xold[i,J]:=if i<J then xnew[J] else
    if i=J then a[J] else b[J];
    x[J]:=xold[i,J]
  end;
  return:=3;
  go to CALC;
  L3:
  i:=count2-count2itxt;
  if outside=0 then
  begin
    y[i]:=ynew;
    if count2-count2itxt<var then
    begin
      count2:=count2+1;
      go to LD
    end else go to LN
  end else
  begin
    pd;
    for J:=1 step -1 until 1 do
    if pd[J]=0 then
    begin
      pd[J]:=1;
      for k:=J+1 step 1 until var do
      pd[k]:=0;
      count2:=count2+t*2+(var-1)+J-1;
      go to LE
    end
  end;
  go to LR;
  LN:
  for i:=0 step 1 until var-1 do
  for J:=i+1 step 1 until var do
  if y[i]<y[J] then
  begin
```

```
change (y[i],y[j]);
for k:=1 step 1 until var do
change (xold[i,k],xold[j,k])
end;
for i:=1 step 1 until var do
xnew[i]:=xold[var,i];
count2:=0;
LP:
for j:=1 step 1 until var do
begin
r[j]:=0;
for i:=0 step 1 until var do
r[j]:=xold[i,j]+r[j];
x[i]:=2*r[j]/var-(var+2)*xold[count2,j]/var
end;
return:=4;
go to CALC;
L4:
if start then
begin
if outside=0 then
do to LS
else
begin
if count2<var then
begin
count2:=count2+1;
go to LP
end else go to L0
end
end else
begin
if outside=0 then
begin
for i:=1 step 1 until var do
xnew[i]:=x[i];
y[0]:=ynew;
start:=true;
count1:=0;
go to LC
end else go to LS
end;
LS:
s:=if count2<var then count2+1 else count2;
w:=if start then ynew else outside;
if w<y[s] then
begin
for i:=1 step 1 until var do
xold[count2,i]:=x[i];
y[count2]:=w;
count1:=count1+1;
go to LN
end else if count2<var then
begin
count2:=count2+1;
go to LP
end else
LQ:
B:=false;
if abs(y[var-1]-y[var])>eps[var+1] then B:=true;
for i:=1 step 1 until var do
if step[i]>eps[i]
then B:=true;
LR:
if B then
```

```
| begin  
|   for i:=1 step 1 until var do  
|     step[i]:=step[i]/2.718281828;  
|     if count1#0 then  
|       y[0]:=y[var];  
|       if start then go to LC  
|     else go to LA  
|   end;  
|   if -,start then  
|     go to ERROR  
end  
of OPTSIMP6;
```

18.6 Az OPTSIMP eljárás modell-függvényekre való alkalmazásának eredménye

Korlátozó feltételek nélküli feladatok:

$$1/ F(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n x_i^2 \text{ kezdőpont: } x_i = 1; i = 1, 2, \dots, n$$

Elméleti minimum:  $F_m^x = 0$ .

$$x_m^x (0, 0, \dots, 0)$$

Változók száma n	Lépések száma	$10^3$ x eltérés az elméleti minimumtól
2	3	35.40
	7	1.36
3	17	77.74
	62	1.80
4	29	5.27
5	97	1.4
8	120	0,1
16	306	1.0

$$2/ F(\bar{x}) = (x_1 + 10x_2)^2 + 5(x_3 - x_4)^2 + (x_2 - 2x_3)^4 + 10(x_1 - x_4)^4$$

kezdőpont  $x_0 (3, -1, 0, 1)$

kezdő lépéshosszuság: h            0.1            3.5            0.1  
 megengedett eltérés F-re, eps   0.01             $10^{-3}$              $10^{-5}$   
 lépések száma:                            472            1032            1729

$x_m$	}	0.5162	0.4191	0.1860
		-0.0472	-0.0392	-0.0184
		0.2213	0.1714	0.0908
		0.2743	0.2146	0.0954
		0.0976	0.0488	0.0024

$F_{min}$

$$x_m^x (0, 0, 0, 0)$$

$$F_{min}^x = 0.$$

3./Általánosított félgömb

$$F(\bar{x}) = 1 - \sqrt{1 - \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

$$x_0 \left( \overset{1}{1}, \overset{2}{0}, \dots, \overset{n}{0} \right)$$

$$h = 0.1 \quad \text{eps} = 10^{-5}$$

n:	2	4	8	16
lépések száma	49	98	204	501
$x_{\min}$	-0.0069	0.0055	0.0017	0.0007
	-0.0018	-0.0007	0.0010	-0.0026
		0.0000	0.0004	0.0011
		0.0008	0.0003	0.0015
			-0.0016	-0.0005
			0.0005	0.0003
			-0.0038	-0.0014
			-0.0001	-0.0007
				0.0005
				-0.0004
				-0.0002
				0.0005
				0.0017
				0.0001
				0.0005
				0.0000
$F_{\min}$	$3.39 \cdot 10^{-6}$	$3.08 \cdot 10^{-6}$	$4.25 \cdot 10^{-6}$	$4.96 \cdot 10^{-6}$
$x_{\min}^*$	$\left( \overset{1}{0}, \overset{2}{0}, \dots, \overset{n}{0} \right)$			
$F_{\min}^*$	= 0.			

4/ A következő ALGOL eljárással definiált függvény:

```

real procedure F(u, v);
real u, v;
begin real m;
m := sqrt(u2+4*v2);
F := -((exp(m)+exp(-m))/400-1) ↑ 2+u/5
end;

```

$x_0(0, 0)$

h=2		
eps	$10^{-2}$	$10^{-5}$
lépések száma:	311	406
$x_{\min}$	-6.0707	-6.0790
	0.2740	0.0172
$F_{\min}$	-1.2045	-1.2074

5/  $F=(x_2-x_1^2) + (1-x_1)^2$

$x_0(-1.2, 1); \quad h = 0.7;$

eps	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$
lépések száma:	19	50	277
$x_{\min}$	0.7876	0.8921	0.9960
	0.2336	0.6995	0.9893
$F_{\min}$	0.0486	0.0129	0.0000

$x_{\min}^* (1, 1)$

$F_{\min}^* = 0.$

6/  $F=\exp\left\{\sum_{1}^n 0.75^{i-1} (x_i-0.2i)^2\right\}$

$x_0(-0.8, -0.6, \dots, -1+0.2n)$

$h = \frac{n}{3}$



n = 2

eps	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$
lépések száma	6	17	39
$x_{\min}$	0.1428	0.4029	0.1745
	1.0330	0.2821	0.3868
$F_{\min}$	1.0289	1.0041	1.0001

n = 4

eps	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$
lépések száma	12	44	74
$x_{\min}$	0.3797	0.1767	0.1913
	0.3156	0.3866	0.3980
	-0.0970	0.6014	0.5971
	0.4300	0.7080	0.7877
$F_{\min}$	1.0596	1.0016	1.0000

n = 8

eps	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$
lépések száma	30	81	227
$x_{\min}$	0.2899	0.1711	0.2000
	0.5778	0.4276	0.3978
	0.3830	0.6258	0.6026
	0.4872	0.9210	0.7983
	0.8430	0.9301	1.0032
	0.5814	1.0649	1.2035
	1.2865	1.2254	1.3996
	0.7059	1.4482	1.5942
$F_{\min}$	1.1102	1.0168	1.0000

n = 16

eps	$10^{-2}$
lépések száma	93
$x_{\min}^*$	0.1939
	0.2242
	0.6267
	0.8000
	1.0509
	1.1551
	1.3025
	1.6097
	1.5229
	1.7038
	1.9263
	1.1073
	1.7638
	2.0902
	2.3357
	2.3638
$F_{\min}^*$ =	1.0997
$x_m^*$ (0.2, 0.4, ..., 0.2 n)	
$F_m^*$ = 1	

$$7/ F(\bar{x}) = 100 \left\{ [x_3 - 10 \psi]^2 + [\sqrt{x_1^2 + x_2^2} - 1]^2 \right\} + x_3^2$$

$$2\pi\psi = \arctg \frac{x_2}{x_1} \quad x_1 > 0$$

$$= \pi + \arctg \frac{x_2}{x_1} \quad x_1 < 0$$

$$x_0(-1, 0, 0)$$

h	2	2	1.5	2
eps	0.1	0.01	0.001	$10^{-5}$
lépések száma	25	54	85	4934
	0.88493	0.91179	1.0668	1.0000
$x_m$	0.43995	0.40924	0.0000	0.0079
	0.71295	0.67047	0.0000	0.0126
$F_{min}$	0.56767	0.44965	$4.4565_x 10^{-3}$	$1.5801_x 10^{-4}$

$$8/ F(\bar{x}) = (\sqrt{m^2 + x_3^2} - 2)^2 + (x_1 - x_2)^2 + \frac{x_3}{100 m}$$

$$m = x_1 + x_2$$

$$x_0(0, 2, 1)$$

$$h = 6$$

eps	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	1819	3944
$x_m$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.97337 \\ 0.97314 \\ 0.45994 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.0003 \\ 1.0001 \\ 2.7332 \times 10^{-4} \end{array} \right.$
$F_{min}$	$2.3627 \times 10^{-3}$	$1.5108 \times 10^{-6}$

$$9/ F(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n 0.75^{i-1} (x_i - 0.2i)^2 + 1$$

$$x_0(-0.8, -0.6, \dots, -1 + 0.2 n)$$

$$h = 1$$

n = 4			
eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	5	21	40
$x_m$	0.40312	0.18297	0.19775
	0.63589	0.41562	0.40175
	0.85664	0.64030	0.59868
	0.61527	0.78984	0.79962
$F_m$	1.1344	1.0014	1.0000

n = 8			
eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	27	57	124
$x_m$	0.01622	0.18363	0.20107
	0.51643	0.40341	0.39969
	0.63580	0.60681	0.59867
	0.56547	0.78540	0.80131
	0.94863	0.92847	0.99925
	0.99124	1.2344	1.2002
	1.1981	1.3860	1.4000
$F_{min}$	1.7471	1.5753	1.5988
	1.1022	1.0024	1.0000

n = 16			
eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	167	289	608
$F_{min}$	1.0597	1.0072	1.0001
$x_m^*$	(0.2, 0.4, ..., 0.2 n)		
$F_m^*$	= 1		

$$10/ F(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n 100^{i-1} (x_{n+i} - x_1^2)^2 + \sum_{i=1}^n (i-x_i)^2$$

$$x_0 \quad \overset{1}{(-1.2, -1.2, \dots, -1.2, \overset{n}{1}, \overset{n+1}{1}, \dots, \overset{2n}{1})}$$

$$h = 1$$

$$n = 1$$

eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	6	13	183
$F_{\min}$	$5.8872 \times 10^{-2}$	$2.4306 \times 10^{-2}$	$3.9997 \times 10^{-5}$

$$n = 2$$

eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	57	85	37002
$F_{\min}$	3.2603	3.0023	$4.9913 \times 10^{-2}$
$F_m^x = 0.$			

$$11/ F(\bar{x}) = \sum_i [(e^{-x_1 i} - e^{-x_2 i}) - x_3 (e^{-i} - e^{-10i})]$$

$$i = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$$

$$h = 6$$

$$x_0 (0, 20, 1)$$

eps		0.01	$10^{-5}$
lépések száma		3	534
$F_{\min}$		0.28322	0.044825

$$x_0 (2, 5, 10, 10)$$

eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	5	14	2347
$F_{\min}$	0.079649	0.036656	0.0014363

$$x_0 (0, 0, 10)$$

eps		0.01	$10^{-5}$
$F_{\min}$		$2,3629 \times 10^{-3}$	$4.1575 \times 10^{-4}$
	$x_0(0, 10, 1)$		
eps		0.01	$10^{-5}$
lépések száma		3	
		0.18645	
	$x_0(0, 10, 10)$		
eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	8	12	14841
$F_{\min}$	0.26137	0.11865	$8.9964 \times 10^{-4}$
	$x_0(0, 10, 20)$		
eps		0.01	$10^{-5}$
lépések száma		13	32
$F_{\min}$		$8.3673 \times 10^{-3}$	$2.6114 \times 10^{-3}$
	$x_0(0, 20, 0)$		
eps			$10^{-5}$
lépések száma			17
$F_{\min}$			$2.4490 \times 10^{-2}$
	$x_0(0, 20, 10)$		
eps		0.01	$10^{-5}$
lépések száma		8	22910
$F_{\min}$		0.29653	0.010917
	$x_0(0, 20, 20)$		
eps	0.1	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	14	16	18
$F_{\min}$	0.049959	0.045995	0.45629

$$12/ F(\bar{x}) = ((e^m + e^{-m})/400-1)^2 + x_1/5$$

$$m = \sqrt{x_1^2 + 4x_2^2}$$

$$x_0(0, 0)$$

$$h = 2$$

eps	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	7	13
$x_m$	$\begin{cases} -6.0000 \\ 0.0000 \end{cases}$	$\begin{cases} -6.0770 \\ 0.01576 \end{cases}$
$F_{min}$	-1.1999	-1.2074
$x_m^* = (6, 0)$		

Megjegyzés:  $(x_1)_m$  a ch  $x_1 = 200$  egyenlet megoldása

$$F_m^* \approx -1.2.$$

$$13/ F(\bar{x}) = \frac{1}{1 + (x_1 - x_2)^2} + \sin\left(\frac{1}{2} \pi x_2 x_3\right) + \\ + \exp\left(-\left(\frac{x_1 + x_3}{x_2} - 2\right)^2\right)$$

$$x_0(0, 1, 2)$$

$$h = 6$$

eps	0.01	$10^{-5}$
lépések száma	4	13
$x_m$	$\begin{cases} 6.3526 \\ -1.5660 \\ 11.072 \end{cases}$	$\begin{cases} 6.6876 \\ -1.4971 \\ 11.354 \end{cases}$
$F_m$	-0.84580	-0.98529

$$14/ -F(\bar{x})$$

$$x_0(0, 1, 2)$$

$$h = 1.5$$

$$\text{eps} = 10^{-2}$$

lépések száma 53

$$x_m = \begin{cases} 0.96070 \\ 1.0432 \\ 1.1102 \end{cases}$$

$$F_{\min} \quad -2.9626 \quad x_m^x(1, 1, 1)$$

$$F_m^x = -3.$$

$$15/ F(\bar{x}) = \left(\frac{x_1 - 3}{100}\right)^2 - (x_2 - x_1) + e^{20(x_2 - x_1)}$$

$$x_0(0, 1)$$

$$h = 1.5$$

$$\text{eps} = 10^{-5}$$

lépések száma 91

$$x_m \quad \begin{cases} -0.19149 \\ -0.34143 \end{cases}$$

$$F_{\min} = 0.20081$$

16/ A CHEBYQUAD elnevezésű ALGOL procedure által definiált függvény.

$$x_0 \left( \frac{1}{n+1}, \frac{2}{n+1}, \dots, \frac{n}{n+1} \right)$$

$$h = 3.5$$

$$\text{eps} = 10^{-3}$$

n =	2	4	8
-----	---	---	---

lépések száma	93	186	304
---------------	----	-----	-----

$F_m$	$1.0094 \times 10^{-6}$	$1.7562 \times 10^{-4}$	$2.1683 \times 10^{-2}$
-------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

17/ Feladatok korlátozó feltételekkel

$$F(\bar{x}) = x_1^2 + x_2^2 - 1;$$

1/ Megengedett tartomány:  $x_1^2 + x_2^2 \leq 1 \wedge x_1 \geq 0; x_m^x(0;0)$

$$F_m^x = -1$$



a/ kezdőpont: (1;1) (a tartományon kívül)

lépéshosszuság: (1;1)

lépések száma: 16

$x_m$  : (5,5053x10<sup>-4</sup>; 9,0899x10<sup>-4</sup>)

$F_m$  : - 1,0000

b/ Kezdőpont (1;0) (a tartomány határán)

lépéshosszuság: (0,3; 0,3)

lépések száma: 12

$x_m$  : (3,8627x10<sup>-3</sup>; 0,0000)

$F_m$  : -0,99999

c/ Kezdőpont (0,5; 0,5) (a tartományon belül)

lépéshosszuság: (1; 1)

lépések száma: 20

$x_m$  : (7,9637x10<sup>-4</sup>; -6,1065x10<sup>-4</sup>)

$F_m$  : -1,0000

2/ Megengedett tartomány:  $x_1 > 0.5 \wedge x_1 - |x_2| > 0.5$

$x_m^x$  (0.5; 0)

$F_m^x = -0.75$

Kezdőpont: (2; 0)

lépéshosszuság: (2; 1)

lépések száma: 5

$x_m$  : (0.56445; 0.058602)

$F_m$  : -0.67796

18/ Általánosított félgömb

$$F(\bar{x}) = 1 - \sqrt{1 - \sum_1^n x_i^2}$$

Megengedett tartomány:  $x_1 > 0.5 \wedge x_1 - |x_2| > 0.5$

$x_0$  ( $\frac{1}{1}, \frac{2}{0}, \dots, \frac{n}{0}$ )

$\text{eps} = 10^{-5};$

n	2	3	4	8	16
lépések száma	88	159	127	268	646
$x_m$	0.6370	0.5202	0.5593	0.5084	0.5053
	0.1370	-0.0202	0.0593	0.0084	0.0052
		0.1665	-0.0561	0.0614	0.0193
			0.0570	0.0558	0.0081
				-0.0387	0.0074
				0.0106	0.0126
				0.0425	0.0161
				0.0117	0.0076
					0.0108
					0.0052
					0.0418
					0.0322
					0.0057
					0.0104
					-0.0062
					-0.0157
$F_m$	0.2414	0.1626	0.1766	0.1450	0.1396
$x_m^*$	( $\frac{1}{0.5}, \frac{2}{0}, \dots, \frac{n}{0}$ )				
$F_m^*$	= 0.1340				

### 18.7 A szimplex módszer alkalmazásával kapcsolatos néhány tapasztalat

Természetes, hogy a kezdőpont megválasztásának a számítási időszükséglet és az elért pontosság szempontjából nagy jelentősége van. Alkalmas kezdőpont kiválasztása nehéz. A lépéshosszuság megválasztásának csak annyiban van jelentősége, hogy ha kis lépéshosszuságot választunk és a szélsőérték helyétől messze vagyunk, a számítás aránytalanul hosszú ideig tart. Tapasztalat szerint célszerű nagy kezdő lépéshosszuságot választani, korlátozó feltételek esetén lehetőleg a megengedett tartomány méreteivel összemérhetőt, mert így hamarabb jutunk célhoz, a tér nagy részét "tekinthetjük át", a nagyméretű szimplexekkel való számolás látszólag felesleges lépései idővel a gyorsaság növekedésével megtérülnek. Adott pontosság eléréséhez szükséges lépések száma azonos típusu függvények esetén a független változók számának közelítőleg lineáris függvénye.

Más optimalizáló módszerekkel való összehasonlítás nehéz, mert a szükséges lépések száma a lépéshosszúságtól is függ, az irodalomból ismert más módszerek esetében sokszor ez nem lehet összehasonlítási alap, mert a lépéshosszuság a módszer természetéből adódik. Azért is nehéz az összehasonlítás, mert különféle módszerek alkalmazása esetén egy lépés elvégzése igen eltérő gépidőt igénylő műveletsorozatot jelent.

Általánosságban meg lehet jegyezni, hogy hasonló típusú függvényeknél nagyobb számú független változó és nagyobb pontosság előírása esetén biztosabban találjuk meg a szélsőérték helyét, ilyen esetekben bonyolultabb algoritmusokkal dolgozó újabb eljárásokkal is összemérhető eredményt kapunk. Gyakorlati szempontból - figyelembe véve az

algoritmus egyszerűségét - minden vizsgált modell-függvényre kielégítő eredmények adódtak.

A módszer nem garantálja, hogy pl. több minimum létesítése esetén adott kezdőpontból adott lépéshosszussággal elindulva az abszolút minimumot kapjuk meg. Ha több kezdőpontból, különböző lépéshosszúságokkal kiindulva ugyanezt a minimumot kapjuk, akkor nagy valószínűséggel állíthatjuk, hogy az abszolút minimumot találtuk meg.

Irodalom a 18. melléklethez

- [18. 1] Powell, M.J.D.: Finding minima of functions of several variables.  
Conference on "The State of the Art in Numerical Analysis", Birmingham University, July, 1965.
- [18. 2] Powell, M.J.D.: SIAM Review, 12, (1970, Jan.), 79-97.
- [18. 3] Powell, M.J.D.: Mathematical Programming, 1 (1971) 26-57.
- [18. 4] Jenson, V.G., Jeffreys, G.V.: Mathematical Methods in Chemical Engineering,  
Academic Press, London, New York, 1963.
- [18. 5] Powell, M.J.D.: The Computer Journal, 7 (1964, Jul.), 155-162.
- [18. 6] Fletcher, R.: The Computer Journal, 8 (1965, Apr.), 33-40.
- [18. 7] Buzzi Ferraris, G., Ing. Chim. Ital., 4 (1968. Dec.), 171-192.
- [18. 8] Brookes, S.H., Mickley, M.R.: Biometrics, 17 (1961) 48.
- [18. 9] Himsworth, F.R.: Trans. Inst. Chem. Engrs., 40 (1962) 347.
- [18. 10] Spendley, W., Hext G.R., Himsworth, F.R.: Technometrics, 4 (1962) 441-461.
- [18. 11] Lowe, C.W.: Trans. Instn. Chem. Engrs., 42 (1964) T334-T344.
- [18. 12] Nelder, J.A., Mead, R.: The Computer Journal, 7 4.sz. (1965. Jan.), 308-313.

- [18. 13] O'Callaghan, R.M., de D. Masarnu, J., Benaroya, G.,  
Chimie et Industrie - Génie Chimique, 98 8. sz.  
(1967. Nov.), 1400-1405.
- [18. 14] Pallai I., op. cit. [182]
- [18. 15] Vámos T., op. cit. [181]
- [18. 16] Keviczky, L., Period. Polytechn. El. Eng., 14 (1970)  
231-241.
- [18. 17] Fenyő, I., Frey, T.: Matematika villamosmérnököknek.  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964. 1. kötet, 729.o.

Chemical engineering calculation methods for  
investigating phase and chemical equilibria.

Summary

1. Critical pressures of liquids can be calculated on the basis of the additivity of their logarithms. Atomic, group and bond increments are given. The value of some of the increments depends on the number of carbon atoms in the molecule.

The logarithmic values of critical parameters and those of the critical coefficient  $X_c$  in different homologous series of organic compounds can be calculated from the number of carbon atoms  $n$  by equations of type

$$\log X_c = b \cdot \log/n+c/ + d$$

where  $b, c, d$  are constants.

2. Methods are given for the approximate calculation of vapour pressures of liquids. The constant of the van der Waals vapour pressure equation can be calculated from atomic and bond increments.

According to Dreisbach, measuring the temperature from  $-230^\circ\text{C}$ , it is enough to know one pair of values of temperature and pressure  $t_\infty, p_\infty$  characteristic for each group of compounds, and a further one, altogether two pairs of temperature-pressure data to calculate the vapour pressure with equation

$$\log p = A - \frac{B}{t + 230}$$

at any desired temperature.

But the knowledge of the structural formula of the mentioned compound is also enough for this purpose. Namely constant A may be calculated from increments.

The disadvantage of this method for estimating vapour pressures is, that when employed it is not sufficient to know to which group of compounds the compound belongs, but the method is more advantageous compared to that of Dreisbach, since employing it boiling points for 1 mm of Hg can be estimated with an error generally about the half of that of the former.

3. It has been demonstrated that the van der Waals equation of state is in better agreement with the experimental data when its constants are determined by the proper use of the least square method. From the so determined constants a new reference state can be deduced and there exist between the parameters of this reference state and the molecular structure similar relations to those for estimating critical properties.
4. The relation between the surface tension  $\gamma$  of a liquid and its viscosity  $\eta$  can be expressed by the relation:

$$\log \log \eta = m \gamma^{1/4} - 2.9$$

where m is calculated from atomic and bond increments.

The constant of the Eötvös equation, the temperature coefficient of the molar surface energy can be calculated from atomic and bond increments too.



5. A method has been developed for determining equations of true-boiling-point curves. The equation has been applied for calculating some physico-chemical properties of mixtures.
6. The vapour liquid equilibrium ration,  $K$ , can be expressed as a function of temperature  $T$  and pressure by the equation

$$\ln K = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \ln P^{-\alpha}$$

where  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  and  $\alpha$  are constants, the last being equal approximately to 0.9 all compounds investigated.

When  $a_0 = \ln KP_0^\alpha$  then our equation becomes

$$\ln \frac{KP^\alpha}{(KP)_0^\alpha} = \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2}$$

This equation may be regarded a special form of the corresponding state principle. Graphs representing the  $K$  ratios have a common intercept. This means that the behaviour of different compounds appropaches the ideal gas state at high temperatures and consequently there is no difference in thier  $K$  values.

Our calculations were carried out for n-alkanes from  $CH_4$  to  $C_{11}H_{24}$  in the temperature and pressure range 0-500 °F and 10-1000 psia. The mean difference between the calculated and measured data was about 4 %. The relations have been successfully used in the solution of our modelling problems and they might prove useful also in other calculations in the oil industry.

7. It has been proved that the equation and the system of equations, respectively, determining the equilibrium conversion have one, and only one root possessing physical meaning, regardless of both the composition of the initial mixture and the numerical value of the equilibrium constants.

In the case of simple reactions it seems to be expedient to apply the substitution, employed in the proof also when calculating the numerical value of the equilibrium conversion, whereby the original equation is transformed into a more readily solvable equation and, at the same time, the determination of the error in the root calculated by the method of false position is facilitated.

8. A method and an algorithm has been elaborated for judging homogeneity of a set of measured data by applying cyclically the method of Dean and Dixon for selecting outliers.
9. An optimization method has been elaborated based on a modified sequential simplex method.

The scope of the method is to find the minimum point of the function of  $n$  variables:

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

The application of this method is advantageous when the function  $F$  is very complicated or the value of the function is to be calculated by a technological model. The first step of calculation is the construction of a regular simplex /in the case of two, and three independent variables, resp. that of a regular triangle, and tetrahedron resp./ in the space of independent variables.

The given starting point is one vertex of the simplex, further one edge and all altitudes are parallel to the axes of the coordinate system.

Some procedures have been worked out in Gier Algol 4. The method is capable for model optimization of chemical processes described by a relatively great number of parameters.

10. A method is given for approximating experimental data by the following equation:

$$y = a_0 + a_1 x + b_1 \varphi_1(x, c_1) + b_2 \varphi_2(x, c_2)$$

where  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  are constants,  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are given functions under the condition that constants  $c_1$  and  $c_2$  are common for several sets of measurements.

The constants  $c_1$  and  $c_2$  are determined by the above sequential simplex method.

11. A computer method is given for approximating several sets of measured data by functions of the same type under the condition that the graphs representing the different sets of measurements have a common intercept. The abscissa of this common intercept is determined by optimization technics.
12. There is summarized the methodology of determination and application of phenomenological relations in chemical engineering starting from filtering measured data through modelling the phenomena until applying models in deterministic and decision systems.

A TANULMÁNYOK sorozatban eddig megjelentek:

- 1/1973 Pásztor Katalin: Módszerek Boole-függvények minimális vagy nem redundáns,  $\{\wedge, \vee, \neg\}$  vagy  $\{\text{NOR}\}$  vagy  $\{\text{NAND}\}$  bázisbeli, zárójeles vagy zárójel nélküli formuláinak előállítására
- 2/1973 **Вашкеви Иштван: Расчленение многосвязных промышленных процессов с помощью вычислительной машины**
- 3/1973 Ádám György: A számítógépipar helyzete 1972 második felében
- 4/1973 Bányász Csilla: Identification in the Presence of Drift
- 5/1973\* Gyürki J.-Laufer J.-Girnt M.-Somló J.: Optimalizáló adaptív szerszámgepirányítási rendszerek
- 6/1973 Szelke Erzsébet-Tóth Károly: Felhasználói Kézikönyv /USER MANUAL/ a Folytonos Rendszerek Szimulációjára készült ANDISIM programnyelvhez
- 7/1973 Legendi Tamás: A CHANGE nyelv/multiprocesszor
- 8/1973 Klafszky Emil: Geometriai programozás és néhány alkalmazása
- 9/1973 R.Narasimhan: Picture Processing Using Pax
- 10/1973 Dibuz Ágoston-Gáspár János-Várszegi Sándor: MANU-WRAP hátlap huzalozó. MSI-TESTER integrált áramköröket mérő, TESTCMAT-C logikai hálózatokat vizsgáló berendezések ismertetése
- 11/1973 Matolcsi Tamás: Az optimum-számítás egy új módszeréről
- 12/1973 Makroprocesszorok, programozási nyelvek. Cikkgyűjtemény az NJSzT és SzTAKI közös kiadásában. Szerkesztette: Legendi Tamás
- 13/1973 Jedlovsky Pál: Új módszer bonyolult rektifikáló oszlopok vegyész mérnöki számítására
- 14/1973 Bakó András: MTA Kutatóintézeteinek bérszámfejtése számítógéppel
- 15/1973 Ádám György: Kelet-nyugati kapcsolatok a számítógépiparban

A \*-gal jelölt kivételével a sorozat kötetei megrendelhetők az Intézet könyvtáránál /Budapest, I. Uri u. 49./

- 16/1973 Fidrich Ilona-Uzsoky Miklós: LIDI-72 LIstakezelő rendszer a DIgitális Osztályon, 1972. évi változat
- 17/1974 Gyürki József: Adaptiv termelésprogramozó rendszer /APS/ termelő műhelyek irányítására
- 18/1974 Pikler Gyula: MINI-Számítógépes interaktiv alakatrész-programiró rendszer NC szerszámgépek automatikus programozásához
- 19/1974 Gertler, J.-Sedlak, J.: Software for process control
- 20/1974 Vámos, T.-Vassy, Z.: Industrial Pattern Recognition Experiment - A Syntax Aided Approach
- 21/1974 A KGST I.-15-1.: Diszkrét rendszerek automatikus tervezése c. témában 1973. februárban rendezett szeminárium előadásai
- 22/1974 Arató, M.-Benczúr, A.-Krákli, A.-Pergel, J.: Stochastic Processes, Part I.
- 23/1974 Benkó Sándor-Renner Gábor: Erősen telített mágnes körök számítógépes tervezési módszere
- 24/1974 Kovács György-Franta Lászlóné: Programcsomag elktronikus berendezések hátlaphuzalozásának tervezésére
- 25/1974 Járdán R. Kálmán: Háromfázisu tirisztoros inverterek állandósult tranziens jelenségei és belső impedanciája
- 26/1974 Gergely József: Numrikus módszerek sparse mátrixokra
- 27/1974 Somló János: Analitikus optimalizálás
- 28/1974 Vámos Tibor: Tárgyfelismerési kísérlet nyelvi módszerekkel

Felelős kiadó:

MTA Számítástechnikai és Automatizálási  
Kutató Intézet

Jelen dolgozat a 4.3.1  
"Összetett rendszerek matemati-  
kai modellezésének és optima-  
lizálásának algoritmusai és a-  
zok vegyipari alkalmazása" c.  
intézeti alapkutatói téma ke-  
retében készült.

Beérkezett: 1974. július 5.



