

30. ZADATAK

Izračunati koeficijente aktivnosti 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/mmHg	0	9,2	20,4	31,9	55,4	117,8	224,4	267,1	293,1
p_2/mmHg	344,5	323,2	299,3	275,4	230,3	135,0	37,5	13,0	0

Gibbsova energija i fugacitivnost

$$(dg)_T = RTd \ln f$$

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

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

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

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

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

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

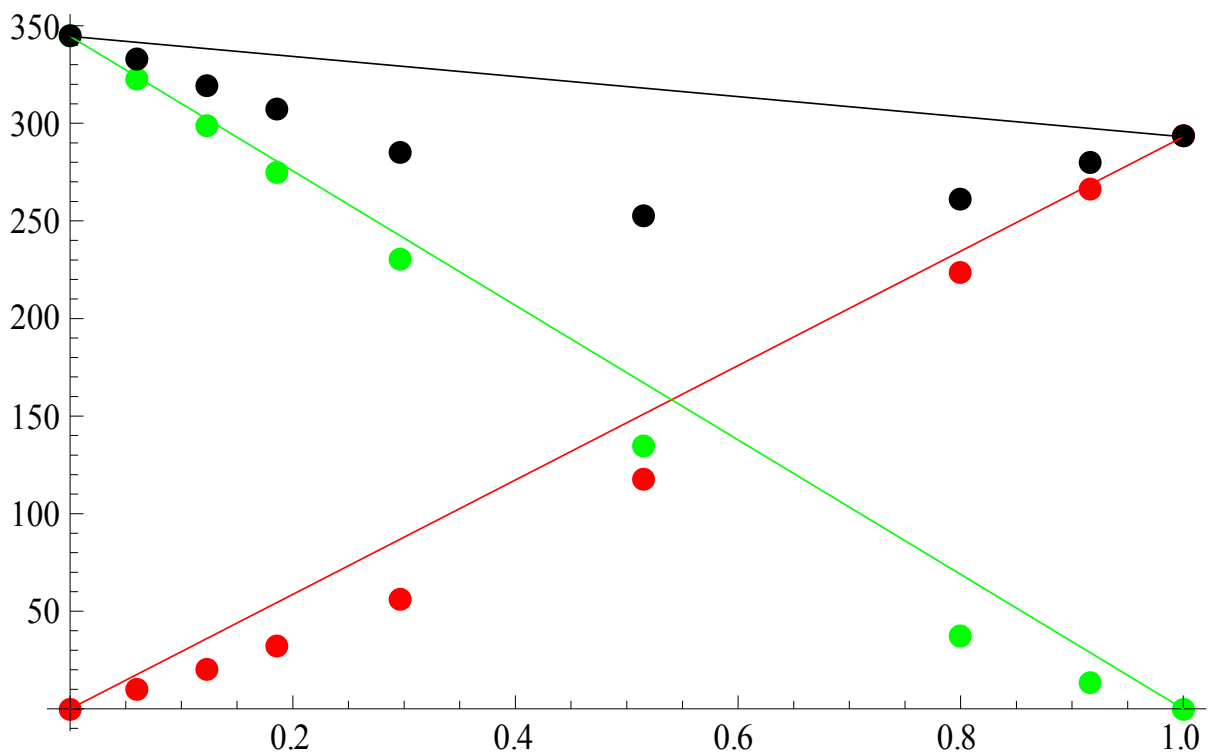
$$\gamma_2^L = \frac{p_2 (x_1 = 0,5143)}{x_2 p_2^\bullet} = \frac{135,0}{(1 - 0,5143) \cdot 344,5} = 0,80682$$

Ukupni tlak

$$p = p_1 + p_2$$

p/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/mmHg	0	9,2	20,4	31,9	55,4	117,8	224,4	267,1	293,1
p_2/mmHg	344,5	323,2	299,3	275,4	230,3	135,0	37,5	13,0	0

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

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

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

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

