

## II ФУГАСНОСТ И АКТИВНОСТ

### ПОЈАМ ФУГАСНОСТИ

Ако желимо да одредимо промену слободне енергије гаса у зависности од притиска и температуре можемо поћи од израза којим се Гибсова (Gibbs) функција, односно слободна енергија, уводи у термодинамику:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (\text{II-1})$$

где је  $H$  енталпија,  $S$  ентропија, а  $U$  унутрашња енергија система. Из (II-1) се за прираштај слободне енергије добија:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (\text{II-2})$$

Заменом  $dU + PdV = TdS$  (ЗТ50) у (II-2) добија се:

$$dG = VdP - SdT \quad (\text{II-3})$$

Када је температура константна израз (II-3) се своди на

$$dG = VdP \quad (\text{II-4})$$

Једначина (II-4) важи за сваки систем па и за гас. За идеалан гас, једначина (II-4) постаје једнака:

$$dG^{IG} = \frac{nRT}{P} dP = nRT d \ln P \quad (\text{II-5})$$

Интеграцијом (II-5) од неког притиска  $P_1$  до притиска  $P_2$  добија се:

$$\Delta G^{IG} = nRT \int_{P_1}^{P_2} d \ln P = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{II-6})$$

Да би се добио израз за промену слободне енергије реалног гаса мора се запремина у једначини (II-4) изразити из неке једначине за реално гасно стање, нпр. ван дер Валсове (van der Waals) једначине. Пошто се различити гасови могу покоравати различитим емпиријским једначинама, могуће је добити приличан број различитих израза за промену слободне енергије.

Међутим може се поступити и на други начин: Задржи се једноставан математички облик једначине (II-5), а уведе се за реалан гас уместо притиска једна нова величина, фугасност,  $f$ . Сада једначина (II-5), добија облик:

$$dG = nRT d \ln f \quad (\text{II-7})$$

Интеграцијом (II-7) за реалан гас се добија:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (\text{II-8})$$

Уведену фугасност можемо дефинисати као коригован притисак и она тежи притиску на ниским притисцима:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (\text{II-9})$$

## ХЕМИЈСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ ЧИСТОГ ГАСА

Ако једначину (II-5) интегралимо за 1 mol гаса, али не од  $P_1$  до  $P_2$ , већ од неког стандардног притиска  $P^\circ$  до притиска  $P$  добићемо следећи израз за моларну слободну енергију идеалног гаса  $G_m$ :

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{II-10})$$

где је  $G_m^\circ$  стандардна моларна слободна енергија, односно слободна енергија 1 mol-а гаса на стандардном притиску  $P^\circ$  (обично се узима да је једнак 1 bar). Ако се дефиниција хемијског потенцијала примени на чисту супстанцу добија се:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \frac{G}{n} = G_m \quad (\text{II-11})$$

што значи да је хемијски потенцијал чистог гаса  $\mu$  једнак његовој моларној слободној енергији. Ово значи да се једначина (II-10) може написати и на следећи начин:

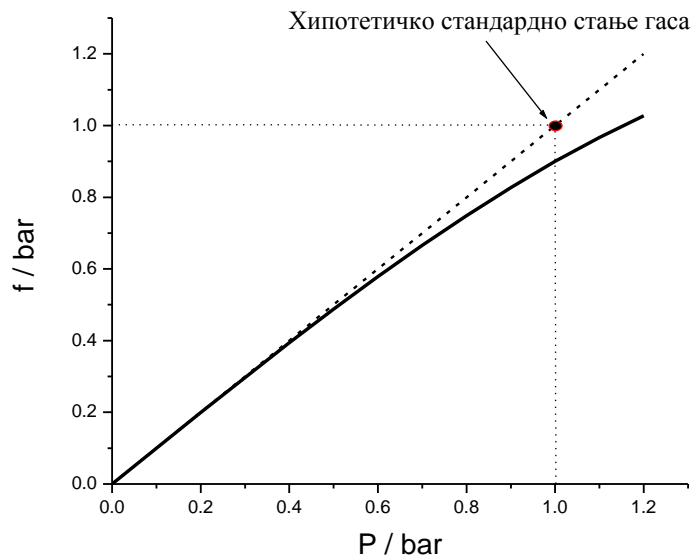
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{II-12})$$

Ако цео поступак поновимо за реалан гас полазећи од једначине (II-7) добићемо сличан израз:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (\text{II-13})$$

где је  $f^\circ$  стандардна фугасност за коју се узима да је:  $f^\circ = P^\circ = 1 \text{ bar}$ . **Стандардно стање за реалан гас је према томе стање јединичне фугасности на јединичном притиску.** То није стварно стање реалног гаса, већ хипотетичко стање које одговара

идеалном гасу на притиску  $P^o = 1 \text{ bar}$ . Добија се из графика  $f = F(P)$  ( $F$  овде означава функцију) екстраполацијом из области ниских притисака, где је  $f = P$ , на притисак од 1 bar-а, *Слика II-1*.



**Слика II-1.** Стандардно стање гаса

## ГРАФИЧКА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ФУГАСНОСТИ ЧИСТОГ ГАСА

Фугасност је потребно одредити да би се могла користити у термодинамичким једначинама. Фугасност чистог реалног гаса је могуће одредити ако су познате моларне запремине или фактори стишљивости тог гаса за различите притиске. Почетна једначина се добија изједначавањем десних страна једначина (II-7) и (II-4):

$$RTd \ln f = V_m dP \quad (\text{II-14})$$

Сада уводимо величину  $\alpha$  која представља разлику између идеалне и стварне запремине једног мола гаса на датом притиску и температури:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_m \quad (\text{II-15})$$

На тај начин (II-14) се трансформише у

$$RTd \ln f = \left( \frac{RT}{P} - \alpha \right) dP = RTd \ln P - \alpha dP \quad (\text{II-16})$$

Пребацивањем  $RTd \ln P$  на леву страну једначине (II-16) добија се

$$RTd \ln \frac{f}{P} = -\alpha dP \quad (\text{II-17})$$

Сада једначину интегралимо:

$$\int_0^{\ln \frac{f}{P}} d \ln \frac{f}{P} = -\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad (\text{II-18})$$

при чему при постављању граница интеграла користимо дефиницију фугасности (II-9).

Резултат интеграције је следећи израз:

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad (\text{II-19})$$

или

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad (\text{II-20})$$

Ако уместо  $\alpha$ , односно моларне запремине гаса  $V_m$ , располажемо са вредностима фактора стишљивости  $Z = PV_m / RT$ , једначину (II-20) ћемо трансформисати користећи следећу везу:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_m = \frac{RT}{P} - \frac{ZRT}{P} = \frac{RT}{P} (1 - Z) \quad (\text{II-21})$$

Једначина (II-20) сада добија облик

$$\ln f = \ln P + \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{II-22})$$

Интеграл у једначинама (II-20) и (II-22) решавају се графичком интеграцијом. Интеграле је понекад могуће решити и аналитички ако је познат облик функције која описује зависност  $\alpha$  или  $Z$  од  $P$ .

## ПРИБЛИЖНА ФОРМУЛА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ФУГАСНОСТИ ЧИСТОГ ГАСА

Једначину (II-20) можемо написати у следећем облику:

$$\frac{f}{P} = e^{-\frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP} \quad (\text{II-23})$$

У случају да  $\alpha$ , не зависи битно од притиска добијамо:

$$\frac{f}{P} = e^{-\frac{\alpha P}{RT}} \quad (\text{II-24})$$

Ако се подсетимо развоја експоненцијалне функције  $e^{-x}$  у Маклоренов ред:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (\text{II-25})$$

узимајући да је  $\alpha P \ll RT$  можемо користити само прва два члана овог развоја и добити једначину (II-24) у следећем облику:

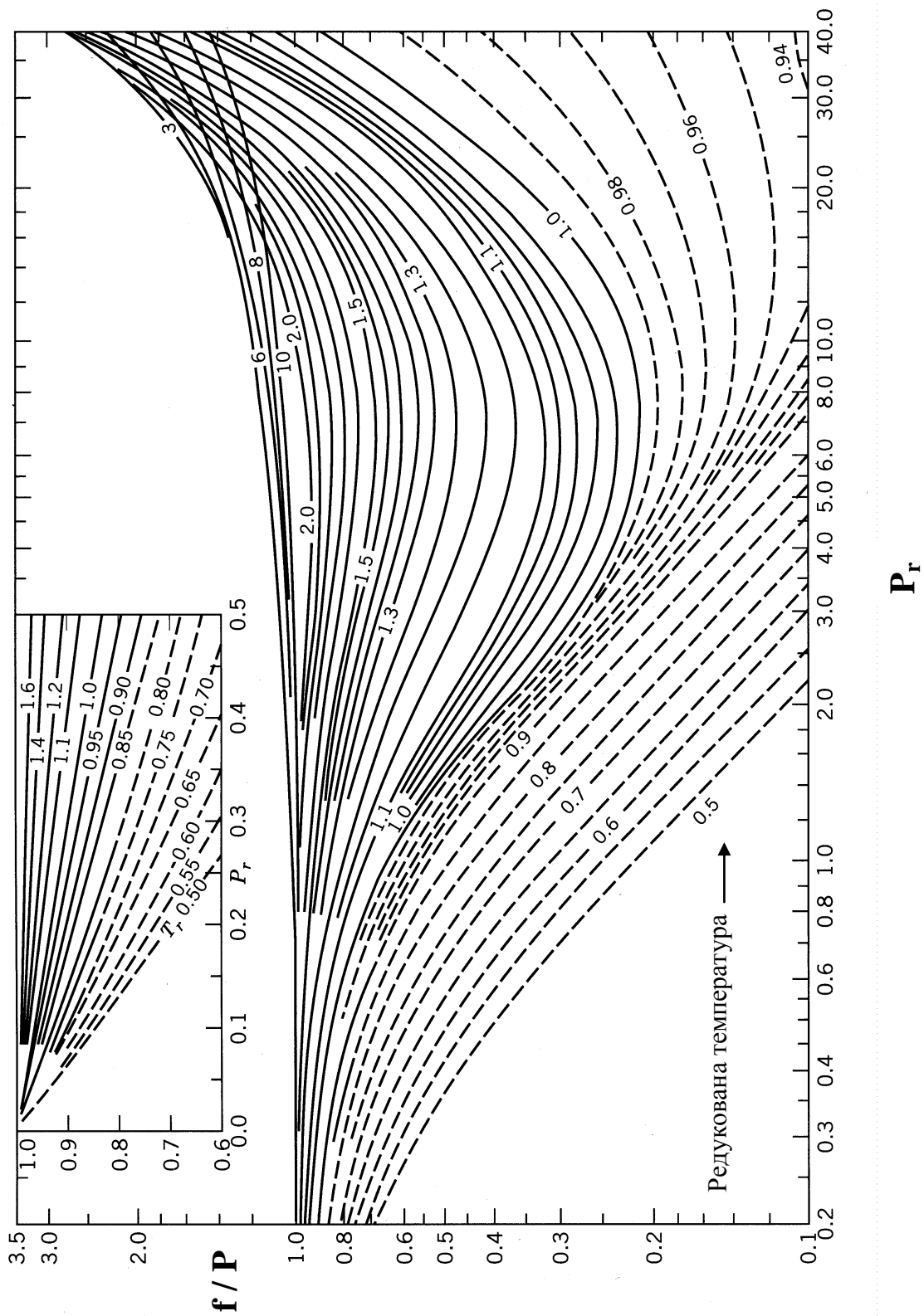
$$\frac{f}{P} = 1 - \frac{\alpha P}{RT} = 1 - \frac{\left(\frac{RT}{P} - V_m\right)P}{RT} = \frac{PV_m}{RT} = Z \quad (\text{II-26})$$

## ОПШТА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ФУГАСНОСТИ ЧИСТОГ ГАСА

Велики број гасова покорав се закону коресподентних стања који каже да ако два гаса имају исте две редуковане величине тада им је иста и трећа. Ако се графички прикаже фактор стишљивости  $Z$  у зависности од редукованог притиска  $P_r = P/P_c$  ( $P_c$  – критичан притисак) за дату вредност редуковане температуре  $T_r = T/T_c$  ( $T_c$  – критична температура) за све овакве гасове тачке ће лежати на једној кривој линији. За неку другу редуковану температуру добиће се друга крива линија, али ће и она описивати одступање од идеалности свих гасова у коресподентном стању. Ова особина гасова може се искористити за одређивање фугасности. Ако се у једначину (II-22) уведе уместо притиска редукован притисак, она задржава потпуно исти математички облик:

$$\ln f = \ln P + \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (\text{II-27})$$

Неколико истраживача је решавало интеграл у једначини (II-27) за различите редуковане температуре. Као резултат добија се дијаграм који даје зависност  $f/P$  од  $P_r$  за низ редукованих температура. Један од тих дијаграма приказан је на *Слици II-2*. Поступак одређивања фугасности је врло једноставан: За задати притисак гаса на датој температури прво се израчунају  $P_r$  и  $T_r$  из познатих вредности за  $P_c$  и  $T_c$  које се могу пронаћи у термодинамичким таблицама. Затим се директно из дијаграма, са криве која одговара или је блиска израчунатој редукованој температури, читава тражена вредност  $f/P$ .



Слика П-2. Зависност  $f/P$  од редукованог притиска за различите редуковане температуре

## ХЕМИЈСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ ГАСА У СМЕШИ

Фугасност је као појам од посебног значаја управо за реалне гасне смеше. Да би смо стигли до овог појма разматраћемо прво хемијски потенцијал гаса у идеалној, а затим и реалној гасној смеси. Извешћемо прво израз за Гибсову функцију (слободну енергију) мешања два идеална гаса. На константној температури  $T$  промена слободне енергије 1 мола идеалног гаса који са притиска  $P_1$  прелази на притисак  $P_2$  једнака је:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{II-28})$$

Ако два идеална гаса праве смешу при чему оба гаса са притиска  $P$  пре мешања прелазе на своје парцијалне притиске  $p_1$  и  $p_2$  у смеси, промена слободне енергије износи

$$\Delta G_{\text{mesanja}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_1 RT \ln \frac{p_1}{P} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{P} \quad (\text{II-29})$$

Ако је крајњи притисак смеси  $P$ , односно  $p_1 + p_2 = P$  добијамо:

$$\Delta G_{\text{mesanja}} = n_1 RT \ln \frac{N_1 P}{P} + n_2 RT \ln \frac{N_2 P}{P} = n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2 \quad (\text{II-30})$$

где су  $N_1$  и  $N_2$  молске фракције гасова у смеси. Ако постоје више од две компоненте у систему, Гибсова функција мешања има облик:

$$\Delta G_{\text{mesanja}} = RT \sum_i n_i \ln N_i \quad (\text{II-31})$$

$\Delta G_{\text{mesanja}}$  може се такође написати и као разлика Гибсове функције смеси и Гибсове функције чистих гасова што увођењем хемијских потенцијала за случај мешања два гаса даје:

$$\Delta G_{\text{mesanja}} = G_{\text{smese}} - G_{\text{cistih gasova}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - (n_1 G_1^\bullet + n_2 G_2^\bullet) \quad (\text{II-32})$$

За чист гас, који се налази на притиску  $P$ , Гибсова функција је дата једначином (II-10). Заменом (II-10) и (II-31) у (II-32), водећи рачуна о томе да се оба гаса пре мешања налазе на притиску  $P^\circ$  и да после мешања дају смешу на истом притиску  $P$ , добија се:

$$n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2 = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - (n_1 G_1^\circ + n_1 RT \ln \frac{P}{P^\circ} + n_2 G_2^\circ + n_2 RT \ln \frac{P}{P^\circ}) \quad (\text{II-33})$$

Изједначајући коефицијенте уз  $n_1$  и  $n_2$  добија се:

$$RT \ln N_1 = \mu_1 - G_1^o - RT \ln \frac{P}{P^o} \quad , \quad RT \ln N_2 = \mu_2 - G_2^o - RT \ln \frac{P}{P^o} \quad (\text{II-34})$$

Одавде следи да хемијски потенцијал идеалног гаса у смеси износи:

$$\mu_1 = G_1^o + RT \ln N_1 + RT \ln \frac{P}{P^o} = G_1^o + RT \ln \frac{N_1 P}{P^o} = G_1^o + RT \ln \frac{p_1}{P^o} \quad (\text{II-35})$$

$$\mu_2 = G_2^o + RT \ln N_2 + RT \ln \frac{P}{P^o} = G_2^o + RT \ln \frac{N_2 P}{P^o} = G_2^o + RT \ln \frac{p_2}{P^o} \quad (\text{II-36})$$

У општем случају хемијски потенцијал идеалног гаса у вишеккомпонентној смеси једнак је:

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \frac{p_i}{P^o} \quad (\text{II-37})$$

Ако се стандардно стање компоненте  $i$  у смеси дефинише као оно у коме је парцијални притисак компоненте  $i$  једнак 1 bar ( $p_i^o = P^o$ ), тада  $G_i^o$  (односи се на чист гас на притиску смеше  $P$ ) постаје једнако са  $\mu_i^o$  (односи се на гас у смеси) па се релација (II-37) може написати у облику:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{p_i}{p_i^o} = \mu_i^o + RT \ln \frac{p_i}{P^o} \quad (\text{II-38})$$

Ако сада посматрамо смешу реалних гасова, фугасност неке компоненте  $i$  у тој смеси можемо дефинисати на следећи начин:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{p_i} = 1 \quad (\text{II-39})$$

што значи да фугасност гаса  $i$  тежи његовом парцијалном притиску, када укупан притисак смеше тежи нули. Имајући у виду изразе (II-12), (II-13) и (II-38) хемијски потенцијал реалног гаса у смеси биће дат на следећи начин:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{II-40})$$

где је  $f_i^o = p_i^o = P^o (= 1 \text{ bar})$  стандардна фугасност гаса  $i$  у смеси.



## ОДРЕЂИВАЊЕ ФУГАСНОСТИ ГАСА У СМЕШИ ГАСОВА

Диференцирањем једначине (II-40) добићемо прираштај хемијског потенцијала изражен преко фугасности,  $d\mu_i = RTd \ln f_i$ , који можемо изједначити с прираштајем хемијског потенцијала израженим преко парцијалне моларне запремине,  $d\mu_i = \bar{V}_i dP$ , а који следи из једначине (I-53) :

$$RTd \ln f_i = \bar{V}_i dP \quad (\text{II-41})$$

Слично ранијем поступку сада уводимо величину  $\alpha_i$  која представља разлику између идеалне запремине 1 мола и парцијалне моларне запремине компоненте  $i$  гасне смеше на датом притиску и температури:

$$\alpha_i = \frac{RT}{P} - \bar{V}_i \quad (\text{II-42})$$

На тај начин из (II-41) и (II-42) добијамо:

$$RTd \ln f_i = \left( \frac{RT}{P} - \alpha_i \right) dP = RTd \ln P - \alpha_i dP \quad (\text{II-43})$$

Пошто једначину у оваквом облику не можемо интегралити од  $P = 0$  ( $\ln 0 = -\infty$ ), интегралитићемо је од неког ниског притиска  $P^*$  до неког притиска  $P$ :

$$\int_{f_i^*}^{f_i} d \ln f_i = \int_{P^*}^P d \ln P - \frac{1}{RT} \int_{P^*}^P \alpha_i dP \quad (\text{II-44})$$

чиме се добија:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \ln \frac{P}{P^*} - \frac{1}{RT} \int_{P^*}^P \alpha_i dP \quad (\text{II-45})$$

где је  $f_i^*$  фугасност компоненте  $i$  на укупном притиску  $P^*$ . Како је парцијални притисак гаса  $i$  у смеши на притиску  $P^*$  дат изразом  $p_i^* = N_i P^*$  једначина (II-45) се може средити на следећи начин:

$$\ln f_i = \ln N_i P + \ln \frac{f_i^*}{p_i^*} - \frac{1}{RT} \int_{P^*}^P \alpha_i dP \quad (\text{II-46})$$

Ако пустимо да  $P^* \rightarrow 0$  и искористимо дефиницију (II-39) добијамо коначни израз за фугасност гаса у смеши:

$$\ln f_i = \ln N_i + \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha_i dP \quad (\text{II-47})$$

Када не располажемо подацима за гасне смеше из којих можемо одредити  $\alpha_i$ , врло је корисно имати неку приближну релацију из које се са довољном тачношћу може одредити  $f_i$  на релативно једноставан начин. Разлика другог и трећег члана, на десној страни једначине (II-47) има исти облик као фугасност чистог гаса дата једначином (II-20). Ако од једначине (II-47) одуземо једначину (II-20), означавајући при том са  $f_i^\bullet$  и  $V_i^\bullet$  фугасност и моларну запремину чистог гаса, добијамо:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^\bullet N_i} = -\frac{1}{RT} \int_0^P (\alpha_i - \alpha) dP = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i^\bullet) dP \quad (\text{II-48})$$

За многе гасне смеше, чији се конституенти не понашају као идеални гасови, парцијалне моларне запремине гасова су једнаке моларним запреминама чистих гасова на истом укупном притиску. Иако гасови нису идеални њихова смеша се понаша као идеална гасна смеша и нема промене запремине приликом мешања. У том случају десна страна једначине (II-48) је једнака нули и добијамо једначину познату као Луис-Рандалово (Gilbert Newton Lewis, 1875-1946 and Merle Randall, 1888-1950) правило:

$$f_i = N_i f_i^\bullet \quad (\text{II-49})$$

Фугасност гаса у смеси једнака је производу молске фракције гаса и фугасности коју би тај гас имао када би се налазио у чистом стању на притиску смеше  $P$ . На овај начин се показало да методе одређивања фугасности чистог гаса могу бити важне и за одређивање фугасности гаса у гасној смеси.

## АКТИВНОСТ ГАСА

Хемијски потенцијал гаса може се изразити и једноставније него што је то дато релацијом (II-40), али се при томе мора увести нова величина која се назива активност:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{II-50})$$

Из (II-40) и (II-50) следи да се активност гаса може дефинисати као релативна фугасност:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (\text{II-51})$$

Сада стандардно стање можемо дефинисати као стање јединичне активности: када  $f_i$  постане једнако  $f_i^o$ , тада је  $a_i = 1$ , а хемијски потенцијал гаса  $\mu_i$  постаје једнак стандардном хемијском потенцијалу  $\mu_i^o$  (једначина (II-50)).

Активност је бездимензионална величина, али избором стандардне фугасности  $f_i^o = 1 \text{ bar}$  по бројној вредности постаје једнака фугасности израженој у bar-има.

Може се дефинисати и коефицијент фугасности  $\varphi_i$  (или  $\gamma_{p,i}$ ) који представља меру одступања гаса од идеалног понашања:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i} = \frac{f_i^o}{\frac{p_i}{p_i^o}} = \frac{a_i}{\frac{p_i}{p_i^o}} \quad (\text{II-52})$$

## ФУГАСНОСТ ЧИСТИХ ТЕЧНОСТИ И ЧВРСТИХ СУПСТАНЦИ

Течности и чврсте супстанце се на константној температури налазе у равнотежи са својом паром. Њихова фугасност једнака је фугасности паре са којом се налазе у равнотежи. Напони пара течности и чврстих супстанци обично имају вредности које су много мање од атмосферског притиска чија је вредност око 1 bar. На пример напон паре воде на 25°C износи око 0,03 bar-а. То значи да је у кондензованој фази фугасност углавном једнака или приближно једнака вредности напона паре.

## АКТИВНОСТ И ФУГАСНОСТ КОМПОНЕНТИ РАСТВОРА

Хемијски потенцијал паре растварача изнад идеалног раствора дат је изразом:

$$\mu_1(g) = \mu_1^o(g) + RT \ln \frac{p_1}{p_1^o} \quad (\text{II-53})$$

где је  $p_1$  напон паре растварача изнад раствора одређене концентрације, а  $p_1^o$  његов стандардни притисак. У стању равнотеже, на константној температури, хемијски потенцијал паре растварача једнак је хемијском потенцијалу растварача у раствору:

$$\mu_1(g) = \mu_1(t) \quad (\text{II-54})$$

Из (II-53) и (II-54) следи:

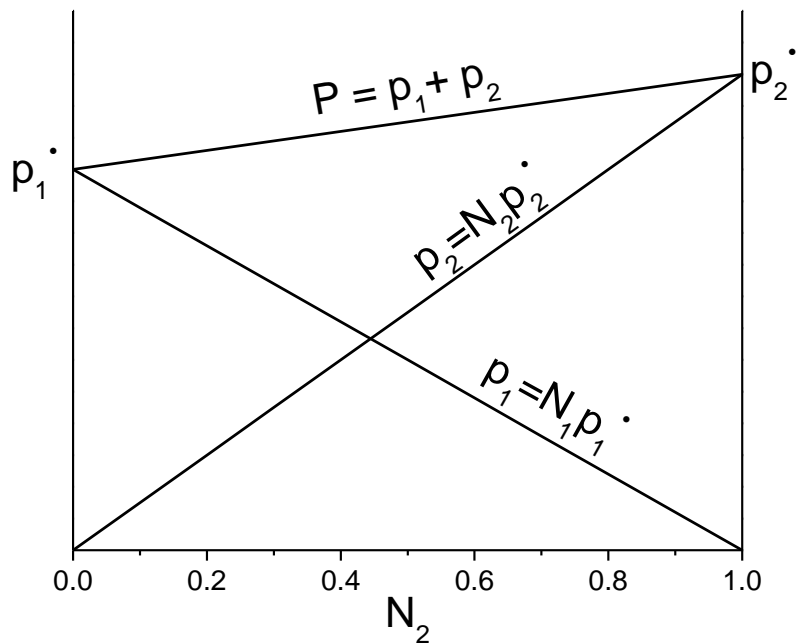
$$\mu_1(t) = \mu_1^o(g) + RT \ln \frac{p_1}{p_1^o} \quad (\text{II-55})$$

Ако имамо чист растварач у равнотежи са својом паром релација (II-53) постаје једнака:

$$\mu_1^*(t) = \mu_1^o(g) + RT \ln \frac{p_1^*}{p_1^o} \quad (\text{II-56})$$

Одузимањем (II-56) од (II-55) добијамо израз:

$$\mu_1(t) - \mu_1^*(t) = RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} \Rightarrow \mu_1(t) = \mu_1^*(t) + RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} \quad (\text{II-57})$$



**Слика II-3.** Дијаграм напона паре растварача и раствора изнад идеалног раствора и Раулов закон ( $p_1 = N_1 p_1^*$  и  $p_2 = N_2 p_2^*$ ). Укупни напон паре је  $P = p_1 + p_2$ .

Зависност напона паре растварача и раствора у зависности од њихове молске фракције у идеалном раствору дати су Рауловим (Raoult) законом, *Слика II-3*. Уз помоћ Рауловог закона  $p_1 = N_1 p_1^\bullet$  једначина (II-57) се може написати као:

$$\mu_1(t) = \mu_1^\bullet(g) + RT \ln \frac{N_1 p_1^\bullet}{p_1} \quad (\text{II-58})$$

што даје:

$$\mu_1(t) = \mu_1^\bullet(t) + RT \ln N_1 \quad (\text{II-59})$$

**Једначином (II-59) је дат хемијски потенцијал растварача у идеалном раствору, када се концентрација изражава преко молске фракције.**

У случају **реалних раствора** израз (II-59) добија следећи облик:

$$\mu_1(t) = \mu_1^\bullet(t) + RT \ln a_1 \quad (\text{II-60})$$

где је  $a_1$  активност растварача. **Овако уведена активност се дефинише као „ефективна” концентрација**, у овом случају ефективна молска фракција, што је слично дефиницији фугасност као ефективанг притиска. У општем случају, за било коју компоненту раствора, можемо да пишемо:

$$\mu_i(t) = \mu_i^\bullet(t) + RT \ln a_i \quad (\text{II-61})$$

где је  $\mu_i^\bullet$  хемијски потенцијал у стандардном стању. Ако је стандардно стање чист растварач или чист растворак тада је  $\mu_i^\bullet = \mu_i^\circ$ . Стандардно стање раствора може бити изабрано и на други начин, али се тиме не мења општост једначине (II-61), већ само вредност активности што ће бити показано касније.

Активност можемо увести и на други начин. Ако имамо реалан раствор, хемијски потенцијал растварача биће дат изразом који добијамо када у једначини (II-57) притисак заменимо са фугасносшћу:

$$\mu_1(t) = \mu_1^\bullet(t) + RT \ln \frac{f_1}{f_1^\bullet} \quad (\text{II-62})$$

Ако за стандардно стање узмемо чист растварач, тада је  $\mu_1^\bullet(t) = \mu_1^\circ(t)$ , а  $f_1^\bullet = f_1^\circ$ , па једначина (II-62) добија следећи облик:

$$\mu_1(t) = \mu_1^\circ(t) + RT \ln \frac{f_1}{f_1^\circ} \quad (\text{II-63})$$

У општем случају за неку компоненту раствора  $i$ , имаћемо следећи израз:

$$\mu_i(t) = \mu_i^o(t) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{II-64})$$

На овом месту **активност врло егзактно можемо увести као релативну фугасност:**

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (\text{II-65})$$

Активност можемо увести и на трећи начин, који је врло сличан првом начину али захтева увођење једне нове величине. Написаћемо хемијски потенцијал компоненте идеалног раствора  $i$  сагласно једначини (II-59):

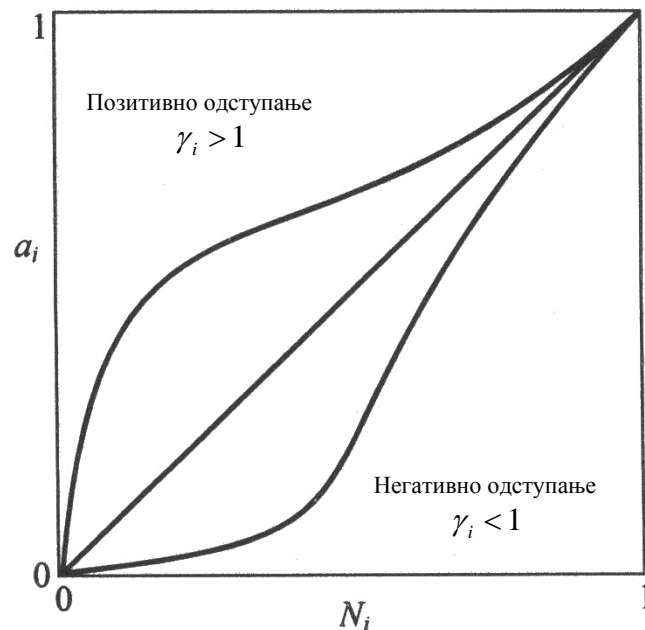
$$\mu_i(t) = \mu_i^o(t) + RT \ln N_i \quad (\text{II-66})$$

Да би исти облик једначине важио и за реалан раствор молска фракција се множи корекционим коефицијентом  $\gamma_i$ , који се назива коефицијент активности. Хемијски потенцијал у овом случају дат је изразом:

$$\mu_i(t) = \mu_i^o(t) + RT \ln \gamma_i N_i \quad (\text{II-67})$$

**Активност можемо дефинисати као производ коефицијента активности и молске фракције:**

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (\text{II-68})$$



**Слика II-4.** Позитивно и негативно одступање компоненте  $i$  раствора од идеалног понашања

Коефицијент активности је важан због тога што се преко њега изражавају одступања од идеалног понашања, Слика II-4. Рационални коефицијенат активности представља однос активности и молске фракције:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \quad (\text{II-69})$$

Да ли ће коефицијенат активности бити већи од јединице или мањи од јединице, односно да ли ће постојати позитивно или негативно одступање од идеалног понашања зависи од међумолекулских сила. Нека у раствору имамо две компоненте растварач “1” и растварач “2”. Када су међумолекулске интеракције 1-1 и 2-2 између истородних молекула исте као и међумолекулске интеракције 1-2 између разнородних молекула тада имамо идеални раствор. Ако је интеракција 1-2 слабија од 1-1 и 2-2, то другим речима значи да је молекул 1 везан слабијим силама ако има молекуле 2 у свом суседству. Тада је он слободнији, “активнији” и лакше прелази у парну фазу. То значи да ће овакав раствор имати већи напон паре растварача (и растварача такође), већу фугасност а самим тим и активност компоненти и показиваће позитивно одступање од идеалног понашања ( $\gamma_i > 1$ ). Ако је привлачење 1-2 јаче од 1-1 и 2-2 тада је молекул 1 везан јачим силама када у свом окружењу има и молекуле 2 што важи и за молекуле 2 када има у окружењу и молекуле 1. У овом случају молекуле је теже превести у парну фазу, па имамо мањи напон паре компоненти, односно мању фугасност. Самим тим и активност је мања па имамо негативно одступање од идеалног понашања ( $\gamma_i < 1$ ), Слика II-4. Када се раствор ближи идеалном понашању активност тежи молској фракцији, а коефицијенат активности јединици.

Хемијски потенцијали компоненти у раствору изражавају се врло често коришћењем других скала концентрације. Коришћењем молалитета изрази за идеалан и реалан раствор имају облик:

$$\mu_i(t) = \mu_{m,i}^o(t) + RT \ln \frac{m_i}{m^o} \quad (\text{II-70})$$

и

$$\mu_i(t) = \mu_{m,i}^o(t) + RT \ln a_{m,i} \quad (\text{II-71})$$

где је  $m^o$  ( $= 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) стандардни молалитет. Коефицијент активности, који се у овом случају назива **практични коефицијент активности**, има облик:

$$\gamma_{m,i} = \frac{a_{m,i}}{\frac{m_i}{m^o}} \quad (\text{II-72})$$

Коришћењем моларитета добијају се следећи изрази за идеалан раствор:

$$\mu_i(t) = \mu_{c,i}^o(t) + RT \ln \frac{c_i}{c^o} \quad (\text{II-73})$$

и за реалан раствор:

$$\mu_i(t) = \mu_{c,i}^o(t) + RT \ln a_{c,i} \quad (\text{II-74})$$

где је  $c^o$  ( $= 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) стандардни моларитет. Одступања од идеалног понашања описују се преко коефицијента активности који има следећи облик:

$$\gamma_{c,i} = \frac{a_{c,i}}{\frac{c_i}{c^o}} \quad (\text{II-75})$$

У свим концентрационим скалама коефицијент активности је бездимензионална величина.

## ИЗБОР СТАНДАРДНОГ СТАЊА ЗА ТЕЧНОСТИ И ЧВРСТЕ СУПСТАНЦЕ

### Чисте супстанце

Уобичајени избор стандардног стања за чисте супстанце је чиста течност или чиста чврста супстанца на датој температури и притиску од 1 bar-а. Према овој конвенцији активност чисте течности или чисте чврсте супстанце једнака је јединици на притиску од 1 bar-а и било којој температури.

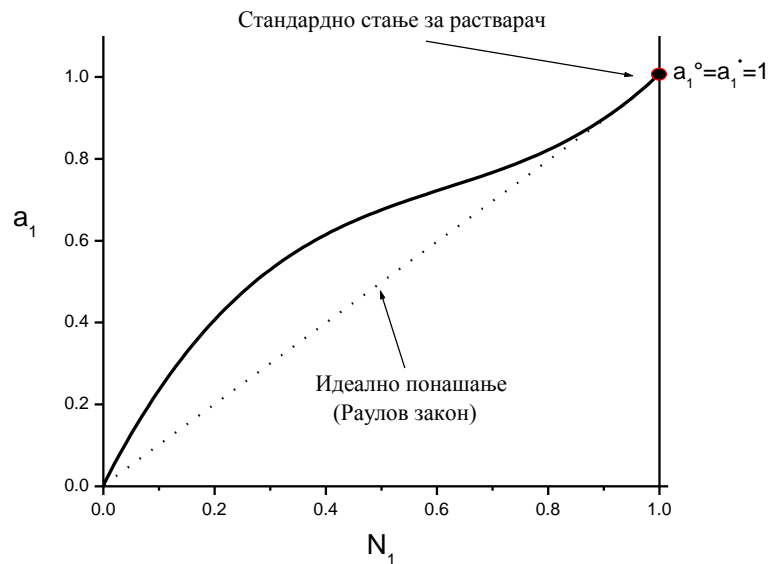
### Растварач у раствору

За растварач у раствору уобичајени избор стандардног стања јединичне активности је чист растварач на датој температури раствора и притиску своје засићене паре. Овакав избор стандардног стања проистиче из Рауловог закона за растварач, па се овакво стандардно стање назива још и **рауловско стандардно стање**.



Са *Слике II-5* се види да у граничном случају, када  $N_1 \rightarrow 1$ , растварач у реалном раствору се приближава Рауловском понашању:

$$\lim_{N_1 \rightarrow 1} \frac{a_1}{N_1} = \lim_{N_1 \rightarrow 1} \gamma_1 = 1 \quad (\text{II-75})$$



**Слика II-5.** Избор стандардног стања за растварач.

За  $N_1 = 1$ , што одговара чистом растварачу, активност растварача добија вредност један,  $a_1 = 1$ , што и јесте вредност активности у стандардном стању. При томе, у једном затвореном систему без присуства ваздуха, растварач је изложен само притиску своје zasiћене паре (напону паре).

Треба нагласити да постоји разлика између стандардних стања, а самим тим и стандардних хемијских потенцијала, неке течности зависно од тога да ли се она разматра као растварач или као чиста течност:

$$\mu_i^o(\text{rastvarac}) - \mu_i^o(\text{cista tecnost}) = \int_{p_i^o}^{p_i^*} V_i^* dP = V_i^* (p_i^* - p_i^o) \quad (\text{II-76})$$

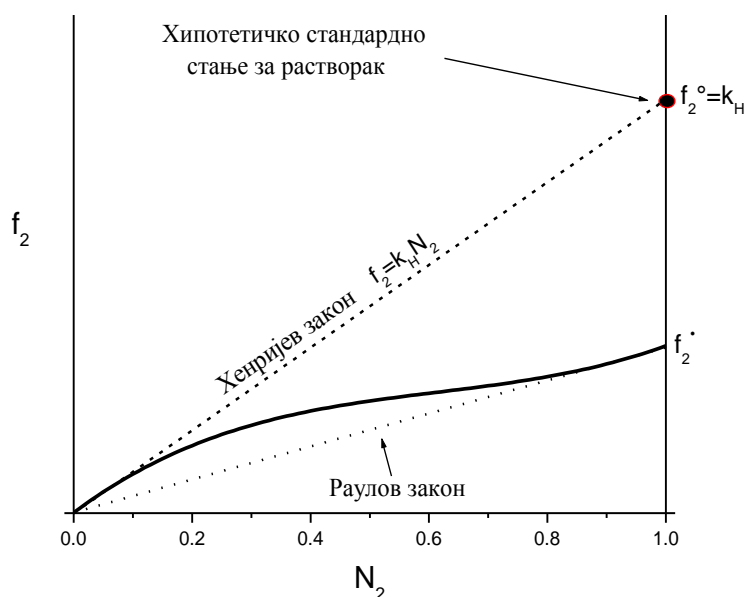
За воду ова разлика је врло мала и износи, по апсолутној вредности, мање од  $1.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Растворак у раствору

Када се растварач и растворак мешају у свим односима (вода и алкохол на

пример), тада се за стандардно стање раствора може изабрати чист растворак на температури раствора и притиску своје засићене паре, што је еквивалентно избору стандардног стања за растварач. Ово је рауловско стандардно стање за растворак.

Други начин да се изврши избор стандардног стања за растворак је да се крене од бесконачно разблаженог раствора као референтног стања. Област разблажених раствора је област важења Хенријевог (Henry) закона,  $p_2 = k_H N_2$  или  $f_2 = k_H N_2$ , Слика II-6.



Слика II-6. Избор стандардног стања за растворак на основу Хенријевог закона

Ако концентрацију раствора изразимо у молским фракцијама, за бесконачно разблажен раствор важи:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{N_2} = 1 \quad (\text{II-77})$$

Ако искористимо дефиницију активности као релативне фугасности добијамо:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{a_2}{N_2} = \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{f_2^o N_2} = 1 \quad (\text{II-78})$$

Следећи услов, који такође мора бити испуњен, добијамо из Хенријевог закона:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{N_2} = k_H \quad (\text{II-79})$$

односно:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{k_H N_2} = 1 \quad (\text{II-80})$$

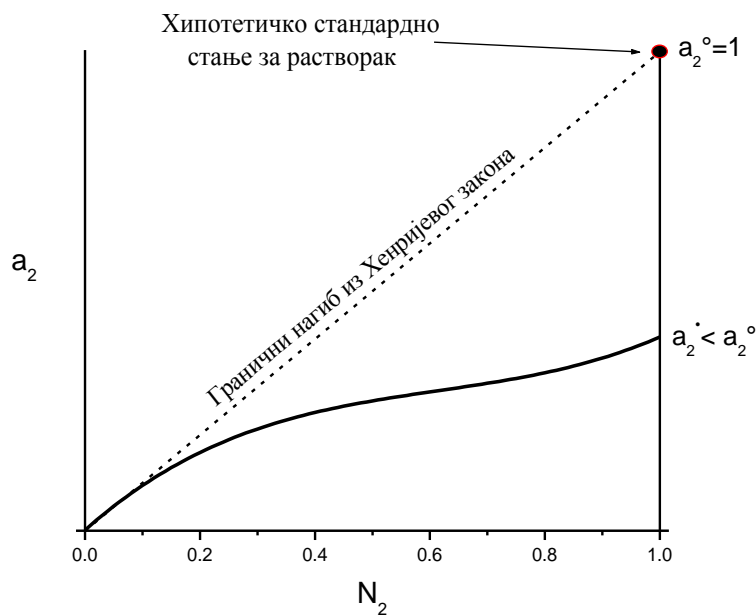
Упоредњујући (II-78) и (II-80) добијамо да је стандардно стање оно стање у коме је  $f_2^o$  нумерички једнако са константом  $k_H$ , односно

$$f_2^o = k_H \quad (\text{II-81})$$

Са *Слике II-6* се види да се ово стандардно стање може добити екстраполацијом непрекидане линије, којом је представљен Хенријев закон, на концентрацију  $N_2 = 1$ . Зато се овакво стандардно стање још назива и хенријевско стандардно стање. Хенријевско стандардно стање је хипотетичко стање и не одговара чистом раствору што се јасно види са *Слике II-6*:

$$f_2^o \neq f_2^\bullet \quad (\text{II-82})$$

Избор стандардног стања на овај начин изгледа компликован, а и потпуно непотребан када је фугасност раствора позната за чист растворак (који је у истом агрегатном стању као и раствор). Међутим када је  $f_2$  позната само за мале вредности  $N_2$  или у случају када се чист растворак налази у другачијем агрегатном стању од раствора, користи се управо описани избор стандардног стања. Избор Хенријевског стандардног стања из дијаграма који приказује активност раствора у функцији његове молске фракције приказана је на *Слици II-7*.

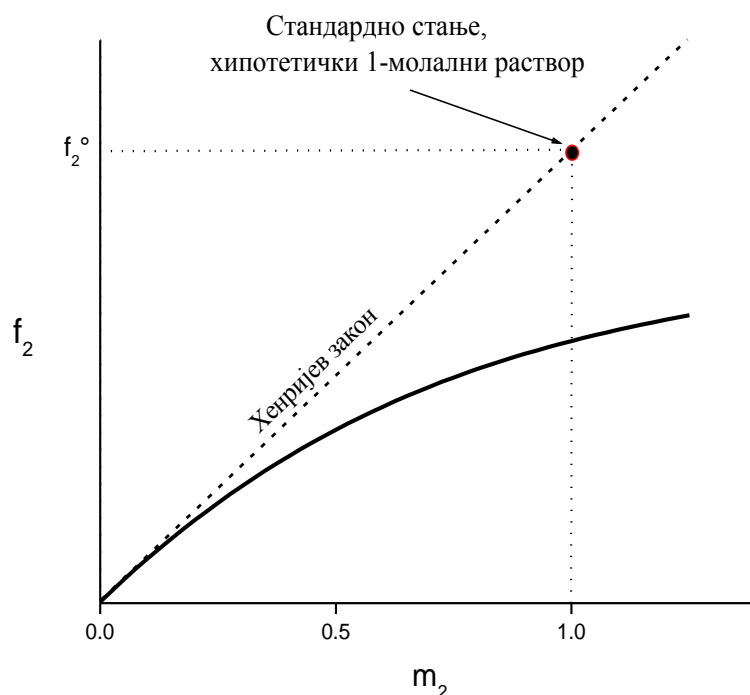


**Слика II-7.** Активност раствора у случају хенријевског стандардног стања

У случају када су растварач и растварак потпуно мешљиви за стандардно стање јединичне активности може се користити или чист растварак (рауловско стандардно стање) или описано хипотетичко стање (хенријевско стандардно стање). Вредности активности раствора зависе од тога за који смо се избор определили. Међутим, **промена слободне енергије**, која на пример прати пренос раствора из раствора једне концентрације у раствор друге концентрације, **не зависи од избора стандардног стања**:

$$\Delta G = \mu_2'' - \mu_2' = \mu_2^o + RT \ln a_2'' - (\mu_2^o + RT \ln a_2') = RT \ln \frac{f_2''}{f_2^o} - RT \ln \frac{f_2'}{f_2^o} = RT \ln \frac{f_2''}{f_2'} \quad (\text{II-83})$$

Важно је још напоменути да када се концентрација раствора не изражава у молским фракцијама већ у молалитету, односно у моларитету, тада Хенријев закон има нешто другачији облик:  $f_2 = k_H' m_2$ , односно  $f_2 = k_H'' c_2$ , па хенријевско стандардно стање представља хипотетички једномолални раствор, *Слика II-8*, односно хипотетички једномоларни раствор.



**Слика II-8.** Избор стандардног стања на основу Хенријевог закона када је концентрација раствора изражена преко молалитета,  $m_2$ .

## УТИЦАЈ $P$ И $T$ НА АКТИВНОСТ И КОЕФИЦИЈЕНТ АКТИВНОСТИ

### Зависност од притиска

Полазећи од релације (I-53):

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \bar{V}_i$$

и од израза (II-61) који повезује хемијски потенцијал и активност

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

лако се добија да је

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II-84})$$

што је еквивалентно изразу који показује зависност фугасности од притиска.

### Зависност од температуре

Полазећи од израза (I-55):

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

и од релације (II-61) модификоване у облик

$$\frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^o}{T} = R \ln a_i \quad (\text{II-85})$$

добија се:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^o}{RT^2} \quad (\text{II-86})$$

Када  $N_1 \rightarrow 1$ , а  $N_2 \rightarrow 0$  тада  $a_i/N_i \rightarrow 1$ , односно  $a_i \rightarrow N_i$ , па се израз (II-86) своди на:

$$\left( \frac{\partial \ln N_i}{\partial T} \right)_{P,N} = -\frac{\bar{H}_i^\infty - \bar{H}_i^o}{RT^2} = -\frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i^o}{RT^2} = 0 \quad (\text{II-87})$$

Одавде се добија да је

$$\bar{H}_i^* = \bar{H}_i^o \quad (\text{II-88})$$

што значи да је парцијална моларна енталпија компоненте  $i$  у бесконачно разблаженом раствору (референтно стање) једнака парцијалној моларној енталпији компоненте  $i$  у стандардном стању.

Користећи дефиницију релативне парцијалне моларне енталпије (I-24), израз (II-86) се може написати у облику:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P,N} = - \frac{\bar{L}_i}{RT^2} \quad (\text{II-89})$$

Одређивање температурске зависности активности захтева познавање релативне парцијалне моларне енталпије испитиване компоненте раствора.

Изрази (II-84) и (II-89) у потпуности важе ако се активност замени рационалним коефицијентом активности.

## НЕКЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ

### 1. МЕТОДА НАПОНА ПАРЕ

#### Растварач

Уобичајени избор за стандардно стање за растварач је чист растварач на притиску своје засићене паре, па можемо писати:

$$a_1 = \frac{f_1}{f_1^o} = \frac{f_1}{f_1^\bullet} \approx \frac{p_1}{p_1^\bullet} \quad (\text{II-90})$$

Из (II-93) се види да се одређивање активности растварача своди на мерење његовог напона паре. Напони паре су обично мањи од 1 bar-а, па је то разлог што се фугасност у изразу (II-93) може заменити са притиском. Након одређивања активности, за дату концентрацију раствора, лако је одредити и коефицијент активности.

#### Растворак

а) Када су растворак и растварач мешљиви у свим односима, тада се за стандардно стање растворка може изабрати чисти растворак (чиста течност). У овом случају активност растворка се одређује на потпуно исти начин као за растварач:

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^\bullet} \approx \frac{p_2}{p_2^\bullet} \quad (\text{II-91})$$

где су  $f_2^\bullet$  и  $p_2^\bullet$  фугасност, односно притисак засићене паре чистог раствора.

**б)** За разблажене растворе много је погодније да се стандардно стање дефинише полазећи од бесконачно разблаженог раствора као референтног стања. Фугасност раствора, на бази Хенријевог закона који важи у области разблажених раствора, износи:

$$f_2 = k_H N_2 \quad (\text{II-92})$$

где је  $k_H$  Хенријева константа. Вредност фугасности у стандардном стању, у овом случају, управо је једнака Хенријевој константи:

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^o} = \frac{f_2}{k_H} \quad (\text{II-93})$$

Ако је напон паре довољно низак релација (II-96) добија облик:

$$a_2 \approx \frac{p_2}{k_H} \quad (\text{II-94})$$

При великом разблажењу, када  $N_2 \rightarrow 0$ , активност раствора је једнака молској фракцији,  $a_2^* = N_2^*$ , а одговарајући напон паре је  $p_2^*$ , па се израз (II-94) може написати у облику:

$$N_2^* \approx \frac{p_2^*}{k_H} \quad (\text{II-95})$$

Елиминацијом  $k_H$  из (II-94) и (II-95) добија се:

$$a_2 \approx p_2 \frac{N_2^*}{p_2^*} \quad (\text{II-96})$$

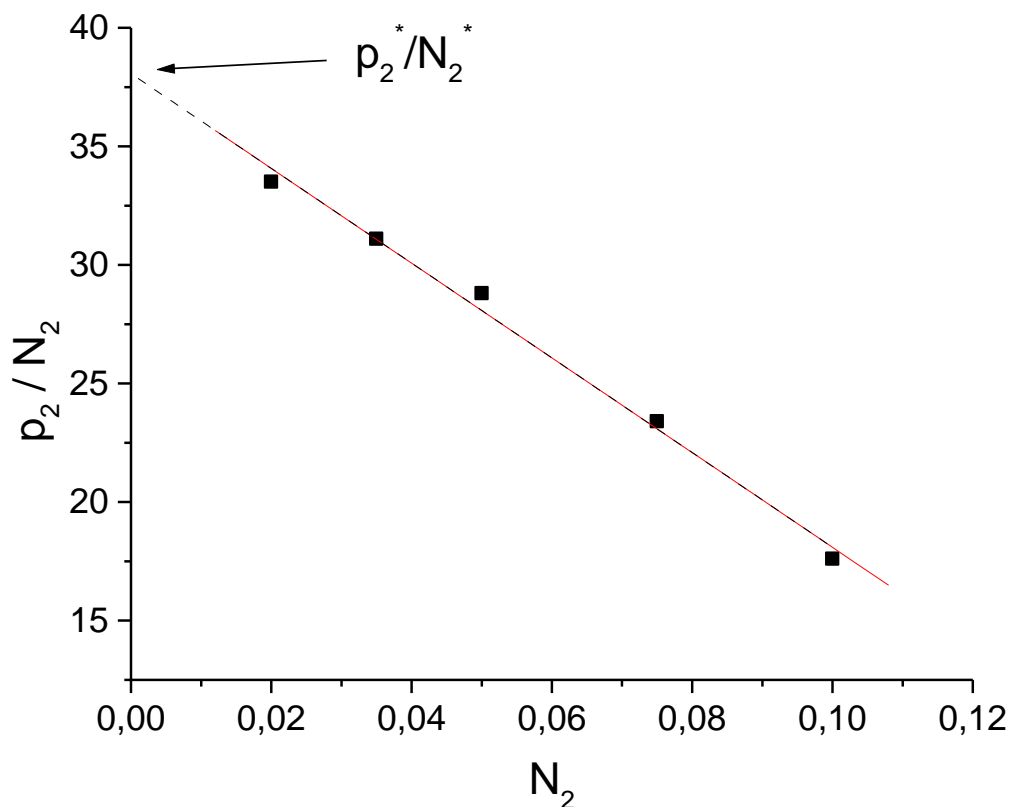
Делењем обе стране релације (II-96) са  $N_2$  добија се

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{N_2} \approx \frac{p_2}{N_2} \frac{N_2^*}{p_2^*} \quad (\text{II-97})$$

што се може написати и у другачијем облику:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{N_2} \approx \frac{\frac{p_2}{N_2}}{\frac{p_2^*}{N_2^*}} \quad (\text{II-98})$$

Ако се одреди  $p_2/N_2$  за неколико различитих концентрација раствора, могуће је конструисати график  $p_2/N_2 = F(N_2)$ . Екстраполацијом на  $N_2 = 0$  добија се одсечак на у-оси чија вредност износи  $p_2^*/N_2^*$ , Слика II-9. Из релације (II-98) сада је лако одредити активност и коефицијент активности раствора.



Слика II-9. Одређивање  $p_2^*/N_2^*$  екстраполацијом из дијаграма  $p_2/N_2 = F(N_2)$ .

## 2. КОРИШЋЕЊЕ ГИБС-ДИЕМОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ

Ако су познате активности, односно коефицијенти активности, једне компоненте за низ концентрација, могуће је одредити активност и коефицијент активности друге компоненте за тражену концентрацију. Поћи ћемо од Гибс-Дијемове једначине у следећем облику:



$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II-99})$$

Диференцирањем израза за хемијски потенцијал:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{II-100})$$

при  $T = \text{const}$ , добија се:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (\text{II-101})$$

Заменом у (II-99) добијамо:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{II-102})$$

Једначину (II-102) можемо написати и у нешто другачијем облику ако је поделимо са укупним бројем молова  $n_1 + n_2$  :

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0 \quad (\text{II-103})$$

Ово је облик Гибс-Дијемове једначине који ћемо користити.

Сада ћемо претпоставити да су познате вредности  $a_2$  за низ концентрација  $N_2$ . Једначину (II-103) ћемо написати у облику:

$$d \ln a_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln a_2 \quad (\text{II-104})$$

Ако би се интегралела ова једначина, тада је за  $N_2=0$  (што одговара  $N_1=a_1=1$ ) доња граница интеграла на десној страни једнакости једнака  $\ln a_2 = \ln 0 = -\infty$ . Пошто  $\gamma_2 = a_2/N_2 \rightarrow 1$  када  $N_2 \rightarrow 0$ , згодније би било, ако је могуће, да једначина (II-104) буде написана у облику у ком фигуришу коефицијенти активности.

Поћи ћемо од опште познате релације:

$$N_1 + N_2 = 1 \quad (\text{II-105})$$

из које диференцирањем добијамо:

$$dN_1 + dN_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dN_1 = -dN_2 \quad (\text{II-106})$$

Дељењем са  $N_1$  добијамо:

$$\frac{dN_1}{N_1} = -\frac{dN_2}{N_1} \quad (\text{II-107})$$

Множење и дељење десне стране једначине (II-107) са  $N_2$  даје:

$$\frac{dN_1}{N_1} = -\frac{N_2}{N_1} \frac{dN_2}{N_2} \quad (\text{II-108})$$

то другачије можемо написати и као:

$$d \ln N_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln N_2 \quad (\text{II-109})$$

Одузимањем (II-109) од (II-104) добијамо:

$$d \ln \frac{a_1}{N_1} = -\frac{N_2}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2} \quad (\text{II-110})$$

или

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln \gamma_2 \quad (\text{II-111})$$

што је једначина која нам је потребана, а има исти облик као и једначина (II-104) дата преко активности. Интеграција се сада може извршити у следећим границама:

$$\int_0^{\ln \gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_0^{\ln \gamma_2} \frac{N_2}{N_1} d \ln \gamma_2 \quad (\text{II-112})$$

јер ако за доњу границу интеграла одаберемо да  $N_2 \rightarrow 0$ , тада  $\gamma_2 \rightarrow 1$ , па  $\ln \gamma_2 \rightarrow 0$ . Када  $N_2 \rightarrow 0$  тада  $N_1 \rightarrow 1$ , па и  $\gamma_1 \rightarrow 1$  што даје  $\ln \gamma_1 \rightarrow 0$ . За горњу границу интеграла на десној страни (II-112) бирамо ону вредност  $\ln \gamma_2$  која одговара концентрацији раствора за коју треба одредити  $\gamma_1$  (чији је логаритам горња граница интеграла на левој страни једначине (II-112)). Коначно добијамо:

$$\ln \gamma_1 = - \int_0^{\ln \gamma_2} \frac{N_2}{N_1} d \ln \gamma_2 \quad (\text{II-113})$$

Интеграл на десној страни једнакости решава се графичком интеграцијом као површина испод криве  $N_2/N_1 = f(\ln \gamma_2)$ . Ако је познат аналитички облик ове функције, интеграл се може решити и аналитички. Из интеграцијом добијене вредности  $\gamma_1$  лако се одређује  $a_1$ .

Ако имамо обрнуту ситуацију, тј. ако су познате вредности  $a_1$ , односно  $\gamma_1$  у зависности од  $N_1$ , а треба одредити  $a_2$  и  $\gamma_2$  за задату концентрацију, ситуација је нешто компликованија и биће објашњена у упутству за вежбу.

## ВИШКОВИ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ФУНКЦИЈА

Особине реалних раствора могу се разматрати и помоћу величина које се називају вишкови термодинамичких функција.

**Вишак термодинамичке функције  $X^E$  дефинише се као разлика између стварне вредности термодинамичке функције мешања  $\Delta X_{m,mix}$  и вредности коју би показала идеална смеша  $\Delta X_{m,mix}^{id}$  за исти састав, притисак и температуру, а изражава се по 1 молу смеше:**

$$X^E = \Delta X_{m,mix} - \Delta X_{m,mix}^{id} \quad (\text{II-114})$$

Вишак запремине на основу горње формуле једнак је:

$$V^E = \Delta V_{m,mix} - \Delta V_{m,mix}^{id} = \Delta V_{m,mix} \quad (\text{II-115})$$

јер нема промене запремине при справљању идеалне смеше. Даљим развојем израза (II-115) за двокомпонентни систем добија се:

$$\begin{aligned} V^E = \Delta V_{m,mix} &= V_m - (N_1 V_1^\bullet + N_2 V_2^\bullet) = N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2 - N_1 V_1^\bullet - N_2 V_2^\bullet = \\ &= N_1 (\bar{V}_1 - V_1^\bullet) + N_2 (\bar{V}_2 - V_2^\bullet) \end{aligned} \quad (\text{II-116})$$

што коначно даје:

$$V^E = N_1 V_1^E + N_2 V_2^E \quad (\text{II-117})$$

У општем случају важи израз:

$$V^E = \sum_i N_i V_i^E \quad (\text{II-118})$$

што значи да је вишак запремине једнак суми производа, за све компоненте, молске фракције  $N_i$  и вишка моларне, тј. парцијалне моларне запремине  $V_i^E$ .

Вишак Гибсове функције (слободне енергије) на основу (II-114) дат је изразом:

$$G^E = \Delta G_{m,mix} - \Delta G_{m,mix}^{id} \quad (\text{II-119})$$

Имајући на уму израз за слободну енергију мешања идеалних гасова (II-31), који је потпуно исти и за идеалне растворе, као и то да се одступање од идеалног понашања код раствора изражава помоћу активности, можемо даље писати:

$$G^E = RT \sum_i N_i \ln a_i - RT \sum_i N_i \ln N_i = RT \sum_i N_i (\ln \gamma_i N_i - \ln N_i) \quad (\text{II-120})$$

што даје

$$G^E = RT \sum_i N_i \ln \gamma_i \quad (\text{II-121})$$

Из вишка укупне Гибсове функције  $G^E$  смеше може се добити израз за вишак моларне, односно парцијалне моларне, Гибсове функције компоненте  $i$ ,  $G_i^E$ . Како је

$$G^E = \sum_i N_i G_i^E \quad (\text{II-122})$$

добија се:

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II-123})$$

Вишак моларне ентропије можемо добити на основу израза:

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (\text{II-124})$$

Дифренцирањем по температури релације (II-121), уз констанан притисак и састав добија се:

$$S^E = -R \sum_i N_i \ln \gamma_i - RT \sum_i N_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (\text{II-125})$$

На сличан начин из (II-123) следи да је вишак (парцијалне) моларне ентропије компоненте  $i$ :

$$S_i^E = -R \ln \gamma_i - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (\text{II-126})$$

Вредност вишка моларне енталпије  $H^E$  добија се користећи израз:

$$H^E = G^E + TS^E \quad (\text{II-127})$$

Заменом (II-121) и (II-125) у (II-127) следи:

$$H^E = -RT^2 \sum_i N_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (\text{II-128})$$

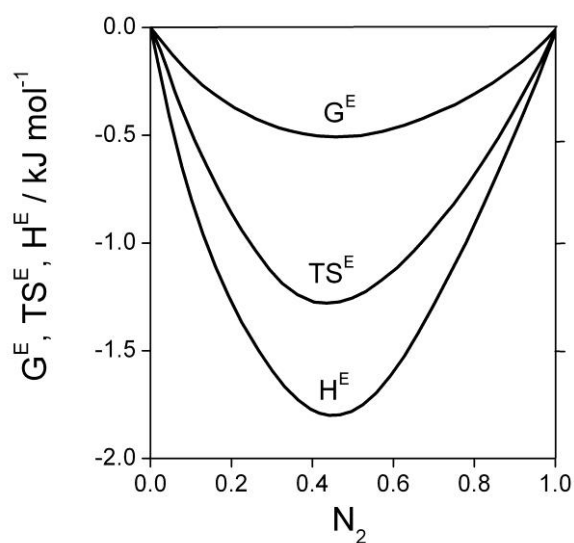
Вишак моларне енталпије директно је једнак енталпији мешања реалног раствора,

$H^E = \Delta H_{m,mix}$ , јер је енталпија мешања идеалног раствора једнака нули. Из

$H^E = \sum_i N_i H_i^E$  лако се добија вишак (парцијалне) моларне енталпије компоненте  $i$ :

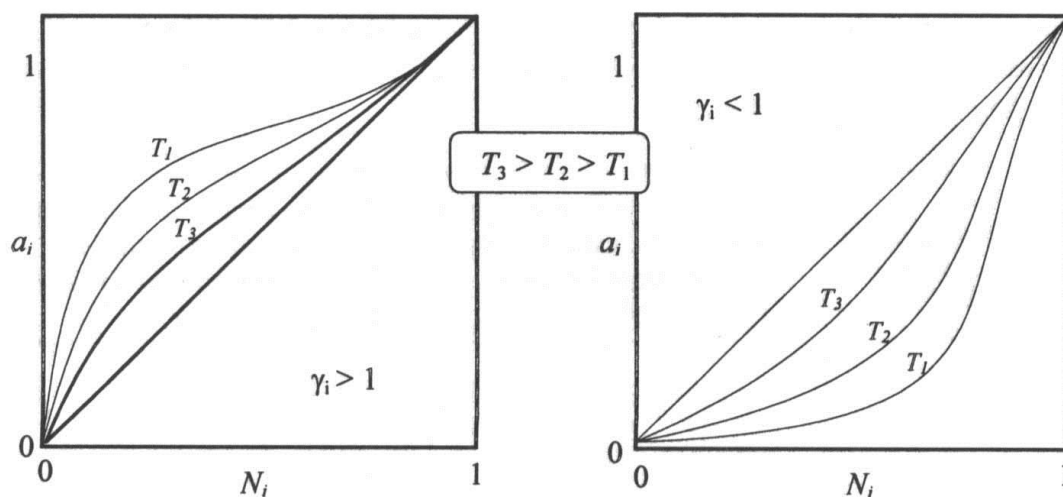
$$H_i^E = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (\text{II-129})$$

Зависност термодинамичких функција  $G^E$ ,  $H^E$  и  $S^E$ , за систем хлороформ – ацетон, приказана је на Слици II-10.



Слика II-10 Вишкови термодинамичких функција за течну смешу хлороформ (1) – ацетон (2)

Коефицијент активности говори о одступању неке компоненте раствора од идеалног понашања, а самим тим је и мера интеракција које се дешавају између атома и молекула у раствору. Са порастом температуре одступање од идеалног понашања неидеалних раствора се смањује, односно са порастом температуре реални системи се ближе идеалном понашању, Слика II-11.



Слика II-11 Зависност активности компоненте од њеног састава на три различите температуре у случају позитивног ( $\gamma_i > 1$ ) и негативног ( $\gamma_i < 1$ ) одступања од идеалног понашања (преузето из реф.4)

Ако је  $\gamma_i > 1$  повећање температуре доводи до смањења  $\gamma_i$ , *Слика II-11*, па десна страна једначине (II-129) постаје позитивна, што значи да је  $H_i^E$  позитивно.  $H^E$  је такође позитивно, јер све компоненте раствора одступају од идеалног понашања на исти начин, па је процес ендотерман, једначина (II-128). На сличан начин ако је  $\gamma_i < 1$ , *Слика II-11*, то значи да ће процес справљања раствора бити праћен негативном енталпијом мешања, односно биће екзотерман, *Слика II-10*. На тај начин позитивна вредност  $H^E$  означава постојање позитивног одступања од идеалног понашања, односно постојање јаче интеракције између молекула исте врсте него између различитих молекула. Негативна вредност  $H^E$  значи да постоји негативно одступање од идеалног понашања, чему је узрок постојање јачих интеракција између различитих него између истородних молекула.

## РЕГУЛАРНИ РАСТВОРИ

Хилдебранд (J. Н. Hildebrand) је показао да за одређени тип бинарних А-В раствора важе релације:

$$RT \ln \gamma_A = \omega N_B^2 \quad \text{и} \quad RT \ln \gamma_B = \omega N_A^2 \quad (\text{II-130})$$

где је  $\omega$  параметар или коефицијент интеракције који не зависи од температуре и састава.

Имајући у виду израз (II-123) вишак парцијалне моларне Гибсове функције за компоненте А и В једнак је:

$$G_A^E = RT \ln \gamma_A = \omega N_B^2 \quad \text{и} \quad G_B^E = RT \ln \gamma_B = \omega N_A^2 \quad (\text{II-131})$$

За вишак парцијалне моларне ентропије добија се следећи израз:

$$S_A^E = - \left( \frac{\partial G_A^E}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial (\omega N_B^2)}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (\text{II-132})$$

што важи и за компоненту В, тј.  $S_B^E = 0$ .

Сходно овоме и изразу (II-123) следи да је:

$$H_A^E = G_A^E = RT \ln \gamma_A \quad \text{и} \quad H_B^E = G_B^E = RT \ln \gamma_B \quad (\text{II-133})$$

Из вишкова термодинамичких функција појединачних компоненти лако се добија израз за вишак моларне вредности термодинамичке функције целог раствора:

$$H^E = G^E = \sum_i N_i H_i^E = \sum_i N_i G_i^E = RT(N_A \ln \gamma_A + N_B \ln \gamma_B) \quad (\text{II-134})$$

Имајући у виду израз (II-130), односно везу логаритама коефицијената активности и коефицијента интеракције, релација (II-134) добија следећи облик:

$$H^E = G^E = \omega N_A N_B^2 + \omega N_B N_A^2 = \omega N_A N_B (N_A + N_B) = \omega N_A N_B \quad (\text{II-135})$$

Диференцирањем (II-135) по температури, уз константан притисак и састав, можемо показати да је вишак моларне ентропије једнак нули, тј. :

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,N} = - \left( \frac{\partial (\omega N_A N_B)}{\partial T} \right)_{P,N} = 0 \quad (\text{II-136})$$

што следи и из раније констатације да је  $S_A^E = S_B^E = 0$ , релација (II-132).

Раствори за које важе изведени изрази, а то су **раствори који имају ентропију мешања исту као идеални раствори (релација (II-132)), а топлоту мешања различиту од нуле (релација (II-135)), називају се регуларни раствори**. Као пример регуларних раствора могу се узети раствори чије компоненте А и В имају приближно исту величину молекула.

Особина коефицијента интеракције да не зависи од температуре омогућава да се за регуларне растворе, за одређени састав система, може израчунати коефицијент активности компоненте на једној температури ако је на другој познат: Ако је коефицијент активности  $\gamma_A$  познат на температури  $T_1$ , а желимо га израчунати на температури  $T_2$ , на основу (II-126) можемо написати следеће изразе:

$$RT_1 \ln(\gamma_A)_{T_1} = \omega N_B^2 \quad \text{и} \quad RT_2 \ln(\gamma_A)_{T_2} = \omega N_B^2 \quad (\text{II-137})$$

Њиховим дељењем добијамо релацију:

$$\frac{\ln(\gamma_A)_{T_2}}{\ln(\gamma_A)_{T_1}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{II-138})$$

из које лако израчунавамо коефицијент активности  $\gamma_A$  на температури  $T_2$ . **Из (II-138) се види да је однос логаритама коефицијентата активности компоненте А на две температуре обрнуто пропорционалан односу самих температура.**

## ЗАДАЦИ

II-1 Полазећи од израза за фугасност гаса из графичке методе и користећи развој функције у МакЛоренов (McLaurin) ред показати да када  $\alpha$  не зависи од  $P$  важи релација:

$$\frac{f}{P} = \frac{PV_m}{RT}$$

II-2 Под притиском од 40 bar-а, на 150°C, 1 мол амонијака заузима запремину од 0,7696 L. Израчунати његову фугасност (Користити формулу из задатка 1).

**Решење: 35,00 bar**

II-3 На температури 0°C и на 200 atm фугасност кисеоника је 174 atm. Израчунати моларну запремину овог гаса под датим условима. (Формула из задатка 1)

**Решење: 0,0975 l·mol<sup>-1</sup>**

II-4  $PV/RT$  за азот на 0°C је следећа функција  $P$  у атмосферама (atm):

$$\frac{PV}{RT} = 1 - 5,314 \cdot 10^{-4} P + 4,276 \cdot 10^{-6} P^2 - 3,292 \cdot 10^{-9} P^3$$

Наћи фугасност азота на 400 atm.

**Решење:**

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{P} &= \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) \frac{dP}{P} = \\ &= \int_0^P \left( -5,314 \cdot 10^{-4} P + 4,276 \cdot 10^{-6} P^2 - 3,292 \cdot 10^{-9} P^3 \right) \frac{dP}{P} = \\ &= \int_0^P \left( -5,314 \cdot 10^{-4} + 4,276 \cdot 10^{-6} P - 3,292 \cdot 10^{-9} P^2 \right) dP = - \int_0^P 5,314 \cdot 10^{-4} dP + \\ &+ \int_0^P 4,276 \cdot 10^{-6} P dP - \int_0^P 3,292 \cdot 10^{-9} P^2 dP = -5,314 \cdot 10^{-4} P \Big|_0^{400} + 4,276 \cdot 10^{-6} \frac{P^2}{2} \Big|_0^{400} - \\ &- 3,292 \cdot 10^{-9} \frac{P^3}{3} \Big|_0^{400} = -5,314 \cdot 10^{-4} \cdot 400 + 4,276 \cdot 10^{-6} \frac{400^2}{2} - 3,292 \cdot 10^{-9} \frac{400^3}{3} \\ \ln \frac{f}{P} &= -0,21256 + 0,34208 - 0,07023 = 0,05929 \Rightarrow \frac{f}{P} = e^{0,05929} = 1,061 \\ f &= 1,061 \cdot 400 = 424,4 \text{ atm} \end{aligned}$$



П-5 На високим притисцима и температурама може се применити једначина стања за гасове  $P(V-b)=RT$ . Користећи ову једначину наћи фугасност 1 мола азота на 1000 atm и 1000°C ако је  $b=40 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

**Решење:**

$$V_m - b = \frac{RT}{P} \Rightarrow b = V_m - \frac{RT}{P} = -\alpha$$

$$RT \ln \frac{f}{P} = -\int_0^P \alpha dP = \int_0^P b dP = b \int_0^P dP = bP$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{bP}{RT} = \frac{40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1000 \cdot 101325 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1273,15 \text{ K}} = 0,3829$$

$$\frac{f}{P} = e^{0,3829} = 1,467 \Rightarrow f = 1467 \text{ atm}$$

П-6 Напон паре воде на 25°C је 23,76 mmHg, а специфична запремина паре у овим условима је 43,4 l/g. Колика је промена слободне енергије при преласку 1 мола воде из течности у пару јединичне фугасности на 25°C? Да ли је велика грешка ако се пара посматра као идеалан гас?

**Решење:** а) 8561,4 J (Јединична фугасност = 1 bar). б) Пара као идеалан гас:

8557,3 J. Користити релацију  $\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$ . За израчунавање фугасности

водене паре користити релацију из задатка 1. Моларну запремину водене паре израчунати множењем специфичне запремине и моларне масе.

П-7 Напон паре течног бутана у атмосферама у температурском интервалу од 272 до 348,16 K је следећа функција температуре:

$$\log P = 4,013 - \frac{1030}{T - 22,2}$$

Наћи фугасност течног бутана на 289,2 K ако је на тој температури густина његове паре 4,9 g/l.

**Решење:**  $f = 1,02 \text{ atm}$ . На основу дате једначине прво треба израчунати притисак zasiћене паре (напон паре) бутана на 289,2 K. Затим користећи формулу из задатка 1 треба израчунати фугасност. Моларну запремину паре бутана

израчунати из густине ( $1/\rho$  = специфична запремина) и моларне масе (емпиријска формула бутана је  $C_4H_{10}$ ).

II-8 Користећи податке за фактор стишљивости израчунати фугасност азота на 273,15 K на различитим притисцима.

P / atm	50	100	200	400	800	1000
Z	0,9846	0,9846	1,0365	1,2557	1,7959	2,0641

**Решење:**

P / atm	$\frac{Z-1}{P} \times 10^4 / atm^{-1}$	I	f / P	f / atm
0	-5,185*			
50	-3,080	-0,0208	0,979	48,97
100	-1,540	-0,0322	0,968	96,8
200	1,825	-0,0296	0,971	194,2
400	6,393	0,0547	1,056	422,5
800	9,949	0,4011	1,493	1195
1000	10,641	0,6084	1,837	1837

За израчунавање фугасности користи се једначина II-22, па на основу датих података за фактор стишљивости прво треба израчунати  $(Z-1)/P$ , чије су вредности приказане у другој колони у табели. Затим се црта график  $(Z-1)/P$   $f(P)$ . Из графика се екстраполацијом на притисак  $P = 0$  добија бројна вредност означена „звездом“ из друге колоне. Сада се врши графичка интеграција, што значи да се са графика одређује површина испод криве за различите притиске. Вредност добијених интеграла приказана је у трећој колони табеле. Од тачности графичке интеграције зависи тачност фугасности из пете колоне табеле.

II-9 У табели су дате вредности моларних запремина чистог водоника и азота на притиску P и температури 273,15 K. Такође су, за исту температуру, дате и вредности парцијалних моларних запремина за смешу 0,6 мола водоника и 0,4

мола азота, при чему је Р сада укупан притисак. Графичком интеграцијом одредити фугасност азота у смеси за различите укупне притиске. Упоредити ове вредности са фугасностима израчунатим коришћењем Луис-Рандаловог правила. Све ово урадити и за водоник.

P atm	$V_{H_2}$ $ml \cdot mol^{-1}$	$V_{N_2}$ $ml \cdot mol^{-1}$	$\bar{V}_{H_2}$ $ml \cdot mol^{-1}$	$\bar{V}_{N_2}$ $ml \cdot mol^{-1}$
50	464,1	441,1	466,4	447,5
100	239,4	220,6	241,3	226,7
200	127,8	116,4	129,1	120,3
300	90,5	85,0	91,1	86,9
400	72,0	70,5	72,5	71,8

#### Упутство за решавање:

За израчунавање фугасности гаса у смеси треба користити релацију II-47, што значи да прво треба, коришћењем парцијалних моларних запремина из табеле, одредити  $\alpha_i$  из формуле II-42. Затим се црта график  $\alpha_i = f(P)$  и екстраполацијом добија вредност  $\alpha_i(P=0)$ . Графичка интеграција се затим врши за различите притиске и израчунавају се вредности фугасности. За одређивање фугасности гаса у смеси из Луис-Рандаловог правила, прво треба израчунати фугасност чистог гаса коришћењем израза II-20. Прво се из моларних запремина чистог гаса (табела) израчунава  $\alpha$ , израз II-15, а затим се црта график  $\alpha = f(P)$ . Из екстраполације се добија  $\alpha(P=0)$ . Затим се, као и у горе поменутом случају, врши графичка интеграција за различите притиске и израчунавају се фугасности чистих гасова. Ове фугасности се множе молском фракцијом, израз II-49, и добија се фугасност гаса у смеси.

Напомена: Вредности фугасности чистог азота на 50, 100, 200 и 400 atm, треба да буду исте, или приближно исте, као у задатку II-8, јер се подаци односе на исту температуру.

II-10 Моларна запремина течне воде на 25°C зависи од притиска на следећи начин:

$$V(\text{cm}^3 / \text{mol}) = 18,07[1 - 45 \cdot 10^{-6} P(\text{atm})]$$

Напон паре воде на 25°C износи 0,031 atm. Израчунати фугасност течне воде на 1000 atm на истој температури.

**Решење:**

$$dG = RT d \ln f = V dP \Rightarrow RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

$f_1$  је почетна фугасност и она се може изједначити са напоном паре воде на 25°C, тј. једнака је 0,031 atm, јер се ради о врло ниском притиску.  $f_2$  је фугасност воде на 1000 atm и заменом израза за зависност запремине воде од притиска у горњу једначину израчунава се на следећи начин:

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_2}{0,031} &= \frac{18,07}{82,05 \cdot 298,15} \int_0^{1000} (1 - 45 \cdot 10^{-6} P) dP = 7,387 \cdot 10^{-4} \left( P \Big|_0^{1000} - 45 \cdot 10^{-6} \frac{P^2}{2} \Big|_0^{1000} \right) = \\ &= 7,387 \cdot 10^{-4} \left( 1000 - \frac{45}{2} \right) = 0,722 \Rightarrow f_2 = 0,031 \cdot e^{0,722} = 0,064 \text{ atm} \end{aligned}$$

Моларна гасна константа у задатку има вредност:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22412 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 82,05 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

II-11 За растоп LiBr-AgBr на 500°C коефицијент активности AgBr се може израчунати помоћу следеће релације:

$$\log \gamma_{\text{AgBr}} = 0,5035 N_{\text{LiBr}}^2$$

Наћи зависност коефицијента активности  $\gamma_{\text{LiBr}}$  од  $N_{\text{AgBr}}$ . За стандардна стања узети чисте компоненте.

**Решење:**

Користићемо варијанту Гибс-Дијемове једначине дате преко коефицијената активности:

$$N_{\text{LiBr}} d \ln \gamma_{\text{LiBr}} + N_{\text{AgBr}} d \ln \gamma_{\text{AgBr}} = 0$$

Како је  $\log a = \frac{\ln a}{\ln 10}$ , горња једначина се лако преводи у облик:

$$N_{\text{LiBr}} d \log \gamma_{\text{LiBr}} + N_{\text{AgBr}} d \log \gamma_{\text{AgBr}} = 0$$

Узимајући у обзир да је

$$d \log \gamma_{AgBr} = 2 \cdot 0,5035 N_{LiBr} dN_{LiBr} = 1,0070 \cdot N_{LiBr} \cdot dN_{LiBr}$$

следи:

$$d \log \gamma_{LiBr} = -1,0070 \frac{N_{AgBr}}{N_{LiBr}} N_{LiBr} dN_{LiBr} = 1,0070 \cdot N_{AgBr} dN_{AgBr} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^{\log \gamma_{LiBr}} d \log \gamma_{LiBr} = 1,0070 \int_0^{N_{AgBr}} N_{AgBr} dN_{AgBr} = 1,0070 \frac{N_{AgBr}^2}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log \gamma_{LiBr} = 0,5035 N_{AgBr}^2$$

При постављању граница интеграла мора се водити рачуна о стандардним стањима. Ако узмемо за доњу границу интеграла на десној страни једнакости  $N_{AgBr} = 0$ , то значи да је  $N_{LiBr} = 1$ , а како је на основу избора стандардног стања у том случају  $a_{LiBr} = 1$ , то је и  $\gamma_{LiBr} = 1$ . Одавде следи да је на левој страни једнакости доња граница интеграла  $\log \gamma_{LiBr} = 0$ . Горња граница интеграла је произвољна бројна вредност  $N_{AgBr}$  којој одговара одређена бројна вредност  $\log \gamma_{LiBr}$ .

Важно је напоменути да се облик решења могао претпоставити, с обзиром да облик зависности коефицијента активности једне компоненте од молске фракције друге компоненте одговара регуларним растворима.

П-12 На 300 К напони паре HCl изнад разблажених раствора HCl у течном GeCl<sub>4</sub> износе:

$N_{HCl}$	0,005	0,012	0,019
$p_{HCl} / \text{kPa}$	32,0	76,9	121,8

Показати да се раствори понашају по Хенријевом (Henry) закону у овој области молских фракција и израчунати Хенријеву константу на 300 К.

**Решење:** 6,4 МПа .

Хенријев закон има облик  $p_{HCl} = k_H N_{HCl}$ . Графички би се задатак решавао тако што би цртањем графика  $p_{HCl} = f(N_{HCl})$  требало показати да све тачке леже на правој која пролази кроз координатно почетак, а коефицијент правца би дао Хенријеву константу. Ако би се задатак решавао рачунски требало би показати ,

користећи једначину праве кроз две тачке:  $y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1)$ , да се за било

који пар тачака из табеле добија иста једначина праве са коефицијентом правца 6,4 МПа и одсечком 0.

- II-13 Активност се у растворима може сматрати ефективном молском фракцијом, као што је фугасност ефективни притисак у случају гасова (у изразу за хемијски потенцијал уместо молске фракције користи се активност). Израчунати активност и коефицијент активности воде на 293 К ако је напон паре чисте воде  $P^*(\text{H}_2\text{O}) = 0,02308 \text{ atm}$ , а напон паре воде у раствору, који садржи 0,122 kg неиспарљивог раствора ( $M = 241 \text{ g/mol}$ ) на 0,920 kg воде,  $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,02239 \text{ atm}$ .

**Решење:** 0,9701 ; 0,9797

- II-14 На 1250 К напон паре сребра над раствором Ag - Au који садржи 62 молска % сребра износи  $2,11 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ , док над чистим сребром износи  $4,83 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ . Одредити релативни хемијски потенцијал сребра у раствору.

**Решење:**  $-8607 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Релативни хемијски потенцијал сребра је  $\Delta\mu_{\text{Ag}} = RT \ln a_{\text{Ag}}$ .

- II-15 Израчунати активност и рационални коефицијент активности ацетона у воденом раствору ако је  $N_{\text{ac}} = 0,318$ ,  $p_{\text{ac}} = 152 \text{ mmHg}$  и  $p_{\text{ac}}^{\bullet} = 229 \text{ mmHg}$ .

**Решење:** 0,664 ; 2,087

- II-16 Израчунати промену хемијског потенцијала при растварању ацетона у води ако је за  $N_{\text{ac}} = 0,318$  напон паре ацетона изнад раствора  $p_{\text{ac}} = 152 \text{ mmHg}$ , а напон паре чистог ацетона  $p_{\text{ac}}^{\bullet} = 229 \text{ mmHg}$ . Температура је 298 К.

**Решење:**  $-1015 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

- II-17 Израчунати промену парцијалне моларне ентропије сребра при грађењу чврстог раствора Ag - Au који садржи 30 молских % сребра. Зависност напона паре (у паскалима - Pa) сребра од температуре, над чистим сребром и над раствором, дата је следећим изразима:

$$\log p^{\bullet} = -\frac{16350}{T} + 12,805 \quad , \quad \log p = -\frac{15250}{T} + 11,118$$

**Решење:**

Да би смо решили задатак потребна нам је следећа једначина:

$$\Delta\mu_{Ag} = RT \ln a_{Ag} = \Delta\bar{H}_{Ag} - T\Delta\bar{S}_{Ag}$$

Користећи дефиницију активности и изразе из текста задатка добијамо:

$$RT \ln a_{Ag} = RT \ln \frac{p}{p^{\bullet}} = RT \ln 10 \cdot \log \frac{p}{p^{\bullet}} = -RT \frac{\ln 10 \cdot (15250 - 16350)}{T} +$$

$$+ RT \ln 10 \cdot (11,118 - 12,805) = 21058 - T \cdot 32,3 = \Delta\bar{H}_{Ag} - T\Delta\bar{S}_{Ag}$$

Одавде следи:

$$\Delta\bar{S}_{Ag} = 32,3 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$$

- П-18 Колика је активност течне воде на 1, 10 и 100 bar-а и температури 298 К, ако моларна запремина воде, која износи 18 cm<sup>3</sup>/mol, не зависи од притиска?

**Решење:**

Зависност активности чисте супстанције од притиска добија се из релације (П-84), при чему се парцијална моларна запремина замењује моларном запремином:

$$\left( \frac{\partial \ln a}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{V_m}{RT}$$

Одавде следи, узимајући у обзир да је за чисту воду  $a = 1$  на притиску  $P = 1$  bar (стандардно стање):

$$\ln a = \frac{V_m}{RT} \int_1^P dP = \frac{V_m(P-1)}{RT}$$

- за притисак  $P = 1$  bar:

Из дефиниције стандардног стања, а такође и из формуле, директно следи да је  $a = 1$ .

- за притисак  $P = 10$  bar-а:

$$\ln a = \frac{V_m(P-1)}{RT} = \frac{18 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot mol^{-1} \cdot (10-1) \cdot 10^5 Pa}{8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot 298 K} = 0,00654 \Rightarrow a = 1,0066$$

- за притисак  $P = 100$  bar-а:

$$\ln a = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (100 - 1) \cdot 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,0719 \Rightarrow a = 1,075$$

П-19 Колика је активност  $\text{CaCO}_3$  (калцит) и  $\text{CaO}$  на 1, 10, 100 и 1000 bar-а и температури 1273 K, ако моларне запремине ове две чврсте супстанције, не зависе од притиска.  $V_m(\text{CaCO}_3) = 36,92 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_m(\text{CaO}) = 16,79 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ?

**Решење:**

Коришћењем формуле за активност из прошлог задатка:

$$\ln a = \frac{V_m(P-1)}{RT}$$

добијају се следеће вредности активности, које су приказане табеларно:

P ( bar)	Активност на 1273 K	
	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO}$
1	1	1
10	1,0031	1,0014
100	1,035	1,016
1000	1,417	1,172

Из табеле се види да се активност, обе чврсте супстанције, врло мало мења од 1 до 100 bar-а .

П-20 Показати да је на  $0^\circ\text{C}$  и константном притиску хемијски потенцијал леда једнак хемијском потенцијалу воде. (Користити израз  $\sum_i \mu_i dn_i = 0$ )

П-21 Показати да је на  $+ 10^\circ\text{C}$  хемијски потенцијал леда већи од хемијског потенцијала воде и да је на  $- 10^\circ\text{C}$  хемијски потенцијал воде већи од хемијског потенцијала леда. (Користити израз  $\sum_i \mu_i dn_i < 0$ )



**Вежба II-1**

**ОДРЕЂИВАЊЕ ФУГАСНОСТИ ГАСА**

Фугасности гаса графичком методом одређује се из израза:

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT} \int_0^P \alpha dP \quad \text{или} \quad \ln f = \ln P + \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P} \quad (\text{III-1})$$

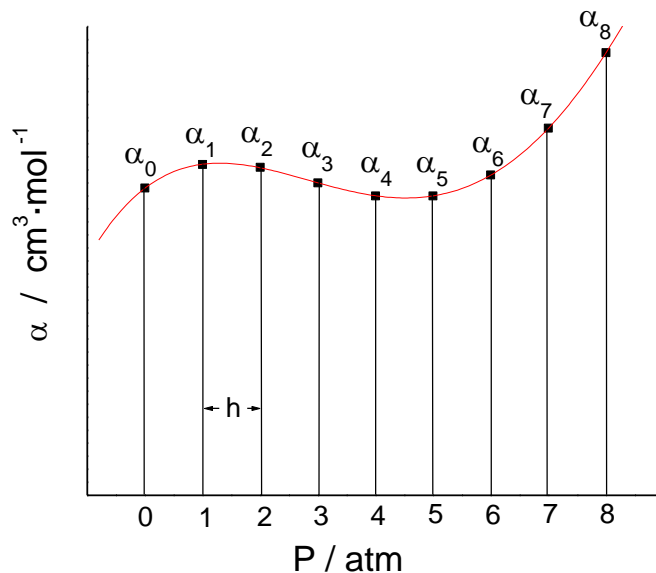
где се интеграл на десној страни једнакости решава графичком интеграцијом. Интеграл може да се реши и нумеричком интеграцијом, на пример уз коришћење Симпсонове (Simpson) формуле, *Додатак Б*:

$$\int_a^b F(x)dx \approx \frac{h}{3} [(y_a + y_b) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2})] \quad (\text{III-2})$$

где је  $y_i = F(x_i)$  позната вредност стварне функције у тачки  $x_i$ , а  $F(x)$  математички облик стварне функције који није познат.  $2n$  је паран број интервала, или трака на који се дели област интеграције од  $a$  до  $b$ .  $h$  је ширина траке, односно корак интеграције.

Претпоставићемо да треба да одредимо фугасност неког гаса на 8 atm. Нека располажемо са подацима за моларну запремину тог гаса тако да можемо да израчунамо  $\alpha$  из израза  $\alpha = \frac{RT}{P} - V_m$ . Број интервала на који делимо област интеграције је 8 и паран је број, а корак  $h = 1 \text{ atm}$ , *Слика III-1*. Интеграл ће да гласи:

$$\int_0^P \alpha dP \approx \frac{1}{3} [(\alpha_0 + \alpha_8) + 4(\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_7) + 2(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6)] = I_1 \quad (\text{III-3})$$



Слика III-1

$\alpha_0$  је вредност фугасности за нулти притисак која се добија екстраполацијом из области ниских притисака. Из добијеног интеграла можемо израчунати вредност фугасности, што се и тражило на почетку. Међутим да би смо одредили грешку интеграције, урадићемо још једну интеграцију са кораком  $h = 2 \text{ atm}$ . Број интервала на који се дели област интеграције је сада 4, па су опет испуњени услови за примену Симпсонове формуле:

$$\int_0^P \alpha dP \approx \frac{2}{3} [(\alpha_0 + \alpha_8) + 4(\alpha_2 + \alpha_6) + 2\alpha_4] = I_2 \quad (\text{III-5})$$

Грешка интеграције је дата изразом (Додатак Ђ):

$$\Delta I = \frac{I_1 - I_2}{1 - \frac{1}{16}} \quad (\text{III-6})$$

Грешку фугасности добијамо из израза  $f = P e^{-\frac{I_1}{RT}}$  као :

$$\Delta f = P e^{-\frac{I_1}{RT}} \cdot \frac{|\Delta I|}{RT} = f \cdot \frac{|\Delta I|}{RT} \quad (\text{III-7})$$

У случају да располажемо са подацима за фактор стишљивости црта се график  $\frac{z-1}{P} = F(P)$ , а даљи поступак је потпуно исти са описаним. Израз за грешку фугасности има нешто једноставнији облик од израза (III-7) и гласи:

$$\Delta f = P e^{-\frac{I_1}{RT}} \cdot |\Delta I| = f \cdot |\Delta I| \quad (\text{III-8})$$

### **Поступак при раду:**

Користећи табличне податке попунити следећу табелу:

$P / \text{bar}$ (или atm)	$V_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ или $Z$	$\alpha / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ или $\frac{Z-1}{P} / \text{bar}^{-1}$ (или atm <sup>-1</sup> )

Нацртати дијаграм  $\alpha = F(P)$  или  $\frac{z-1}{P} = F(P)$  и екстраполацијом на  $P=0$  одредити  $\alpha_0$

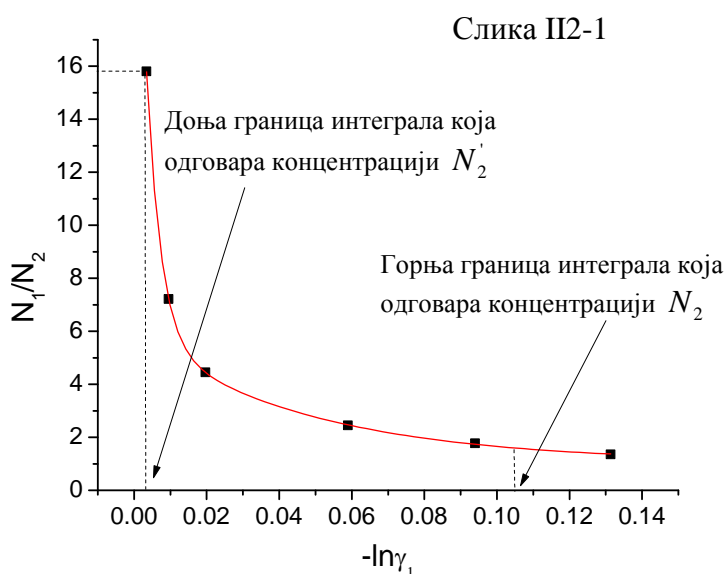
или  $\left(\frac{z-1}{P}\right)_0$ . Поделити област интеграције на паран број интервала једнаке ширине и урадити интеграцију применом Симпсонове формуле. Водити рачуна да је и половина од овог броја интервала паран број, јер је потребно урадити још једну интеграцију са два пута већом ширином интервала. Израчунати фугасност и грешку фугасности.

## Вежба II-2 ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ И КОЕФИЦИЈЕНТА АКТИВНОСТИ РАСТВОРКА

Ако су доступни подаци за активност или коефицијент активности растварача за низ концентрација раствора, коефицијент активности раствора  $\gamma_2$  за концентрацију  $N_2$  може се одредити коришћењем Гибс-Дијемове једначине:

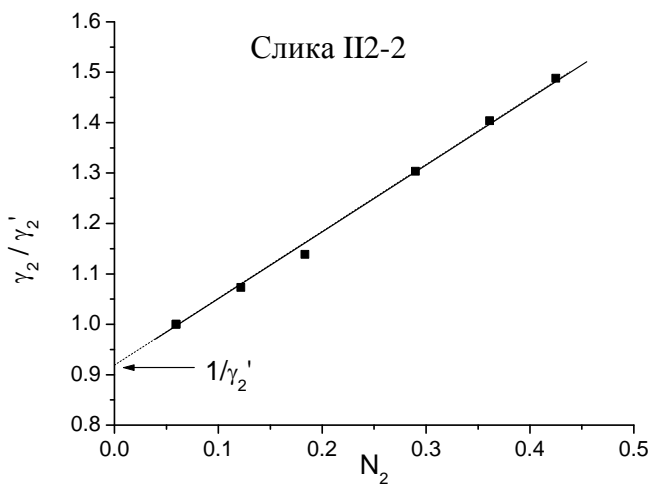
$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2'} = - \int_{\ln \gamma_1'}^{\ln \gamma_1} \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1 = - \int_{N_2'}^{N_2} \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1 \quad (\text{II-1})$$

Интеграл се решава графичком интеграцијом наношењем  $\ln \gamma_1$  на x-осу, а  $N_1/N_2$  на y-осу, **Слика II-1**. Као резултат овакве интеграције добиће се однос коефицијената активности раствора за две различите концентрације раствора. Међутим, оно што треба израчунати као коначан резултат није однос коефицијената активности раствора, већ коефицијент активности раствора за неку одређену концентрацију раствора. Било би врло погодно да  $N_2' \rightarrow 0$  јер тада  $\gamma_1' \rightarrow 1$  (односно  $\ln \gamma_1' \rightarrow 0$ ), а такође и  $\gamma_2' \rightarrow 1$  ( $\ln \gamma_2' \rightarrow 0$ ), чиме се постиже да је доња граница интеграла (1) позната вредност. Наведени избор доње границе интеграла одговара бесконачно разблаженом раствору као референтном стању у коме се систем ближи идеалном понашању. Међутим, када  $N_2' \rightarrow 0$  тада  $N_1/N_2 \rightarrow \infty$ , па се интеграл (1) не може израчунати. Ова тешкоћа се превазилази на тај начин што се привремено за доњу границу интеграла бира **нека коначна концентрација раствора  $N_2'$ , односно вредност  $\ln \gamma_1' \neq 0$** ,



однос молских фракција  $N_1'/N_2'$  који је коначан број, **Слика II-1**. Сада се интеграл (1) може графички решити и као резултат се добија однос  $\gamma_2/\gamma_2'$ .  $\gamma_2$  се не може одредити само овом једном интеграцијом, јер није позната вредност  $\gamma_2'$ . Зато се поступа на следећи начин: за више одабраних вредности концентрације раствора решава се интеграл (1) при чему се доња граница интеграла  $N_2'$

(односно  $\ln \gamma_1'$ ) држи непромењеном. На тај начин добија се низ вредности  $\gamma_2/\gamma_2'$  које одговарају различитим концентрацијама раствора. Ово омогућује цртање дијаграма



$\gamma_2/\gamma_2' = f(N_2)$ , Слика II-2. Како  $\gamma_2 \rightarrow 1$  када  $N_2 \rightarrow 0$ , из одсечка на у-оси добијеног екстраполацијом до бесконачног разблажења добија се  $1/\gamma_2'$ , Слика II-2. Множењем вредности  $\gamma_2'$  са већ познатим вредностима  $\gamma_2/\gamma_2'$ , израчунава се  $\gamma_2$  за све оне концентрације растворка за које је вршена графичка интеграција, а међу њима је и на почетку задата вредност  $N_2$ .

### Поступак при раду

На основу табличних података за напон паре растварача за различите концентрације раствора, треба попунити следећу табелу :

$N_1$	$p_1$	$a_1 = \frac{p_1}{p_1^*}$	$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1}$	$N_2$	$\frac{N_1}{N_2}$	$\ln \gamma_1$

Нацртати дијаграм  $N_1/N_2 = f(\pm \ln \gamma_1)$  на милиметарском папиру при чему кривуљарем треба што прецизније провући криву линију кроз тачке на дијаграму. За доњу границу интеграла одабрати неку произвољну вредност  $\ln \gamma_1'$ , ближе координатном почетку. Интеграцију вршити за више (4-5) различито одабраних горњих граница интеграла  $\ln \gamma_1$ , при чему једна од њих треба да одговара оној вредности концентрације растворка  $N_2$ , за коју треба израчунати  $\gamma_2$  и  $a_2$ . Сваку од интеграција вршити Симпсоновом методом, Додатак Ћ. Антилогаритмовањем добијених вредности интеграла  $\ln(\gamma_2/\gamma_2')$  добијају се подаци за дијаграм  $\gamma_2/\gamma_2' = f(N_2)$ , Слика II-2. Из овог дијаграма екстраполацијом одредити вредност  $\gamma_2'$ , што омогућује коначно одређивање тражених вредности  $\gamma_2$  и  $a_2$ . Све добијене податке унети у следећу табелу:

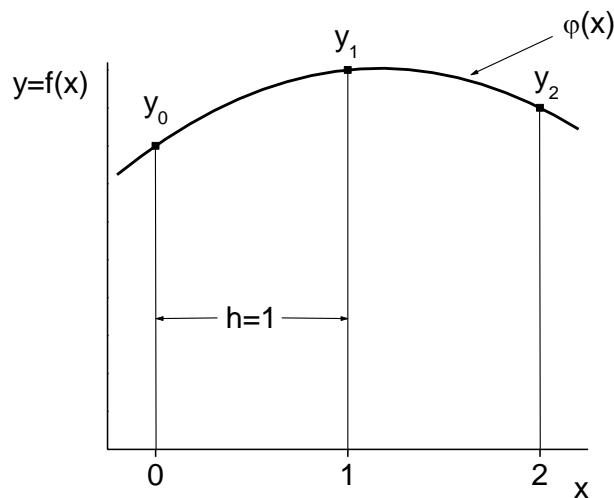
$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2'}$	$\frac{N_1}{N_2}$	$\frac{\gamma_2}{\gamma_2'}$	$N_2$	$\gamma_2$	$a_2$

Напомена: У доњу таблицу унети као прву вредност  $\ln(\gamma_2/\gamma_2') = 0$  (вредност интеграла = 0), што одговара молској фракцији  $N_2'$  (доња граница интеграла).

## Додатак Ђ

### СИМПСОНОВА МЕТОДА ГРАФИЧКЕ ИНТЕГРАЦИЈЕ

Симпсонова метода се заснива на томе да се сваки део криве, коју треба интегралити, а који пролази кроз три суседне тачке, замењује параболом чије се вредности у те три тачке поклапају са вредностима стварне (непознате) функције  $f(x)$  која описује дату криву. Ако је једначина параболе  $\varphi(x) = a + bx + cx^2$  и ако непознату функцију интегралимо на пример у интервалу  $(0,2)$ , Слика Ђ1, тада је вредност интеграла приближно једнака:



Слика Ђ1

$$J \approx \int_0^2 \varphi(x) dx = \int_0^2 (a + bx + cx^2) dx = 2a + 2b + \frac{8}{3}c \quad (\text{Ђ1})$$

Ако су  $y_0$ ,  $y_1$  и  $y_2$  вредности стварне функције у тачкама  $x = 0, 1$  и  $2$  тада је:

$$y_0 = \varphi(0) = a \quad (\text{Ђ2})$$

$$y_1 = \varphi(1) = a + b + c = y_0 + b + c \quad (\text{Ђ3})$$

$$y_2 = \varphi(2) = a + 2b + 4c = y_0 + 2b + 4c \quad (\text{Ђ4})$$

Решавањем ове три, односно две једначине (Ђ3) и (Ђ4) са две непознате добија се:

$$b = -\frac{3}{2}y_0 + 2y_1 - \frac{1}{2}y_2 \quad (\text{Ђ5})$$

$$c = \frac{1}{2}y_0 - y_1 + \frac{1}{2}y_2 \quad (\text{Ђ6})$$

Убацавањем (Ђ2), (Ђ5) и (Ђ6) у (Ђ1) добија се да приближна вредност интеграла износи:

$$J \approx \frac{1}{3} y_0 + \frac{4}{3} y_1 + \frac{1}{3} y_2 \quad (\text{Ђ7})$$

Ово је основна формула Симпсонове методе примењена на најмању област на коју се Симпсонова метода може применити: То је област две траке или интервала једнаке ширине  $h$ . Овде је због једноставности узето да је та ширина  $h = 1$ , *Слика Ђ1*.

Ако исту непознату функцију  $f(x)$  треба да интегралимо у области **(0,8)**, тада дату област делимо на четири области **(0,2)**, **(2,4)**, **(4,6)** и **(6,8)** и на сваку применимо формулу (Ђ7). Добија се:

$$\begin{aligned} J &\approx \frac{1}{3} y_0 + \frac{4}{3} y_1 + \frac{1}{3} y_2 + \frac{1}{3} y_2 + \frac{4}{3} y_3 + \frac{1}{3} y_4 + \frac{1}{3} y_4 + \frac{4}{3} y_5 + \frac{1}{3} y_6 + \frac{1}{3} y_6 + \frac{4}{3} y_7 + \frac{1}{3} y_8 = \\ &= \frac{1}{3} [(y_0 + y_8) + 4(y_1 + y_3 + y_5 + y_7) + 2(y_2 + y_4 + y_6)] \end{aligned} \quad (\text{Ђ8})$$

Ако ширина интервала није **1** него има неку вредност  $h$ , тада имамо:

$$J \approx \frac{h}{3} [(y_0 + y_8) + 4(y_1 + y_3 + y_5 + y_7) + 2(y_2 + y_4 + y_6)] \quad (\text{Ђ9})$$

Ако треба да интегралимо функцију  $f(x)$  у области **(a,b)**, ми је делимо ову област на паран број делова, интервала или трака који означавамо са  $2n$  и ако је ширина траке  $h$  добијамо општу формулу за графичку интеграцију Симпсоновом методом:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} [(y_{a=0} + y_{b=2n}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2})] \quad (\text{Ђ10})$$

Да бисмо знали колико је добра примењена нумеричка метода интеграције треба да знамо и њену тачност. Тачност се израчунава на основу остатка који је код Симпсонове формуле дат изразом:

$$R = -\left(\frac{b-a}{2}\right)^5 \frac{f^{(IV)}(\xi)}{90n^4} \quad (\text{Ђ11})$$

Како не знамо облик функције  $f(x)$ , не можемо израчунати четврти извод у формули (Ђ11), а његова процена би била јако груба, па би се стварна вредност грешке јако разликовала од процењене. Стога ћемо за процену грешке користити методу Рунгеа (Runge).

Остатак сваке формуле за нумеричку интеграцију може се написати у облику:

$$R = h^k M \quad (\text{Ђ12})$$

где је  $h$  дужина одсечка на коме се врши интеграција, или један његов део,  $k$  је фиксиран број а  $M$  је производ константе и извода интегранда реда  $k-1$  у некој тачки између граница интеграла.

Ако је  $J$  тачна, а  $I$  приближна вредност интеграла следи:

$$J = I + h^k M \quad (\text{Ђ13})$$

Ако узмемо да ширина траке уместо  $h$  износи  $h/2$  вредност интеграла износи:

$$J = I_1 + \left(\frac{h}{2}\right)^k M_1 + \left(\frac{h}{2}\right)^k M_2 \quad (\text{Ђ14})$$

где је интеграција изведена у два корака: прво на једној половини области интеграције, а затим на другој половини области интеграције. Из тог разлога је остатак написан као збир два члана.  $I_1$  је нова приближна вредност интеграла за ширину траке  $h/2$ . Ако претпоставимо да се извод који је обухваћен са  $M$  не мења много у датој области интеграције, тј. узимајући да је  $M=M_1=M_2$ , последњу релацију можемо написати у облику:

$$J = I_1 + 2\left(\frac{h}{2}\right)^k M \quad (\text{Ђ15})$$

Елиминацијом  $J$  из (Ђ13) и (Ђ15) добија се:

$$I + h^k M = I_1 + 2\left(\frac{h}{2}\right)^k M \quad (\text{Ђ16})$$

што даје грешку интеграције у облику:

$$R = h^k M = \frac{I_1 - I}{1 - \frac{1}{2^{k-1}}} \quad (\text{Ђ17})$$

На основу (Ђ11) види се да је  $k=5$ , па заменом у (Ђ17) коначно добијамо:

$$R = \frac{I_1 - I}{1 - \frac{1}{16}} \quad (\text{Ђ18})$$