

## 30. ZADATAK

Izračunati koeficijente aktiviteta obiju komponenata u sustavu kloroform (1) – aceton (2) za otopinu sastava  $x_1=0,5143$  pri temperaturi od  $35,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na temelju mjernih podataka (tablica), ako je standardno stanje:

a) čista tvar

b) beskonačno razrijeđena otopina

Grafički prikazati ovisnosti ukupnog tlaka i parcijalnih tlakova o sastavu sustava.

Podaci:

|                   |       |        |        |        |        |        |        |        |       |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $x_1$             | 0     | 0,0588 | 0,1232 | 0,1853 | 0,2970 | 0,5143 | 0,7997 | 0,9175 | 1,0   |
| $p_1/\text{mmHg}$ | 0     | 9,2    | 20,4   | 31,9   | 55,4   | 117,8  | 224,4  | 267,1  | 293,1 |
| $p_2/\text{mmHg}$ | 344,5 | 323,2  | 299,3  | 275,4  | 230,3  | 135,0  | 37,5   | 13,0   | 0     |

Gibbsova energija i fugacitivnost

$$(dg)_T = RT d \ln f$$

Gibbsova energija nema apsolutni iznos

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$$

Aktivnost je relativna fugacitivnost

$$g = g^\circ + RT \ln a$$

Aktivnost mjeri odstupanje Gibbsove energije sustava od Gibbsove energije standardnog stanja

Za komponente u smjesi:

$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

## Standardno stanje čista tvar:

Jednadžba ravnoteže para-kapljevina

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right]$$

Prepostavke: idealno vladanje pare, mali raspon vrelišta, niski tlakovi

$$y_i p = x_i \gamma_i^L p_i^\bullet$$

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} = \frac{p_i}{x_i p_i^\bullet}$$

$$p_1^\bullet = p_1(x_1 = 1) = 293,1 \text{ mmHg}$$

$$p_2^\bullet = p_2(x_1 = 0) = 344,5 \text{ mmHg}$$

$$\gamma_1^L = \frac{p_1(x_1 = 0,5143)}{x_1 p_1^\bullet} = \frac{117,8}{0,5143 \cdot 293,1} = 0,781471$$

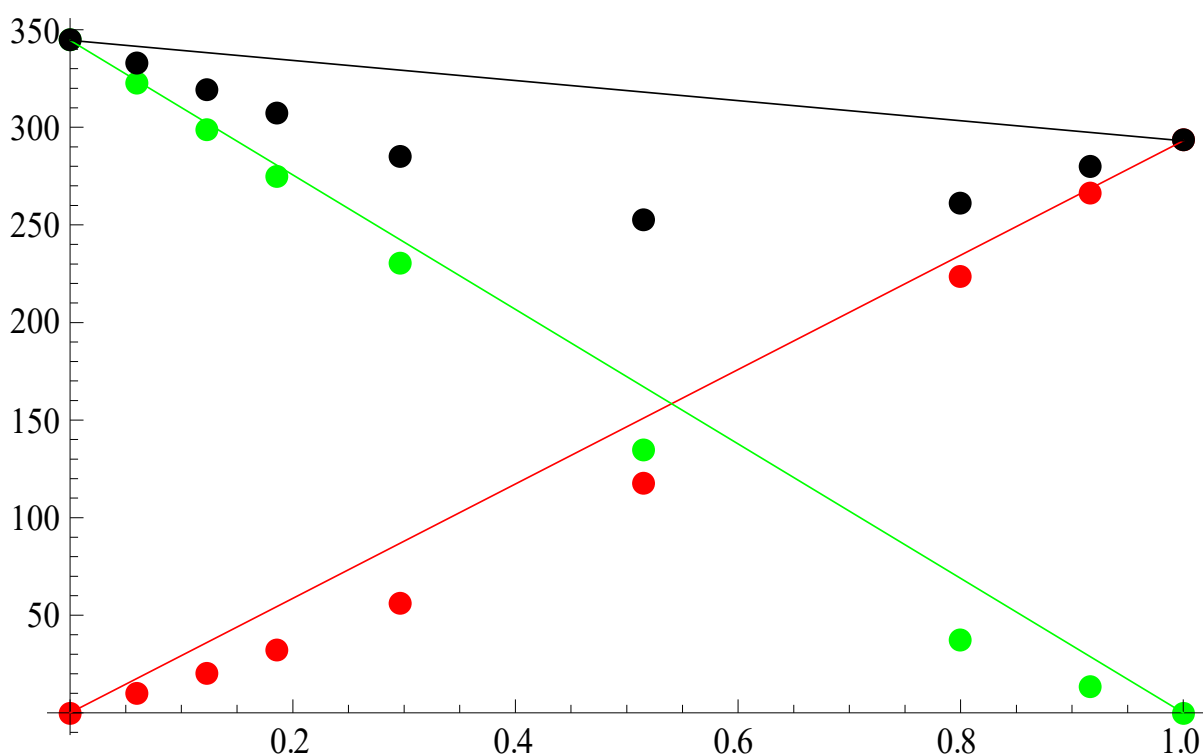
$$\gamma_2^L = \frac{p_2(x_1 = 0,5143)}{x_2 p_2^\bullet} = \frac{135,0}{(1 - 0,5143) \cdot 344,5} = 0,80682$$

Ukupni tlak

$$p = p_1 + p_2$$

| $p/\text{mmHg}$ | 344,5 | 332,4 | 319,7 | 307,3 | 285,7 | 252,8 | 261,9 | 280,1 | 293,1 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

Graf:



Gibbsova energija miješanja:

$$g^{\text{M}} = RT \left( x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2 \right)$$

$$g^{\text{M}} = RT \left( x_1 \ln \frac{p_1}{p_1^{\bullet}} + x_2 \ln \frac{p_2}{p_2^{\bullet}} \right)$$

Eksces Gibbsova energija:

$$g^{\text{ex}} = RT \left( x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \right)$$

Standardno stanje beskonačno razrijeđena otopina:

Primjenjuje se obično za asimetrične otopine

Ovdje služi kao ilustracija

Jednadžba ravnoteže para-kapljevina

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = \gamma_{Hi} x_i k_{Hi}$$

Prepostavke: idealno vladanje pare

$$y_i p = \gamma_{Hi} x_i k_H$$

$$\gamma_{Hi} = \frac{y_i p}{x_i k_H} = \frac{p_i}{x_i k_{Hi}}$$

Henryjeve konstante

$$k_{Hi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i}$$

|                   |       |        |        |        |        |        |        |        |       |
|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $x_1$             | 0     | 0,0588 | 0,1232 | 0,1853 | 0,2970 | 0,5143 | 0,7997 | 0,9175 | 1,0   |
| $p_1/\text{mmHg}$ | 0     | 9,2    | 20,4   | 31,9   | 55,4   | 117,8  | 224,4  | 267,1  | 293,1 |
| $p_2/\text{mmHg}$ | 344,5 | 323,2  | 299,3  | 275,4  | 230,3  | 135,0  | 37,5   | 13,0   | 0     |

$$k_{H1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{p_1}{x_1} \approx \frac{9,2}{0,0588} = 156,463 \text{ mmHg}$$

$$k_{H2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{p_2}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{p_2}{1 - x_1} \approx \frac{13,0}{1 - 0,9175} = 157,576 \text{ mmHg}$$

$$\gamma_{\text{H1}} = \frac{p_1(x_1 = 0,5143)}{x_1 k_{\text{H1}}} = \frac{117,8}{0,5143 \cdot 156,463} = 1,46392$$

$$\gamma_{\text{H2}} = \frac{p_2(x_1 = 0,5143)}{x_2 k_{\text{H1}}} = \frac{135,0}{(1 - 0,5143) \cdot 157,576} = 1,76391$$

