

- Други вежбовни колоквијум из хемијске термодинамике -

II-2. Одређивање активности и коефицијента активности

Упутство за сређивање вежбе:

На почетку треба написати кратак теоријски увод о проблематици којом се бави ова вежба. Све величине приказивати без грешака.

Користећи добијене табличне податке (табела 2.) за вредности напона паре једне од компоненте у испитиваној смеси попунити следећу табелу:

Табела 1. Израчунате вредности за активност, коефицијент активности из добијених табличних података за дату смешу.

N_1	$P_1 [mmHg]$	$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*}$	$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1}$	N_2	$\frac{N_1}{N_2}$	$\ln \gamma_1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
1,0000	P_1^*	1,0000	1,000	0	∞	0

Сада се вредностима из табеле 1. треба конструисати зависност $N_1 / N_2 = f(\pm \ln \gamma_1)$. Знак „+“ се односи на компоненту која показује позитивно одступање од идеалности (Рауловог закона), док знак се знак „-“ примењује уколико смеша показује негативно одступање од идеалности. Криву $N_1 / N_2 = f(\pm \ln \gamma_1)$ треба што прецизније повући кривуларем (или софтверски¹) кроз тежиште тачака. Сада је неопходно вршити низ интеграција са фиксираном доњом границом у циљу одређивања неколико вредности односа γ_2 / γ_1' .

Табела 2. Вредности напона паре за једну од компоненти дате смеси на 50°C.

ацетон-хлороформ (50°C)		етилацетат-јодоетан (50°C)	
N_1 (ацетон)	$P_1 [mmHg]$	N_1 (етилацетат)	$P_1 [mmHg]$
1	344,5 ($= P_1^*$)	1	280,4 ($= P_1^*$)
0,9405	322,9	0,9421	266,1
0,8783	299,7	0,8905	252,3
0,8165	275,8	0,8082	231,4
0,7103	230,7	0,7647	220,8
0,6387	200,3	0,6282	187,9
0,5750	173,7	0,4522	144,2

¹ Spline интерполација је најједноставнија и најдоступнија у већини софтвера за графичку обраду података.

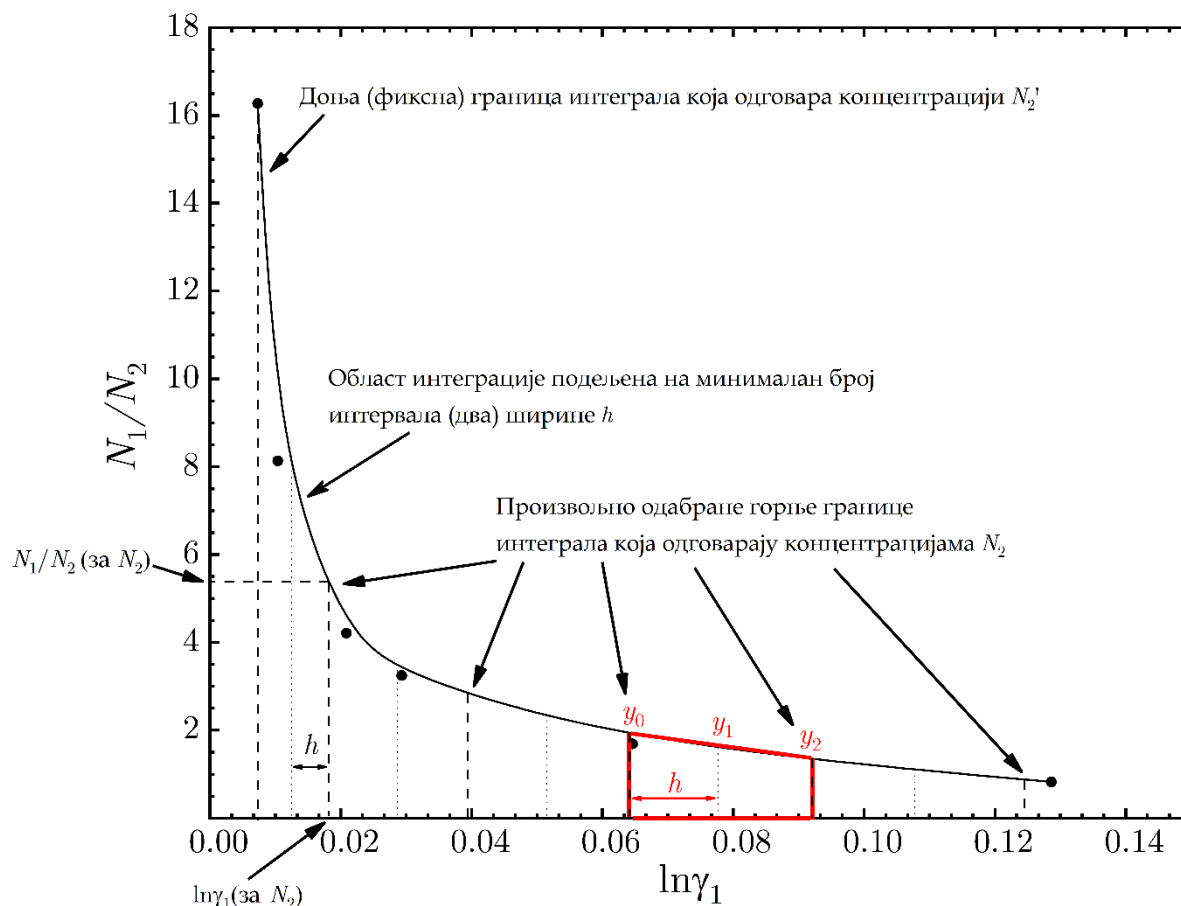


График 1. Зависност односа молских фракција од логаритма коефицијента активности једне од компоненти. Пуна линија означава „уфитовану“ функционалну зависност док вертикалне испрекидане линије показују произвољно одабране границе интеграла. Вертикалне тачкасте линије показују одабране интервале ширине h за интеграцију простом Симпсоновом методом. Тачке које се добијају пресеком вертикалне тачкасте линије (интервала за интеграцију) и пуне линије (функционалне зависности) се читавају са x и y -осе и стога је јако битно да се ова функционална зависност прецизно опише кривом која се добија провлачењем уз помоћ кривуљара (или софтверски – видети фусноту на претходној страни) кроз тежиште тачака из табеле 1. Област ограничена црвеним линијама илуструје начин одабира интервала ширине h и тачке y_0, y_1 и y_2 које се користе за нумеричку интеграцију простом Симпсоновом методом.

Пример зависности $N_1 / N_2 = f(\pm \ln \gamma_1)$ са одабраним интервалима за интеграцију је приказан на графику 1. Интеграције треба вршити применом просте Симпсонове формуле:

$$I \approx \frac{h}{3}(y_0 + 4y_1 + y_2)$$

која представља лимит Симпсонове методе – најмања област која се може интегралити је она која се може описати са три тачке (y_0, y_1, y_2) са размаком између суседних тачака који износи h (ширина интервала). Оваква област интеграције је на графику 1. оивичена црвеним линијама. Области интеграције (горње границе) се бирају тако да ширина интервала буде мања на делу криве

са већим нагибом и да се иста повећава са смањењем нагиба². Дакле, свака област интеграције треба да се подели на два дела и интеграл простом Симпсоновом формулом. Површине добијених интеграла се кумулативно сабирају за сваку произвољно одабрану горњу границу (за прву горњу границу нема шта да се сабира па стога добијена вредност интеграла директно одговара вредности интеграла са првом горњом произвољно одабраном границом).

Након произвољно одабране доње границе и неколико горњих граница (минимум пет), и након извршених интеграција добијене вредности треба приказати као у табели 3.

Табела 3. Границе интеграла и вредности добијене интеграцијом. Прорачунате вредности односа коефицијената активности за другу компоненту у смеши³.

Доња граница $\ln \gamma_1'$	Горња граница $\ln \gamma_1$	$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2'}$	N_2	$\frac{\gamma_2}{\gamma_2'}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

У табели 3. у првом реду треба додати и тачку која одговара горњој граници $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1'$, односно тривијалну тачку у којој се горња и доња граница поклапају па је вредност интеграла нула, тј. $\ln \gamma_2 / \gamma_2' = 0$ и $\gamma_2 / \gamma_2' = 1$.

У циљу налажења вредности γ_2' неопходно је конструисати зависност $\gamma_2 / \gamma_2' = f(N_2)$ са израчунатим вредностима односа коефицијената активности и молских фракција из табеле 3. као и применом методе најмањих квадрата у циљу добијања линеарне зависности. Конструисање зависности $\gamma_2 / \gamma_2' = f(N_2)$ омогућава да се вредност γ_2' добије екстраполацијом при услову $N_2 \rightarrow 0$ као што је то приказано на графику 2. Приликом конструисања зависности $\gamma_2 / \gamma_2' = f(N_2)$ и примене методе најмањих квадрата обратити пажњу на то да се грешке интеграције акумулирају од идући од мањих вредности N_2 ка већим па стога мање вредности односа γ_2 / γ_2' имају већу статистичку тежину приликом примене методе најмањих квадрата. Налажење вредности γ_2' омогућава одређивање коначних вредности коефицијента активности и саме активности за све произвољно одабране молске фракције приликом интеграције (горње границе интеграла).

² Циљ је да површ коју ограничава одабрани интервал што више личи на правоугли трапез. Тада ће и грешка која се прави приликом нумеричке интеграције бити мања.

³ Вредност N_2 се може пронаћи из односа N_1/N_2 имајући у виду да је $N_1 + N_2 = 1$.

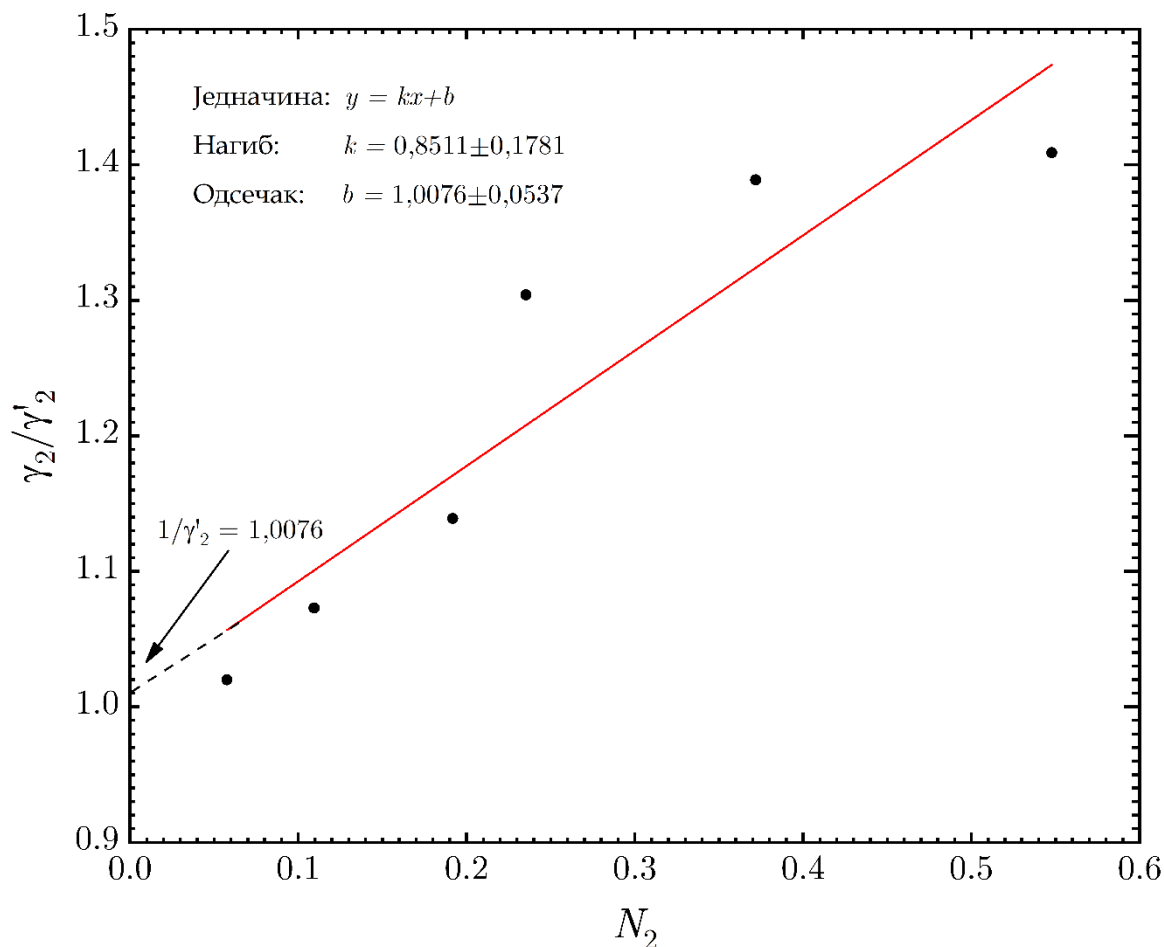


График 2. Зависност односа коефицијента активности од молске фракције друге компоненте смеше.

Вредност γ'_2 ће бити блиска јединици с обзиром да се ради о вредности која одговара бесконачно разблаженом раствору ($N_2 \rightarrow 0$). Назначити добијену вредност γ'_2 и уз помоћ ње израчунати вредности коефицијента активности као и активности и попунити следећу табелу:

Табела 4. Границе интеграла и вредности добијене интеграцијом. Прорачунате вредности односа коефицијената активности за другу компоненту у смеши.

$\frac{\gamma_2}{\gamma'_2}$	γ_2	N_2	$a_2 = \gamma_2 N_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Прокоментарисати добијене резултате као и то да ли компоненте смеше показују позитивно или негативно одступање од идеалног понашања.