Eksperimentalno određivanje koeficijenata aktiviteta u otopinama

Cvetnić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:167823

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

MARIJA CVETNIĆ

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA AKTIVITETA U OTOPINAMA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za FIZIKALNU kemiju Kemijskog odsjeka PMF-a

Mentor rada: doc. dr. sc. GORDAN HORVAT

Neposredni voditelj rada: doc. dr. sc. GORDAN HORVAT

Zagreb, 2016.

Predložak za izradu Završnog rada na Kemijskom odsjeku PMF-a *Autor predloška: T. Hrenar, datum zadnje promjene: 2016-05-12*
Ovaj dokument je isključivo vlasništvo Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu i mogu ga koristiti samo studenti i nastavnici Kemijskog odsjeka za izradu Završnog rada. Dokument se ne smije koristiti u druge svrhe ili distribuirati bez pismene suglasnosti Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu. Prije predaje Završnog rada izbrisati ovaj tekst.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	13. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	5. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	16. rujna 2016.

Mentor rada: doc. dr.sc. Gordan Horvat Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak 4

§ 1. Uvod 5

§ 2. Prikaz odabrane teme 11

2.1. Eksperimentalno određivanje prosječnih koeficijenata aktiviteta elektrolita u vodenim otopinama 11

2.1.1. Sniženje ledišta 11

2.1.2. Povišenje vrelišta 14

2.1.3. Sniženje tlaka para i osmotski koeficijenti 15

2.1.4. Izopiestička ravnoteža ili ravnoteža tlaka para 20

2.1.5. Mjerenje elektromotivnosti galvanskih članaka bez prijenosa 23

2.1.6. Mjerenje elektromotivnosti galvanskih članaka s prijenosom 24

2.1.7. Difuzija 26

2.2. Općeniti zaključci o koeficijentima aktiviteta elektrolita 31

2.3. Nemogućnost mjerenja koeficijenata aktiviteta pojedinih iona korištenjem ion-selektivnih elektroda 33

§ 3. Literaturna vrela 39

§ Sažetak

Primarni cilj ovog rada je prikazati i teorijski opisati najvažnije metode za eksperimentalno određivanje koeficijenata aktiviteta monoelektrolitnih otopina. U *Uvodu* su definirani važni pojmovi i jednadžbe za razumijevanje samoga koncepta aktiviteta otopljene tvari kao i za shvaćanje izvodâ konačnih eksperimentalno važnih jednadžbi za svaku metodu. Prve četiri opisane metode: sniženje ledišta, povišenje vrelišta, sniženje tlaka para te izopiestička ravnoteža, bazirane su na mjerenju aktiviteta otapala, dok se aktivitet otopljene tvari naknadno računa primjenom Gibbs-Duhemove jednadžbe. Metode u kojima se mjeri elektromotivnost galvanskih članaka ili metoda difuzijski koeficijenti omogućavaju izravno određivanje aktiviteta otopljene tvari. Uz svaku metodu navedeno je i njezino područje sigurne primjene pa tako valja istaknuti kako je od svih navedenih metoda za vrlo razrijeđene otopine najbolje koristiti metodu difuzije. Uz opis nekih metodâ (sniženje tlaka para, izopiestička metoda, metoda difuzije) prikazane su i skice aparatura nužnih za mjerenje odgovarajućih fizikalnih veličina iz kojih je moguće izračunati prosječne koeficijente aktiviteta elektrolita. Nadalje, u radu je sadržano i kratko poglavlje o važnim zakonitostima uočenima u ovisnosti koeficijenata aktiviteta osnovnih elektrolita u vodenim otopinama o koncentraciji tih otopina. Spomenute su pravilnosti rezultat brojnih istraživanja provedenih u prvoj polovici prošloga stoljeća. Ovaj rad završava s detaljnim tumačenjem i dokazivanjem činjenice da se pojedinačni koeficijenti aktiviteta ne mogu eksperimentalno odrediti. Dokaz te tvrdnje iznesen je metodom *reductio ad absurdum* u okviru znanstvenog rada početkom ovoga stoljeća, kao odgovor znanstvenicima koji su to pokušavali opovrgnuti.

§ 1. Uvod

U ovom će radu biti opisane eksperimentalne metode te metode koje kombiniraju eksperimentalne i teorijske podatke za određivanje prosječnih koeficijenata aktiviteta otopina koje sadrže jednu vrstu elektrolita. U svrhu razumijevanja tih metoda, potrebno je najprije definirati neke osnovne fizikalne i kemijske pojmove.

Kemijski potencijal ključna je veličina u kemijskoj termodinamici. Za neku tvar *i* u smjesi kemijski potencijal te tvari μ_i jednak je parcijalnoj molarnoj Gibbsovoj energiji pri stalnom tlaku, temperaturi i množini ostalih tvari prisutnih u smjesi [19]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j\neq i}} . \tag{1.1}$$

Relacija bitna za izvod jednadžbi kojima se računa aktivitet otopljene tvari iz aktiviteta otapala jest Gibbs-Duhemova jednadžba, odnosno sljedeći njezin uvjetni oblik [19]:

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad \text{pri } p, T = \text{konst.} \tag{1.2}$$

gdje se n_i odnosi na množinu *i*-te komponente smjese. Kemijski potencijal neelektrolitne otopljene tvari množinskog udjela x_i dan je jednadžbom:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \tag{1.3}$$

u kojoj se μ_i° odnosi na kemijski potencijal otopljene tvari u standardnom stanju, odnosno u slučaju kada je množinski udio te tvari jednak jedan. Kako su čestice otopljene tvari u otopini neelektrolita nenabijene, one ne ostvaruju dalekosežne Coulombske interakcije, već samo kratkometne dipol-dipol ili disperzijske interakcije, koje postaju bitne tek kada su čestice međusobno vrlo blizu, odnosno kada je koncentracija otopine velika. Stoga se može reći da u razrijeđenim neelektrolitnim otopinama aproksimativno nema interakcija između čestica otopljene tvari, a takve otopine nazivaju se idealne.

Izraz (1.3) nije pogodan za opis elektrolitnih otopina, kod kojih se javljaju prilično snažne ion-ion interakcije. Eksperimentalno je pokazano da čak i kod razrijeđenih otopina elektrolita dolazi do razlike u izmjerenim vrijednostima kemijskog potencijala i onog izračunatog pomoću jednadžbe (1.3):

$$\mu_i - \mu_i^\circ \neq RT \ln x_i \,. \tag{1.4}$$

Budući da elektrolitne otopine ne zadovoljavaju jednadžbu (1.3), one se mogu smatrati neidealnima. Ipak, jednadžba (1.3) može se prilagoditi za opis neidealnih otopina, uvođenjem empirijskog korekcijskog faktora γ_i , odnosno koeficijenta aktiviteta, tako da vrijedi:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln x_i \gamma_i \,. \tag{1.5}$$

Pri tome je bitno naglasiti kako μ_i u jednadžbi (1.5) ima jednako značenje kao u jednadžbi (1.3). Dakle, μ_i° se može definirati kao kemijski potencijal idealne otopine u njezinom standardnom stanju (x_i = 1) ili kao kemijski potencijal realne otopine u stanju x_i = 1 i γ_i = 1. Međutim, ne postoji elektrolitna otopina koja u potpunosti zadovoljava kriterij idealnosti niti postoji realna otopina koja zadovoljava uvjete navedene za takvu vrstu sustava, tako da se standardni kemijski potencijal u oba slučaja svodi na isto hipotetsko stanje. Nadalje, umnožak unutar logaritma u jednadžbi (1.5) može se smatrati efektivnim množinskim udjelom vrste *i*. Radi se o fizikalnoj veličini poznatijoj pod nazivom aktivitet. Aktivitet vrste *i* definira se kao [19]:

$$a_i = x_i \gamma_i \,, \tag{1.6}$$

gdje je kod idealnih otopina iznos koeficijenta aktiviteta jednak jedan, tako da je u tom slučaju aktivitet promatrane vrste jednak njezinom množinskom udjelu. Nakon uvođenja koeficijenta aktiviteta vidljivo je kako se μ_i u jednadžbi (1.4) odnosi na idealni, dok se u jednadžbi (1.5) veličina označena istim simbolom odnosi na realni kemijski potencijal. Razlika u vrijednostima tih veličina proizlazi zbog interakcija česticâ otopljene tvari, pri čemu su kod elektrolitnih otopina najvažnije interakcije elektrostatske vrste između iona. Koeficijent aktiviteta se tako može definirati pomoću razlike realnog i idealnog kemijskog potencijala:

$$\mu_i^{\text{realno}} - \mu_i^{\text{idealno}} = \Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i \,. \tag{1.7}$$

Najvažnija teorija za procjenu pojedinačnih koeficijenata aktiviteta iona postavljena je još davne 1923. godine, a radi se o Debye-Hückelovoj teoriji. Ona ne uzima u obzir strukturu ionâ, nego su ioni u teoriji uvedeni kao tvrde nabijene kuglice, ili točke u graničnom slučaju modela, raspršene u izotropnom mediju stalne električne permitivnosti ε. Pretpostavka teorije jest da su jedine interakcije između ionâ elektrostatske vrste, što je

prilično razumna aproksimacija s obzirom na to da su sve ostale interakcije znatno slabije. Kratki opis postavki navedene teorije dan je dalje u tekstu. Neka se želi odrediti koeficijent aktiviteta jedne vrste iona *i* u otopini nekog elektrolita. Tada se jedan predstavnik tih iona naziva centralni ion koji se nalazi okružen ionskom atmosferom. Koeficijent aktiviteta ionâ *i* u promatranoj otopini direktno je povezan s razlikom kemijskih potencijala $\Delta\mu_i$ definiranom u jednadžbi (1.7), koja je jednaka električnom radu potrebnom za nabijanje centralnog iona od 0 do q_i u ionskoj atmosferi. Kako navedeni električni rad odgovara umnošku električnog naboja centralnog iona te elektrostatskog potencijala uzrokovanog ionskom atmosferom, potrebno je doći do navedenog potencijala, odnosno njegove vrijednosti na poziciji centralnog iona. Navedeni potencijal se dobiva kao razlika ukupnog Coulombovog potencijala na nekoj udaljenosti od centralnog iona te čistog Coulombovog potencijala centralnog iona. Ovdje pridjev ukupni podrazumijeva integraciju utjecaja ionske atmosfere na oštriji pad potencijala s udaljenošću od centralnog iona u okviru eksponencijalnog člana koji sadrži fizikalnu veličinu nazvanu Debye-Hückelova duljina. Pomoću Boltzmannove raspodjele dolazi se do izraza koji povezuje gustoću naboja ionske atmosfere s ukupnim Coulombovim potencijalom. Uvrštavanje tog izraza u Poissonovu jednadžbu, koja također povezuje posljednje dvije spomenute fizikalne veličine, dolazi se do izraza za Debye-Hückelovu duljinu ovisnu samo o poznatim, odnosno lako mjerljivim, fizikalnim veličinama. Time se lako izračuna navedeni električni rad, što u konačnici dovodi do izračuna koeficijenta aktiviteta ionâ *i*. Mnogo detaljniji izvod i opis Debye-Hückelove teorije, koji je van opsega ovoga rada, dostupan je u raznoj literaturi, između ostaloga i u knjizi Bocrisa i Reddya [2]. U konačnici se iz navedene teorije dobije sljedeći izraz za promjenu kemijskog potencijala kao posljedicu ion-ion interakcija:

$$\Delta\mu_i = -\frac{N_A(z_i e_0)^2}{2\varepsilon\kappa^{-1}} \tag{1.8}$$

u kojem je κ^{-1} Debye-Hückelova duljina koja reprezentira debljinu ili radijus ionskog oblaka oko referentnog (centralnog) iona. Iz jednadžbi (1.7) i (1.8) vidljivo je kako je moguće izračunati koeficijent aktiviteta vrste *i*, premda još treba formalizirati izgled κ^{-1}, odnosno iznijeti način izračuna vrijednosti te fizikalne veličine, što će uskoro biti napravljeno.

Sljedeći važni pojam koji je potrebno definirati je prosječni koeficijent aktiviteta. Za otopinu monovalentnog elektrolita MA zbrajanjem kemijskih potencijala kationa i aniona dolazi se do jednadžbe:

$$\mu_{\mathrm{M}^+} + \mu_{\mathrm{A}^-} = (\mu^{\circ}_{\mathrm{M}^+} + \mu^{\circ}_{\mathrm{A}^-}) + RT\ln(x_{\mathrm{M}^+} x_{\mathrm{A}^-}) + RT\ln(\gamma_{\mathrm{M}^+}\gamma_{\mathrm{A}^-})\,. \qquad (1.9)$$

Promjena Gibbsove energije promatranog sustava pri stalnom tlaku i temperaturi definirana je izrazom:

$$dG_{\mathrm{MA}} = \mu_{\mathrm{M}^+} dn_{\mathrm{M}^+} + \mu_{\mathrm{A}^-} dn_{\mathrm{A}^-}\,. \qquad (1.10)$$

Pomoću posljednje definicije (1.10) uočava se da izraz s desne strane jednadžbe (1.9) odgovara promjeni Gibbsove energije sustava MA uzrokovanoj dodatkom 2 mola iona, 1 mola kationa i 1 mola aniona, tj. 1 mola soli MA. U slučaju kada se želi izračunati prosječni doprinos Gibbsovoj energiji sustava dodatkom 1 mola kationa i aniona zajedno, jednadžbu (1.9) treba podijelit s dva, čime se dobiva izraz:

$$\frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} = \frac{\mu^{\circ}_{M^+} + \mu^{\circ}_{A^-}}{2} + RT\ln(x_{M^+}x_{A^-})^{1/2} + RT\ln(\gamma_{M^+}\gamma_{A^-})^{1/2}\,. \qquad (1.11)$$

Sada je pogodno definirati nove veličine $\mu_{\pm}$ i $\mu^{\circ}_{\pm}$ kao aritmetičke sredine kemijskih potencijala obje vrste iona budući da je promjena Gibbsove energije aditivna veličina. Veličine $x_{\pm}$ i $\gamma_{\pm}$ odnose se na geometrijske prosjeke pripadajućih veličina za pojedine ione. Takva definicija je prikladna iz razloga što su utjecaji tih veličinâ na promjenu Gibbsove energije multiplikativni, što se vidi iz jednadžbe (1.10.). Jednadžba (1.9) nakon uvrštavanja navedenih članova poprima kompaktniji oblik:

$$\mu_{\pm} = \mu^{\circ}_{\pm} + RT\ln x_{\pm} + RT\ln\gamma_{\pm} = \frac{1}{2}\mu_{MA}. \qquad (1.12)$$

Ovdje je jasno prikazana veza između opažene promjene Gibbsove energije, odnosno kemijskog potencijala, za promjenu stanja sustava iz onoga u kojem su dvije ionske vrste beskonačno udaljene do stanja koje odgovara određenoj koncentraciji soli u otopini s prosječnim koeficijentom aktiviteta $\gamma_{\pm}$. Iz toga slijedi da je vrijednost $\gamma_{\pm}$ eksperimentalno mjerljiva, za razliku od pojedinačnih koeficijenata aktiviteta, o čemu će više biti rečeno unutar poglavlja 2.3.

Nakon svega navedenoga ostaje problem kako ukomponirati mjerljive prosječne koeficijente aktiviteta u postojeću Debye-Hückelovu teoriju, odnosno kako eksperimentalno

provjeriti teorijska predviđanja. Postupak provjere nije pretjerano zahtjevan, uključuje definiciju prosječnog koeficijenta aktiviteta te jednadžbu za nužni uvjet elektroneutralnosti otopine:

$$\nu_+ z_+ = \nu_- z_- \tag{1.13}$$

u kojoj se ν_+ i ν_- odnose na brojeve kationa i aniona koji nastaju disocijacijom jedne formulske jedinke binarne soli dok su z_+ i z_- nabojni brojevi tih ionâ. Nakon logaritmiranja izraza za definiciju prosječnog koeficijenta aktiviteta binarnog elektrolita te uvrštavanja Debye-Hückelovih izraza za koeficijente aktiviteta pojedinih iona (kombinacija jednadžbi (1.7) i (1.8)), imajući prilikom sređivanja izraza na umu jednadžbu (1.13), dolazi se do:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{N_A |z_+ z_-| {e_0}^2}{2\varepsilon RT} \kappa . \tag{1.14}$$

U tom izrazu κ je izražen kao:

$$\kappa = \left(\frac{8\pi N_A e_0^2}{1000\, \varepsilon k_B T} \right)^{1/2} I^{1/2} = B I^{1/2} \tag{1.15}$$

gdje je I ionska jakost dana kao polovica sume umnožaka kvadrata nabojnih brojeva iona te pripadajuće koncentracije ili molalnosti. Vrijednosti koeficijenata B mogu se naći tabelirane za razna otapala pri različitim temperaturama. Radi još većeg pojednostavljenja izraza (1.14) uvodi se konstanta $A = \frac{N_A e_0^2}{2\varepsilon RT} \frac{B}{\ln 10}$, čije su vrijednosti također ovisne o otapalu i temperaturi. U tom slučaju izraz (1.14) poprima izgled:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I / I^{\circ}} \tag{1.16}$$

kojim je definiran Debye-Hückelov granični zakon za prosječni koeficijent aktiviteta. Tako teorijski dobiveni koeficijenti aktiviteta direktno su usporedivi s eksperimentalno određivanima. Osim Debye-Hückelovog graničnog zakona (DHLL), postoje i različite varijante tog izraza koje proširuju raspon koncentracija elektrolita za koje teorija daje dobra predviđanja vrijednosti koeficijenata aktiviteta, čak za otopine koncentracija većih od 1 mol dm^{-3}. Tako izrazi obično uključuju empirijske konstante pomnožene s potencijama ionske jakosti. Prvo proširenje DHLL (nazivnik prvog pribrojnika na desnoj strani jednadžbe (1.17)) uvodi se radi konačne veličine iona, a sljedeće varijante uključuju empirijske konstante. Opći oblik takvih jednadžbi je:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-|\sqrt{I / I^{\circ}}}{1 + B^{*}\sqrt{I / I^{\circ}}} + \sum_i C_i \cdot (I / I^{\circ})^i. \qquad (1.17)$$

Za razliku od konstanti *A* i B^{*}, do ostalih se dolazi pomoću eksperimentalnih podataka dobivenih pomoću metoda opisanih u nastavku ovog rada.

§ 2. Prikaz odabrane teme

2.1. Eksperimentalno određivanje prosječnih koeficijenata aktiviteta elektrolita u vodenim otopinama

U ovom poglavlju prvo će biti navedene četiri metode kod kojih se mjeri aktivitet otapala, iz kojeg se pomoću Gibbs-Duhemove jednadžbe određuje aktivitet otopljene tvari. Preostale tri metode dane dalje u tekstu odnose se na izravno mjerenje aktiviteta otopljene tvari. Metode opisane u ovom radu nisu jedine pomoću kojih je moguće odrediti koeficijente aktiviteta, no one su najbitnije i najkorištenije, osim metode povišenja vrelišta. Postoje još i metoda bitermalne ravnoteže u plinovitoj fazi, metoda mjerenja osmotskog tlaka otopine preko polupropusne membrane te metoda topljivosti, koja se koristi samo za slabo topljive soli.

2.1.1. Sniženje ledišta

Uvjet da otapalo A, koje s otopljenom tvari B čini otopinu, bude u ravnoteži s krutom fazom koja sadrži čisto otapalo je jednakost kemijskih potencijala u oba sustava:

$$\mu(\mathrm{A,s}) = \mu(\mathrm{A,sln})\,. \tag{2.1.1.1}$$

Ako je T_0 ledište čistog otapala, onda je ledište otopine, T_f, niže od T_0. Promatraju li se otopine u kojima zaledi samo otapalo, a ne čitava otopina, uvjet ravnoteže prelazi u:

$$\mu(\mathrm{A,s}) = \mu(\mathrm{A,l})^\circ + RT_f \ln a_\mathrm{A}\,. \tag{2.1.1.2}$$

Razlika kemijskih potencijalâ čistog otapala A u tekućem i krutom obliku odgovara promjeni slobodne energije uslijed taljenja pri temperaturi T_f. Primjenom Gibbs-Helmholtzove jednadžbe dobije se:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_{fus}G}{T}\right) = -\frac{\Delta_{fus}H}{T^2} \tag{2.1.1.3}$$

gdje je $\Delta_{fus}H$ latentna toplina taljenja krutine otapala A. Dalje slijedi:

$$-R\ln a_\mathrm{A} = \frac{\Delta_{fus}G}{T_f} = -\int_{T_0}^{T_f}\frac{\Delta_{fus}H}{T^2}\,dT\,. \tag{2.1.1.4}$$

Latentna toplina taljenja može se napisati kao funkcija temperature:

$$\Delta_{fus}H = \Delta_{fus}H_0 + \Delta C_{p,m}\cdot(T_f - T_0) \tag{2.1.1.5}$$

pri čemu se $\Delta_{fus}H_0$ odnosi na latentnu toplinu taljenja pri ledištu čistog otapala, dok je $\Delta C_{p,m}$ razlika množinskih toplinskih kapaciteta tekućeg i krutog otapala. U većini slučajeva za $\Delta C_{p,m}$ se smatra da je neovisan o temperaturi. Uvrštavanjem jednadžbe (2.1.1.5) u jednadžbu (2.1.1.4) te integriranjem dobiva se izraz:

$$-\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{1}{R}(\Delta_{fus}H_0 - \Delta C_{p,m}T_0)\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta C_{p,m}}{R}\ln\frac{T_0}{T_f}\,. \qquad (2.1.1.6)$$

Praktičnosti radi, ova se jednadžba može pisati kao:

$$-\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{\Delta_{fus}H_0}{RT_0^2}\theta + \left(\frac{\Delta_{fus}H_0}{RT_0} - \frac{\Delta C_{p,m}}{2R}\right)\frac{\theta^2}{T_0^2} \qquad (2.1.1.7)$$

gdje je $\vartheta = T_0 - T_f$. U posljednjoj su jednadžbi sve veličine s desne strane najčešće literaturno poznate, a ϑ je eksperimentalno mjerljiv. Tako, na primjer, za vodene otopine numerički oblik jednadžbe za izračun aktiviteta vode pri temperaturi T_f ima sljedeći oblik [1]:

$$-\log a_{\mathrm{A}} = 0{,}004207\cdot\theta + 2{,}1\cdot10^{-6}\cdot\theta^2\,. \qquad (2.1.1.8)$$

Drugi način za određivanje aktiviteta otapala osobito je pogodan u slučaju koncentriranih otopina ukoliko su dostupne vrijednosti tlakova para krutog i pothlađenog tekućeg otapala na temperaturama nižima od ledišta promatranog otapala. Pri ledištu otapala (T_f) otopina je u ravnoteži s krutinom pa za aktivitet otapala vrste A(l) vrijedi:

$$a_{\mathrm{A(l)}}(T_f) = \frac{p_{\mathrm{A(s)}}(T_f)}{p_{\mathrm{A(l)}}(T_f)}\,. \qquad (2.1.1.9)$$

U konkretnom slučaju, ako je ledište vodene otopine θ_f = -15°C, aktivitet tekuće vode pri toj temperaturi iznosi $a(H_2O(l))$ = 165,3 Pa [8] / 191,3 Pa [9] = 0,8641.

Zasad je pokazano kako se mjerenjem sniženja ledišta dolazi do aktiviteta otapala A dok je primarni fokus ovog pristupa određivanje iznosa koeficijenta aktiviteta otopljene tvari B koji se dobiva primjenom Gibbs-Duhemove jednadžbe na izraz (2.1.1.7):

$$d\ln a_{\mathrm{B}} = \frac{\Delta_{fus}H_0}{M_A RT_0^2}\cdot\frac{d\theta}{b} + \frac{2}{M_A RT_0^2}\left(\frac{\Delta_{fus}H_0}{T_0} - \frac{\Delta C_{p,m}}{2}\right)\frac{\theta d\theta}{b} = \frac{d\theta}{K_f b} + \xi\frac{\theta d\theta}{b} \qquad (2.1.1.10)$$

gdje je M_A molarna masa otapala A u kg/mol, b je molalnost otopine, K_f je krioskopska konstanta otapala A, a ξ je parametar neovisan o ϑ. Prvi član desne strane jednadžbe

(2.1.1.10) mnogo je važniji od drugog člana jer je ξ nekoliko redova veličine manji od K_f. Integriranje jednadžbe (2.1.1.10) olakšano je uvođenjem funkcije:

$$j = 1 - \frac{\theta}{\nu b K_f} \tag{2.1.1.11}$$

gdje je *v* broj iona na koje disocira otopljena tvar ukoliko se radi elektrolitnoj otopini, čime se dobiva izraz [1]:

$$-\ln \gamma = j + \int_0^b j d \ln b - \xi \int_0^\theta \frac{\theta d\theta}{\nu b}. \tag{2.1.1.12}$$

Posljednji član s desne strane prethodne jednadžbe jednak je $\xi K_f \int_0^\theta (1-j) d\theta$, ukoliko se u taj član uvrsti funkcija *j*. Koeficijent aktiviteta otopljene tvari može se dobiti numeričkim rješavanjem integralâ iz jednadžbe (2.1.1.12). Izvođenjem odgovarajućih mjerenja za binarne elektrolite, uočeno je da drugi član jednadžbe (2.1.1.12) ima najveći, a treći član iste jednadžbe najmanji doprinos vrijednosti ln *γ*. Tako se u slučaju vodene otopine NaCl (aq, *b* = 0,1 mol kg^{-1}) za iznos dobije: –ln *γ* = 0,0663 + 0,1734 + 0,0005 = 0,2402, odnosno *γ* = 0,7865 [6].

U većini slučajeva aktivitet tvari ovisi o temperaturi pa je nužno napraviti korekciju izračunatog koeficijenta aktiviteta s ledišta otopine na željenu temperaturu T_s. Iz tog razloga uvodi se relativni parcijalna molarna entalpija pri temperaturi *T*:

$$H_{m.\mathrm{A}}(T) = H_{m.\mathrm{A}}(T_s) + C_{p,m.\mathrm{A}}(T - T_s) \tag{2.1.1.13}$$

pri čemu je $\widetilde{J}_{\mathrm{A}}$ relativni parcijalni molarni toplinski kapacitet otapala za koji se obično pretpostavlja da je neovisan o temperaturi. [1] Integriranjem odgovarajuće Gibbs-Helmholtzove jednadžbe dobiva se:

$$\ln \frac{a_{\mathrm{A}}(T_s)}{a_{\mathrm{A}}(T_f)} = -\int_{T_f}^{T_s} \frac{H_{m.\mathrm{A}}(T)}{RT^2} dT = -H_{m.\mathrm{A}}(T_s) y + C_{p,m.\mathrm{A}} z = \alpha_{\mathrm{A}} \tag{2.1.1.14}$$

gdje su: $y = \frac{T_s - T_f}{R T_s T_f}$ i $z = T_s y - \frac{1}{R} \log \frac{T_s}{T_f}$. Funkcije *y* i *z* tabelirane su za različite vrijednosti T_f pa računanje aktiviteta otapala pri nekoj željenoj temperaturi ne predstavlja veliki problem. Kako vrijedi [1]:

$$\nu b \partial \ln \frac{\gamma(T_s)}{\gamma(T_f)} = -\frac{1000}{M_A} \partial \ln \frac{a_A(T_s)}{a_A(T_f)} \tag{2.1.1.15}$$

slijedi:

$$\log \gamma(T_s) = \log \gamma(T_f) - \frac{1000}{M_A \nu} \int_0^b \frac{d\alpha_A}{b} . \tag{2.1.1.16}$$

Ta se jednadžba može preoblikovati u:

$$\log \gamma(T_s) = \log \gamma(T_f) + \frac{\alpha_B}{\nu} \tag{2.1.1.17}$$

gdje je α_B definiran preko relativnih parcijalnih molarnih veličina na isti način kao α_A (vidi 2.1.1.13). [1]

Precizno određivanje ledišta nije nimalo jednostavan zadatak. Ako se želi odrediti vrijednost log *γ* do preciznosti od 10^{-4}, vrijednost funkcije *j*, definirane jednadžbom (2.1.1.11), mora biti pouzdana do vrijednosti od 2×10^{-4} pri koncentraciji binarnog elektrolita od 1 mol dm^{-3}, dok sniženje ledišta mora biti izmjereno s minimalnom apsolutnom pogreškom od $7\cdot10^{-4}$ °C. Apsolutna vrijednost maksimalne dozvoljene pogreške smanjuje se s porastom koncentracije elektrolita. Najniža koncentracija pri kojoj je Scatchard sa suradnicima uspio napraviti kvalitetna mjerenja metodom mjerenja sniženja ledišta pomoću termočlanka je 0,001 mol dm^{-3} . [6] Unatoč tome u novije vrijeme napretkom mjernih uređaja, ova se metoda pokazala korisnom, a ponekad i kao jedina moguća za određivanje osmotskih i aktivnosnih koeficijenata u razrijeđenom području. [5]

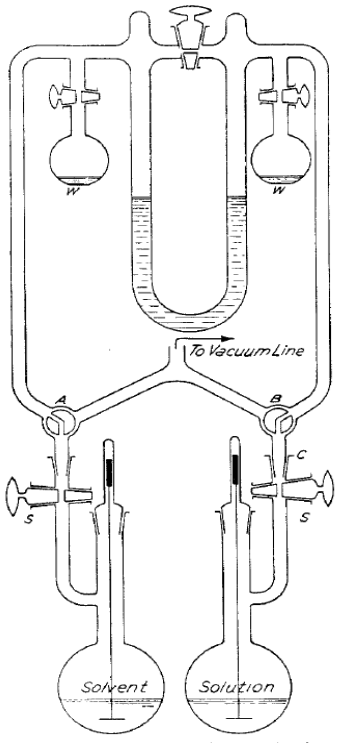
2.1.2. Povišenje vrelišta

Teorijska pozadina ovog efekta vrlo je slična prethodno opisanoj za metodu određivanja sniženja ledišta. Međutim, ova je metoda znatno manje zastupljena od krioskopije. Usporedbom krioskopske (1,86 K kg mol^{-1}) i ebulioskopske (0,513 K kg mol^{-1}) konstante vode, kao najčešće korištenog otapala, vidljivo je da je krioskopska konstanta iznosom oko četiri puta veća od ebulioskopske. To pak znači da je preciznost mjerenja povišenja vrelišta vode gotovo četiri puta manja od preciznosti mjerenja sniženja ledišta. Samim time, za dobivanje koeficijenta aktiviteta iste preciznosti kao u metodi sniženja ledišta, u ovoj metodi je odgovarajuću promjenu temperature potrebno izmjeriti oko četiri puta preciznije. Tu se javljaju i drugi eksperimentalni problemi koji dodatno otežavaju mjerenja. Metodom se 30-ih

godina prošloga stoljeća bavio R. P. Smith ([20] i [21]), no njegovi malobrojni rezultati nisu potaknuli i ostale znanstvenike da počnu koristiti ovu metodu.

2.1.3. Sniženje tlaka para i osmotski koeficijenti

Ovom metodom se mjeri tlak para čistog otapala i otopine ili direktna razlika tih tlakova. Razlikujemo statičku i dinamičku vrstu ove metode. Statička metoda odnosi se na određivanje razlike navedenih tlakova para korištenjem diferencijalnog manometra. Dinamička se metoda sastoji od sukcesivnog prolaska zraka kroz zasićivač čistim otapalom, apsorbens, zasićivač otopinom te drugi apsorbens tekućine. Tlak para otopine tada se može izraziti preko tlaka para čistog otapala, ukupnog tlaka pri svakom zasićivaču te promjene mase svakog apsorbensa.



Slika 1: Shematski prikaz aparature za određivanje sniženja tlaka para koncentriranih otopina statičkom metodom. (preuzeto iz [12])

Skicu aparature (slika 1) kao i objašnjenje njezinoga rada za spomenutu statičku metodu naveli su u svom radu Gibson i Adams. [12] Prilikom mjerenja potrebna je velika preciznost u očitavanju razlike nivoa tekućine u manometru koja se u pojedinim aparatima

može odrediti s preciznošću od 0,1 mm, što odgovara preciznosti izračunatog tlaka od 0,01 mmHg. Manometarska tekućina koja se koristi u ovakvim instrumentima je n-butil ftalat koji se odlikuje tlakom para nižim od žive. Svojevrsni nedostatak te tekućine je mala gustoća (1,0418 g cm^{-3} pri 25°C), što za posljedicu ima uvjet da manometarske cijevi moraju biti dosta duge, ali s druge strane to je ujedno i prednost jer se time povećava preciznost mjerenja. Važna stvar koju je potrebno napraviti prije mjerenja jest otplinjavanje otopine i otapala. U obje navedene tekućine otopljeni su plinovi iz zraka koji unose pogrešku u određivanju tlaka para molekula otapala u čistom otapalu i otopini. Otplinjavanje su Gibson i Adams proveli učestalim skrućivanjem i taljenjem tekućinâ, otapala ili otopine, pod visokim vakuumom. Alternativna metoda koju je koristio Hibben [22] podrazumijeva vakuumsku sublimaciju otapala na površinu hlađenu tekućim zrakom. Na instrumentu prikazanom na slici 1 čisto otapalo je povezano preko ventila A s jednom rukom manometra, dok se zakretanjem tog ventila otapalo može povezati s vakuumom. Na isti je način otopina povezana s pripadajućim manometrom, odnosno vakuumom pomoću ventila B. Promjena položaja manometarske tekućine daje tlak para otapala prilikom mjerenja u kojem je otapalo spojeno na manometar, a otopina na vakuum. Drugo mjerenje odnosi se na obrnutu situaciju kada je otopina povezana s pripadajućim manometrom, dok je otapalo spojeno na vakuum. Iz toga mjerenja može se odredi tlak para otopine. Treće mjerenje podrazumijeva istovremeno spajanje otapala i otopine s pripadajućim manometrima čime je moguće odrediti razliku tlaka para između otapala i otopine. U promatranoj aparaturi nalaze se i tikvice označene sa W koje sadrže čisto otapalo (W prema engl. *water*, jer se radilo s vodenim otopinama). Naime, ono što je u cijelom pokusu problematično je sporo postizanje ravnotežnog tlaka para na strani pojedinog manometra. Primjerice, otvori li se ventil A, manometarska se ruka ispuni parom nastalom isparavanjem otapala iz čistog otapala, što za posljedicu ima lagano hlađenje čistog otapala koje rezultira sporim ostvarivanjem ravnotežnog tlaka. Kako bi se ubrzalo uspostavljanje ravnoteže, prije otvaranja ventila A na kratko vrijeme se otvori ventil tikvice W uslijed čega dolazi do širenja para otapala kroz manometarsku ruku. Nakon otvaranja ventila A mala količina pare kondenzira se natrag u otapalo prije postizanja ravnoteže. Ista procedura provodi se i kod mjerenja tlaka otopine. Važno je napomenuti to da treba provesti analizu otopine nakon izvršenih mjerenja jer

uslijed otplinjavanja dolazi i do isparavanja otapala iz otopine pa sastav otopine nije jednak prije i poslije opisanih mjerenja.

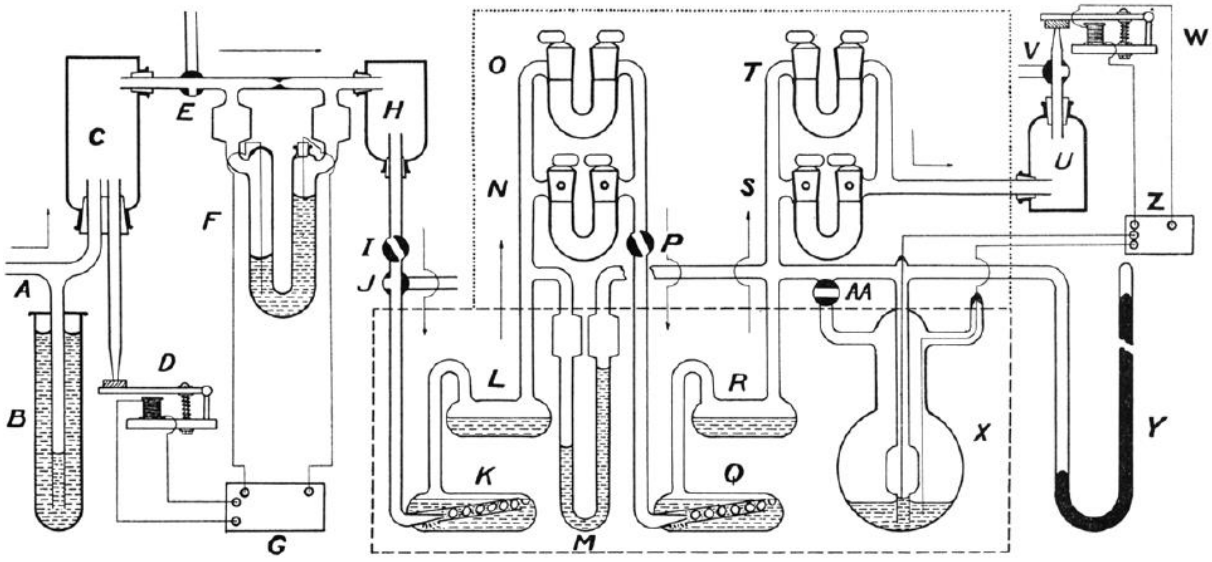
Ono što svakako treba uočiti jest činjenica da se temeljem triju izmjerenih tlakova (p_A^0 – tlak para iznad čistog otapala, p_A – tlak para otapala iznad otopine, Δp_A – direktno izmjerena razlika tlakova para iznad čistog otapala i iznad otopine) aktivitet otapala može izračunati na tri različita načina:

$$a_{A1} = \frac{p_A}{p_A^0} \tag{2.1.3.1}$$

$$a_{A2} = \frac{p_A^0 - \Delta p_A}{p_A^0} \tag{2.1.3.2}$$

$$a_{A3} = \frac{p_A}{p_A + \Delta p_A}. \tag{2.1.3.3}$$

Eksperimentalno dobivene vrijednosti aktiviteta izračunatih pomoću navedenih jednadžbi se razlikuju, ali su razlike reda veličine 10^{-4} i samim time ne utječu pretjerano na vrijednosti koeficijenata aktiviteta. Stavljanjem uzoraka u instrument oko jedan dan prije mjerenja dobivaju se još bolji rezultati, u tom su slučaju sva tri izmjerena podatka bila konzistentna, odnosno vrijedilo je da je $\Delta p_A = p_A^0 - p_A$.



Slika 2: Shematski prikaz aparature koju su Bechtold i Newton [10] koristili u dinamičkoj metodi mjerenja tlakova para vode i vodenih otopina $BaCl_2$ te $CaCl_2$.

Detaljan opis dinamičke metode mjerenja tlakova para može se pronaći u radu Bechtolda i Newtona. [10] Aparatura koju su koristili ti istraživači shematski je prikazana na slici 2. Dio aparature od A do J odnosi se na sustav opskrbe zasićivačâ koji sadrže otapalo ili otopinu i kroz koje prolazi struja zraka ujednačenom brzinom neovisno o atmosferskom i opskrbnom tlaku. Struja zraka prolazi dalje kroz zasićivače K i L koji sadrže čistu vodu, nakon čega se put nastavlja prema apsorbensima N ili O. Zatim zrak prolazi kroz zasićivače Q i R koji sadrže ispitivanu otopinu, dok se voda iz obogaćenoga zraka apsorbira u odjeljcima S ili T. Na kraju uređaja, nalazi se ventil kroz koji zrak izlazi van iz aparature. Nakon što se opisani proces odvija neko vrijeme, struja zraka preusmjeri se sa apsorbensâ N i S na precizno izvagane apsorbense O i T. Može se pokazati da ukoliko su ukupni tlakovi na izlazima dvije serije zasićivača P_0 i P, tlakovi para vode p_0 i p, a mase vodene pare apsorbirane apsorbensima O i T redom m_0 i m, vrijedi [23]:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{mP}{m_0 P_0 - m_0 p_0 + m p_0} . \qquad (2.1.3.4)$$

U takvim je mjerenjima poželjno održavati tlakove P i P_0 konstantnima radi izbjegavanja očitavanja navedenih tlakova tijekom eksperimenta, kao i posljedičnim pogreškama nastalima zbog naknadnog uprosječavanja izmjerenih tlakova. Iz tog razloga na mjesto izlaska struje zraka iz zadnjeg zasićivača postavljen je drugi manostat M. Prema podacima Bechtolda i Newtona, ova metoda daje aktivitete vode s relativnom pogreškom reda veličine od 0,01%.

U daljnjem izlaganju slijedi poveznica rezultata navedenih mjerenja s vrijednošću koeficijenta aktiviteta otopljene tvari. Potrebno je krenuti od relacije koja povezuje aktivitet otapala i omjer fugaciteta para iznad otopine i čistog otapala. Uglavnom su tlakovi para dovoljno mali da se omjeri fugaciteta mogu izjednačiti s omjerima tlakova para odakle proizlazi jednadžba (2.1.3.1). Aktivitet otopljene tvari može se odrediti primjenom Gibbs-Duhemove jednadžbe [3]:

$$d \ln a_B = \frac{-x_A}{x_B} d \ln a_A \qquad (2.1.3.5)$$

gdje su x_A i x_B množinski udjeli otapala i otopljene tvari. Posljednju jednadžbu teško je integrirati ukoliko razmatramo beskonačno razrijeđenu otopinu jer tada x_A/x_B teži u

beskonačnost. Taj problem rješava se uvođenjem posebne funkcije koja se naziva praktični molalni osmotski koeficijent, φ_b, kojeg je definirao Bjerrum:

$$\mu_A - \mu_A^{\circ} = -\phi_b RT\nu bM_A = RT\ln a_A \qquad (2.1.3.6)$$

u kojoj se prva dva člana s lijeve strane jednadžbe odnose na kemijske potencijale otapala u otopini. M_A je molarna masa otapala, R opća plinska konstanta, T je termodinamička temperatura, a $\nu \cdot b$ odgovara zbroju molalnosti svih iona na koje jedan elektrolit disocira, gdje ν označava broj iona koji nastaju disocijacijom jedne formulske jedinke. Dalje se iz jednadžbe (2.1.3.6) dobiva izraz za ln a_A koji se uvrštava u Gibbs-Duhemovu jednadžbu (2.1.3.5). Potom se u dobivenu jednadžbu uvrštava $a_B = (\gamma \cdot b)^{\nu}$ pa se nakon raspisa diferencijalâ dobiva:

$$\frac{1}{M_A}\cdot(-1)\cdot\nu\cdot M_A\cdot(d\phi_b\cdot b + db\cdot\phi_b) = -b\cdot\nu\cdot d(\ln\gamma + \ln b),$$

odnosno nakon kraćenja odgovarajućih veličina te dijeljenjem cijelog izraza s b:

$$d\ln\gamma = (\phi_b - 1)\frac{db}{b} + d\phi_b\,. \qquad (2.1.3.7)$$

Vrijednost koeficijenta aktiviteta dobiva se integriranjem te jednadžbe u granicama molalnosti od 0 do b':

$$\ln\gamma = (\phi_b' - 1) + \int_0^{b'}(\phi_b - 1)\frac{db}{b} \qquad (2.1.3.8)$$

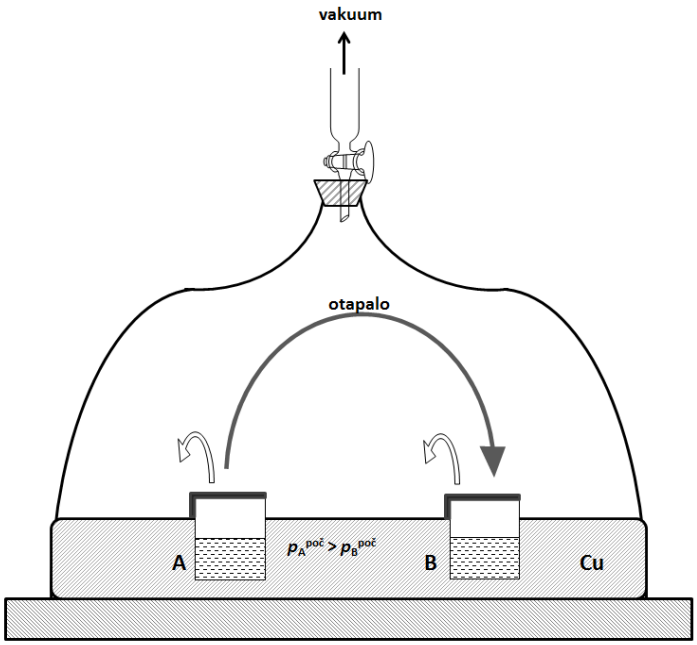
gdje je φ_b' vrijednost osmotskog koeficijenta pri molalnosti b'. Da bi se došlo do konačne vrijednosti prosječnog koeficijenta aktiviteta elektrolita (γ_B) potrebno je odrediti vrijednost integrala u prethodnoj jednadžbi što je moguće uz poznavanje ovisnosti osmotskog koeficijenta o molalnosti. Ukoliko tu funkciju nije moguće odrediti iz eksperimentalnih podataka, tada ju je moguće procijeniti korištenjem jednadžbe izvedene iz izraza (2.1.3.7):

$$\phi_b' = 1 + \frac{1}{b}\int_0^{b'} b\,\mathrm{d}\ln\gamma \qquad (2.1.3.9)$$

u kojem se koeficijenti aktiviteta računaju teorijski, npr. pomoću Debye-Hückelove jednadžbe. Metoda sniženja tlaka para nije dovoljno dobra za precizna mjerenja u razrijeđenim otopinama koja zahtijevaju precizno određivanje integrala u jednadžbi (2.1.3.7).

2.1.4. Izopiestička ravnoteža ili ravnoteža tlaka para

U ovoj metodi provode se mjerenja u kojima se otopina nepoznatog aktiviteta otopljene tvari uspoređuje s otopinom poznatog aktiviteta određenog nekom drugom metodom. Izopiestične otopine su one koje su pripravljene na način da imaju jednake tlakove para i jednake aktivitete otapala. Kao referentne otopine s obzirom na aktivitet koriste se vodene otopine KCl, NaCl, $CaCl_2$ i H_2SO_4. Vodene otopine kalijeva i natrijeva klorida najbolje su za istraživanja monovalentnih elektrolita, osim pri visokim koncentracijama, gdje je najbolje koristiti sumpornu kiselinu kao referentu otopinu za aktivitet.



Slika 3: Shematski prikaz aparature primijenjene u izopiestičnoj metodi mjerenja tlaka para te prikaz putovanja molekulâ otapala ukoliko se otvore poklopci posudâ s otopinama A i B, za situaciju kada je tlak para otopine A veći od tlaka para otopine B.

Ključne stvari za eksperimentalni dio metode koja se razmatra u ovom poglavlju su: isisavanje zraka iz eksikatora radi ubrzanja postizanja ravnoteže tlakova para te odlična termička komunikacija između dviju korištenih otopina. Posljednje je osigurano time što se otopine drže u metalnim posudama visoke toplinske provodnosti. Najčešće se radi o srebrenim posudama, ali pri radu s korozivnim otopinama koriste se i posude od nehrđajućeg čelika ili u ekstremnim slučajevima od platine. Posude su valjkastog oblika

promjera oko 4 cm, a na vrhu sadrže poklopac sa šarkom. Posude su smještene u debeli bakreni blok (slika 3), debljine oko 2,5 cm. Sve površine bakrenog bloka i posudâ moraju biti savršeno glatke i odlično pristajati jedna na drugu. Eksikator se smješta u termostat. Vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže ovisi o koncentraciji otopinâ. Najčešće je za otopine koncentracije veće od 1 mol dm^{-3} dovoljno 24 sata, dok je za otopine manjih koncentracija potrebno znatno dulje vrijeme, npr. već za 0,1 mol dm^{-3} potrebna su tri do četiri dana. [1] Posude se sa svojim sadržajem precizno mjere na početku eksperimenta te nakon ostvarenja ravnoteže. Važno je na početku eksperimenta poznavati precizne koncentracije otopinâ koje se ulijevaju u srebrene posude ili je potrebno precizno izvagati sol čija se otopina želi pripraviti i čiji se tlak para, a onda i aktivitet, želi odrediti. U posljednjem je slučaju važno nakon isisavanja zraka i smještanja eksikatora u termostat, malo zaljuljati taj eksikator da se otopine promiješaju i da se eventualna zaostala kruta sol otopi.

Prije kvantitativnog teorijskog opisa ove metode, objasnit će se kvalitativno funkcioniranje iste. Neka su A i B dvije otopine koje su u početku jednake temperature, a tlak para A nešto je veći od B. Neka su te dvije otopine povezane putem kojim mogu izmjenjivati pare. U takvom će sustavu doći do destilacije otapala iz A u B, što će rezultirati hlađenjem A i zagrijavanjem B zbog topline isparavanja. Zbog tih temperaturnih promjena, dolazi do pada tlaka para A te porasta tlaka para B. Ako je moguće održati savršenu termičku izolaciju između dviju otopina, nastat će ustaljeno stanje u kojem će temperaturna razlika otopina biti dovoljna za izjednačenje tlakova para A i B. Međutim, slučaj, koji je za metodu koju se ovdje želi objasniti zanimljiv, podrazumijeva savršeni termički kontakt između dviju otopina (dakle potpuno suprotno prvo navedenom slučaju). Savršeni termički kontakt znači da će se toplina prenijeti iz B natrag u A. Destilacija otapala sada se nastavlja pa dolazi do ukoncentriravanja otopine A te razrjeđenja otopine B. Kao posljedica toga, tlak para A pada, a tlak para B raste. Ravnoteža će nastupiti kada se stvori koncentracijska razlika dostatna za izjednačenje tlakova para otopinâ A i B. Primjerice, ako na početku postoje dvije otopine, NaCl (aq) i KCl (aq), od kojih svaka sadrži 1 g vode, a obje su koncentracije 4 mol dm^{-3}, onda će destilacija 61 mg vode ukoncentrirati otopinu KCl (aq) na 4,260 mol dm^{-3}, dok će se otopina NaCl (aq) razrijediti na 3,770 mol dm^{-3}. Pri novonastalim koncentracijama uspostavit

će se ravnoteža, odnosno doći će do izjednačenja tlakova para. Podaci za ovaj primjer preuzeti su iz [1].

Za teorijski opis ove eksperimentalne metode proučavat će se dvije otopine A i B. Ravnoteža između tih otopina uspostavit će se kada se izjednače tlakovi para otapala. Nakon uspostave ravnoteže potrebno je odrediti molalnosti otopina što je moguće mjerenjem promjene mase s obzirom na polazne otopine poznatog kvantitativnog sastava. Praktičnosti radi, definira se izopiestični omjer [3]:

$$\Re = \frac{\nu_{\mathrm{A}} b_{\mathrm{A}}}{\nu_{\mathrm{B}} b_{\mathrm{B}}} \tag{2.1.4.1}$$

u kojem je kao referentna otopina uzeta ona označena s A. Za tu otopinu poznata je ovisnost tlaka para o molalnosti. ν_{A} i ν_{B} su brojevi iona na koje disocira jedna formulaska jedinka vrste A, odnosno B. Kada se tlakovi para promatranih otopina izjednače, aktiviteti otapala u obje otopine su jednaki. Korištenjem prethodne jednakosti uz definiciju praktičnog molalnog osmotskog koeficijenta danu jednadžbom (2.1.3.6) slijedi:

$$\nu_{\mathrm{A}} b_{\mathrm{A}} \phi_{\mathrm{A}} = \nu_{\mathrm{B}} b_{\mathrm{B}} \phi_{\mathrm{B}} \tag{2.1.4.2}$$

gdje su φ_{A} i φ_{B} osmotski koeficijenti otopina A i B. Iz poznate vrijednosti φ_{A} te izmjerenog izopiestičnog omjera dolazi se do:

$$\phi_{\mathrm{B}} = \phi_{\mathrm{A}} \Re \,. \tag{2.1.4.3}$$

Poznavanjem osmotskog koeficijenta otopine B moguće je pomoću jednadžbe (2.1.3.8) doći do pripadajućeg koeficijenta aktiviteta. Ako su za otopinu A poznati koeficijenti aktiviteta, tada se koeficijenti aktiviteta otopine B mogu izračunati iz jednakosti:

$$\nu_{\mathrm{A}} b_{\mathrm{A}} d \ln a_{\mathrm{A}} = \nu_{\mathrm{B}} b_{\mathrm{B}} d \ln a_{\mathrm{B}} \tag{2.1.4.4}$$

koja vrijedi zbog jednakosti tlakova para dviju otopina u ravnoteži. Uvrštavanjem izopiestičnog omjera ta jednadžba prelazi u izraz:

$$d \ln \gamma_{\mathrm{B}} + d \ln b_{\mathrm{B}} = d \ln \gamma_{\mathrm{A}} + d \ln b_{\mathrm{A}} + (\Re - 1) d \ln \gamma_{\mathrm{A}} b_{\mathrm{A}} \,. \tag{2.1.4.5}$$

Integriranjem posljednje jednadžbe od molalnosti 0 do b_{A}, te uz uvjet da je $\nu_{\mathrm{A}} b_{\mathrm{A}} = \nu_{\mathrm{B}} b_{\mathrm{B}}$ kada b_{A} teži u nulu, dobije se jednadžba:

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_A + \ln \Re + 2 \int_0^{b_A} \frac{(\Re - 1)}{\sqrt{a_A}} d\sqrt{a_A} \,. \tag{2.1.4.6}$$

Integral se računa iz ovisnosti izopiestičnog omjera korijenu aktiviteta otopine A dobivenog iz eksperimentalnih podataka.

Mjerenja koja zahtijeva upravo opisana metoda lakše se provode s koncentriranim otopinama, a donja granica je 0,1 mol dm^{-3}. Rađena su i mjerenja pri nižim koncentracijama, ali njihova izvedba nije bila dovoljno praktična te je zahtijevala posebnu preciznost.

2.1.5. Mjerenje elektromotivnosti galvanskih članaka bez prijenosa

Prva varijanta ove metode odnosi se na mjerenje elektromotivnosti članka čije su elektrode male topljivosti uronjene u jednu otopinu elektrolita čiji se prosječni koeficijent aktiviteta želi odrediti. Primjer takvog galvanskog članka je:

$$\mathrm{Pt(s)|H_2(g)|HCl(aq,}\ b\mathrm{)|AgCl(s)|Ag(s)}$$

gdje *b* označava molalnost vodene otopine klorovodične kiseline čiji se prosječni koeficijent aktiviteta nastoji odrediti. Elektromotivnost članka *E* može se, uz pretpostavku da su aktiviteti vrsta AgCl, H_2 i Ag približno jednaki 1, pisati kao:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln(b_{\mathrm{H^+}} b_{\mathrm{Cl^-}} \gamma_{\mathrm{H^+}} \gamma_{\mathrm{Cl^-}}), \qquad (2.1.5.1a)$$

odnosno:

$$E + \frac{RT}{F}\ln(b_{\mathrm{H^+}} b_{\mathrm{Cl^-}}) = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}^{\,2}). \qquad (2.1.5.1b)$$

Iz te jednadžbe vidljivo je da se mjerenjem elektromotivnosti opisanog galvanskog članka za različite molalnosti HCl može doći do standardnog potencijala članka *E*° ekstrapolacijom podataka na *b*(HCl) = 0 mol kg^{-1} za koju vrijedi da je $\gamma_{\pm} \approx 1$. Nakon određivanja vrijednosti *E*° lako je odrediti vrijednost koeficijenta aktiviteta ($\gamma_{\pm}$(HCl)) pri različitim molalnostima.

Druga varijanta ove metode je za slučaj kada anoda relativno brzo reagira s otopinom. Tada se koriste tekući amalgami alkalijskih metala koji su tek kratko u kontaktu s otopinom. Primjer takvog članka (s dva elektrolita istog kvalitativnog, ali različitog kvantitativnog sastava) jest:

$$\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|KCl(}b\mathrm{)|K\text{-}Hg|KCl(}b'\mathrm{)|AgCl(s)|Ag(s).}$$

Mjerenjem elektromotivnosti navedenog članka moguće je odrediti prosječni koeficijent aktiviteta KCl(aq) pri nekoj molalnosti. Elektromotivnost tog članka dana je sa:

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\bar{\gamma}(\mathrm{KCl}) \cdot b}{\bar{\gamma}'(\mathrm{KCl}) \cdot b'} . \qquad (2.1.5.2)$$

Kako je omjer molalnosti vodenih otopina kalijevog klorida b/b' poznat, mjerenje elektromotivnosti članka omogućava izračun omjera prosječnih koeficijenata aktiviteta iona u tim otopinama. Molalnost elektrolita u anodnom prostoru (b) održava se konstantnom tijekom eksperimenta ($b=b_{\mathrm{ref}}$), dok se molalnost elektrolita u katodnom prostoru (b') mijenja. Da bi se došlo do konkretnih vrijednosti γ' pri molalnosti b', potrebno je γ_{ref} dobiti na neki drugi način, najčešće korištenjem Debye-Hückelovog modela.

2.1.6. Mjerenje elektromotivnosti galvanskih članaka s prijenosom

U ovoj metodi mjeri se elektromotivnost galvanskih članaka s prijenosom kao što je:

$$\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|KCl}(b)\mathrm{||KCl}(b')\mathrm{|AgCl(s)|Ag(s)}.$$

Cilj je odrediti prosječni koeficijent aktiviteta za otopine kalijevog klorida. Za teorijski slučaj u kojem je b infinitezimalno veća od b', tada se infinitezimalna promjena elektromotivnosti navedenog članka, izvedena iz odgovarajuće promjene slobodne energije, može izraziti kao:

$$dE = \frac{-2RT}{F} t_+ (d \ln \gamma b) \qquad (2.1.6.1)$$

gdje je t_+ prijenosni broj kationa. Prijenosni broj iona je udio u ukupnoj količini naboja koju taj ion nosi kada prolazi kroz elektrolit. Odgovor na pitanje zašto se u gornjoj jednadžbi nalazi baš prijenosni broj kationa (K^+) daje razmatranje kretanja iona u elektrodnim prostorima. Promatra li se anodni prostor zapaža se da u njemu dolazi do vrste „ionskih prijenosâ“ koji utječu na ukupnu količinu iona u tom prostoru. Prvi je odlazak t_+ ekvivalenata K^+ iona zbog migracije pod utjecajem struje. Drugi je dolazak t_- ekvivalenata Cl^- iona, također zbog kretanja pod utjecajem struje. Treći efekt je, gubitak t_- ekvivalenata Cl^- iona zbog oksidacije na anodi. Isti razlozi pokretat će suprotne prijenose ionâ u katodnom prostoru, samo što tamo neće doći do redukcije kalijevih kationa. Sumarno gledano, migracije ionâ u promatranom galvanskom članku odgovaraju prijenosu jednog t_+ ekvivalenta elektrolita KCl iz anodnog prostora u katodni. Za izračun vrijednosti γ na ovaj način, potrebno je poznavati t_+ kao funkciju molalnosti. Prijenosni broj kationa može se najjednostavnije zapisati kao [3]:

$$t_+ = t_r + \Delta t_+ \qquad (2.1.6.2)$$

gdje je t_r prijenosni broj kationa pri nekoj referentnoj molalnosti. Uvrštavanjem tako zapisanog t_+ u jednadžbu (2.1.6.1) dobiva se izraz:

$$-\frac{dE}{t_r} = \frac{2RT}{F}(d\ln b + \frac{\Delta t_+}{t_r} d\ln b + d\ln\gamma + \frac{\Delta t_+}{t_r} d\ln\gamma) \qquad (2.1.6.3)$$

Sljedeći korak je zamjena mjesta članova d(ln *γ)* i $-dE / t_r$ u jednadžbi (2.1.6.3) te integriranje od referentne molalnosti (b_r) do trenutačne (b), uz uvođenje nove veličine:

$$-\Delta\ln\gamma = \ln\gamma - \ln\gamma_r\,, \qquad (2.1.6.4)$$

čime se dobiva sljedeći izraz:

$$-\Delta\ln\gamma = -\frac{EF}{2RTt_r} - (\ln b - \ln b_r) - \frac{1}{t_r}\int_{b_r}^{b}\Delta t_+ d\ln b - \frac{1}{t_r}\int_{\gamma_r}^{\gamma}\Delta t_+ d(\Delta\ln\gamma)\,. \qquad (2.1.6.5)$$

Prva dva člana desne strane jednadžbe mogu se izračunati iz mjerenja elektromotivnosti članka uz uvjet da je t_r poznat. Kao referentni elektrolit može se koristiti onaj u anodnom ili katodnom prostoru, dok se u eksperimentu molalnost drugog elektrolita varira. Treći član s desne strane jednadžbe određuje se iz ovisnosti Δt_+ o ln *b*. Četvrti član jednadžbe (2.1.6.5) najsloženiji je s obzirom na izračun budući da se u njemu nalazi veličina koja se želi odrediti, odnosno –Δln *γ*. Rješavanje takvog problema podrazumijeva iterativnu proceduru u kojoj se prvo računa Δln *γ* korištenjem samo prva tri člana desne strane jednadžbe za sve mjerene molalnosti. Potom se iz dobivenih preliminarnih vrijednosti člana Δln *γ* u ovisnosti o Δt_+ (veličini poznatih vrijednosti za mjerene molalnosti) određuje vrijednost četvrtog problematičnog člana jednadžbe (2.1.6.5). Nakon toga se ponovno izračunaju vrijednosti Δln *γ* te se postupak nastavlja do ostvarenja konvergencije, odnosno dok razlika Δln *γ* dvaju susjednih koraka ne postane prihvatljivo mala. Međutim, time posao nije dovršen jer nedostaju podaci o koeficijentima aktiviteta KCl pri referentnim molalnostima. Oni najčešće nisu eksperimentalno poznati, nego se određuju pomoću Debye-Hückelovog modela, ali na nešto složeniji način od samog izračuna iz jednadžbe. Taj način zahtijeva uvrštavanje prvog proširenja Debye-Hückelovog graničnog izraza (prvi član desne strane jednadžbe (1.17) nakon što je u istoj dekadski logaritam pretvoren u prirodni) za ln *γ* u jednadžbu (2.1.6.4) kojom je na početku definirana veličina Δln *γ* čime se dolazi do sljedeće jednadžbe:

$$\Delta\ln\gamma + \ln 10 \cdot A\sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}} = \ln\gamma_r + B^*(\ln\gamma_r - \Delta\ln\gamma)\cdot\sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}\,. \qquad (2.1.6.5)$$

Vrijednost lijeve strane te jednadžbe može se lako izračunati za molalnosti korištene u eksperimentu. Iz ovisnosti tih vrijednosti o korijenu ionske jakosti, regresijskom analizom može se doći do vrijednosti ln γ_r nakon čega određivanje vrijednosti ln γ postaje jednostavno.

Metoda mjerenja elektromotivnosti galvanskih članaka s prijenosom osobito je povoljna za vrlo razrijeđene otopine, ispod 0,1 mol kg^{-1}. Često se koristi i za određivanje vrijednosti prosječnih koeficijenata aktiviteta standardnih otopina u izopiestičkoj metodi.

2.1.7. Difuzija

Onsager i Fouss (u opsežnom radu [15]) dali su opis pojave difuzije elektrolita jednadžbom:

$$\mathscr{D} = \nu(1000\,RT)\left(\frac{\overline{\mathscr{M}}}{c}\right)\left(1 + c\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c}\right) \qquad (2.1.7.1)$$

gdje je $\mathscr{D}$ difuzijski koeficijent elektrolita, ν se odnosi na broj iona na koje disocira jedna formulska jedinka elektrolita, R je opća plinska konstanta, T je apsolutna temperatura, c je koncentracija elektrolita izražena u mol dm^{-3}, a $\gamma_{\pm}$ je prosječni koeficijent aktiviteta elektrolita. U prethodnoj jednadžbi član $\overline{\mathscr{M}}/c$ naziva se mobilni član. On opisuje sve efekte koji utječu na ovisnost intrinzičkih mobilnosti iona o koncentraciji. Drugi koncentracijski ovisni član je zadnji član jednadžbe(2.1.7.1) i zove se termodinamički član. Taj član izveden je iz teorije ustaljenog stanja ireverzibilnih procesa koja zahtijeva da sila-uzročnik difuzije iona bude gradijent kemijskog potencijala. Ranije se pokretačkom silom difuzije smatrao osmotski tlak, no taj je pristup objašnjavanja difuzije odbačen.[1] Nije jednostavno prihvatiti primjenu kemijskih potencijala u razmatranju ireverzibilnih procesa poput difuzije, s obzirom na to da se te veličine uglavnom koriste za opis sustava u ravnoteži. Ipak, Onsager [15] je takvo razmatranje opravdao teorijom ustaljenog stanja ireverzibilnih procesa. Intuitivno gledano, radi se o tome da je difuzija spor proces u kojem su izlasci iz ravnoteže mali u usporedbi s kemijskim procesima pa se u tim okolnostima ukupna promjena Gibbsove energije može uzeti kao disipacija energije od strane sile viskoznosti. Kad se govori o difuziji elektrolita, treba napomenuti kako na kretanje iona jedne vrste utječe i električno polje suprotno nabijenih iona. Premda su neki ioni po prirodi pokretljiviji, nikad se ne može opaziti makroskopska separacija naboja u odgovarajućim eksperimentima s difuzijom elektrolita jer čim brži ion prestigne sporijeg, stvori se gradijent električnog polja koji ubrza sporiji ion.

Mobilni član prema Onsagerovoj i Foussovoj teoriji poprima sljedeći oblik:

$$\frac{\overline{\mathscr{M}}}{c}=\left[1{,}0741\cdot10^{-20}\,\frac{\lambda_+^0\lambda_-^0}{\nu_+|z_+|\Lambda^0}\right]-\left[\frac{\left(|z_-|\lambda_+^0-|z_+|\lambda_-^0\right)^2}{|z_+z_-|(\nu_++\nu_-)\Lambda^{0^2}}\cdot\frac{3{,}1332\cdot10^{-19}}{\eta_0\sqrt{\varepsilon T}}\cdot\frac{\sqrt{I}}{1+\kappa s}\right]+\left[\frac{z_-^2\lambda_+^0+z_+^2\lambda_-^0}{(\nu_++\nu_-)^2\Lambda^{0^2}}\cdot\frac{9{,}304\cdot10^{-12}}{\eta_0\sqrt{\varepsilon T}}\cdot c\phi(\kappa s)\right] \tag{2.1.7.2}$$

U toj jednadžbi λ_+^0 i λ_-^0 odnose se na molarne provodnosti kationa i aniona koji nastaju disocijacijom elektrolita pri uvjetu beskonačnog razrjeđenja, dok je Λ_0 zbroj tih veličina. Nabojni brojevi iona označeni su sa z_+ i z_-, dok se ν_+ i ν_- odnose na broj kationa i aniona na koje disocira jedna formulska jedinka elektrolita. Viskoznost otapala označena je sa η_0, a dielektrična konstanta sa ε. Oznaka ionske jakosti je I, Debye-Hückelovog recipročnog radijusa κ, dok s predstavlja parametar udaljenosti čiji je iznos reda veličine zbroja kristalnih radijusa elektrolita. Funkcija $\varphi(\kappa s)$ integralna je funkcija eksponencijalnog oblika čije su vrijednosti dane u obliku tablica. Pri nultoj koncentraciji termodinamički član jednadžbe (2.1.7.1) jednak je jedinici, dok se mobilni član svodi na prvi član desne strane jednadžbe (2.1.7.2). Tako se dolazi do izraza za graničnu vrijednost difuzijskog koeficijenta:

$$\mathscr{D}_0=8{,}936\cdot10^{-10}T\,\frac{\nu_++\nu_-}{\nu_+|z_+|}\cdot\frac{\lambda_+^0\lambda_-^0}{\Lambda^0} \tag{2.1.7.3}$$

čije je poznavanje važno radi kvalitetnog izračuna koeficijenta aktiviteta.

Eksperimentalno određivanje koeficijenata aktiviteta elektrolita pri niskim koncentracijama nije moguće odrediti na kvalitetan način korištenjem metoda navedenih do sada u ovom radu. Međutim, budući da je konduktometrijska metoda određivanja difuzijskih koeficijenata vrlo precizna pri koncentracijama manjima od 0,5 mmol dm^{-3}, osmišljen je postupak izračunavanja koeficijenata aktiviteta iz difuzijskih podataka. Preuređivanjem jednadžbe (2.1.7.1) dolazi se do izraza:

$$\frac{\mathscr{D}}{\nu(1000\,RT)(\overline{\mathscr{M}}/c)}-1=c\frac{d\ln\gamma}{\partial c}=\mathscr{D}' \tag{2.1.7.4}$$

iz čega slijedi izraz za prosječni koeficijent aktiviteta elektrolita:

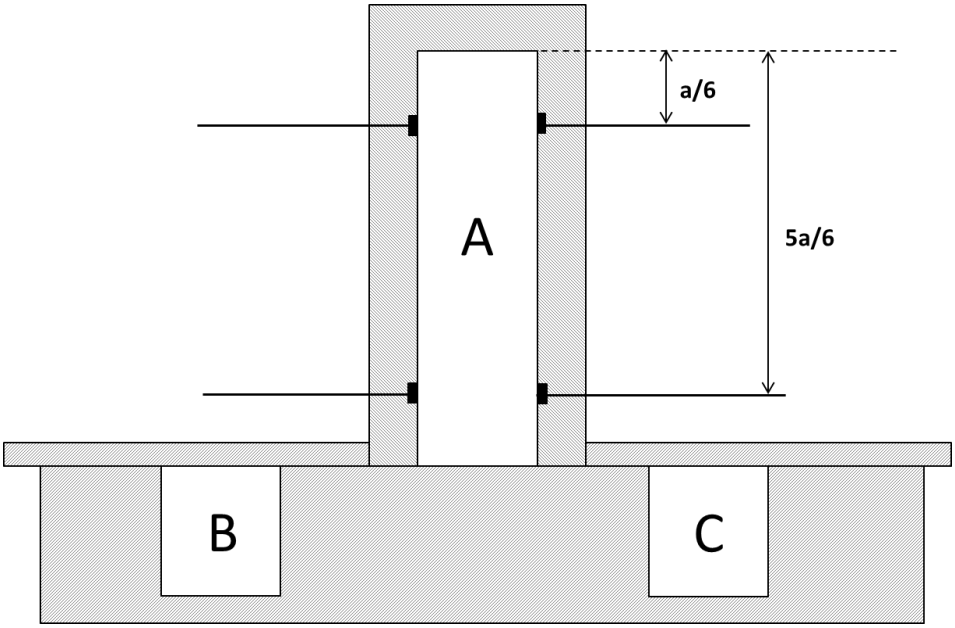
$$\ln\gamma=\int_0^c\frac{\mathscr{D}'}{c}dc=\int_0^c\frac{2\mathscr{D}'}{c^{1/2}}dc^{1/2}\ . \tag{2.1.7.5}$$

Pri beskonačno niskim koncentracijama vrijedi:

$$\lim_{c\to 0}\left[\frac{\mathcal{D}'}{c^{1/2}}\right]=\frac{\partial \ln \gamma}{2\partial c^{1/2}}=-\frac{\ln 10}{2}A \qquad (2.1.7.6)$$

gdje je *A* granični teorijski odsječak u Debye-Hückelovoj teoriji. Iz ovisnosti $\mathcal{D}'/c^{1/2}$ o članu $c^{1/2}$, moguće je pomoću regresijske analize odrediti ln *γ*. Metoda je ograničena na niske koncentracije, jer se pri višima javljaju dodatni efekti poput promjena u viskoznosti i migraciji otapala, koji direktno utječu na pokretljivost elektrolita. Gornja granica primjene metode za monovalentne elektrolite je koncentracija od 0,01 mol dm^{-3}, dok se odstupanja od opisane teorije za polivalentne elektrolite počinju javljati već pri ionskim jakostima manjima od 0,01 mol dm^{-3}. Navedena metoda može se proširiti na otopljene tvari (elektrolita) u nevodenim otopinama, kao i na smjese vode i nevodenog otapala.

Eksperimentalni dio ove metode odnosi se na mjerenje difuzijskih koeficijenata, a jedan od načina određivanja tih veličina je pomoću konduktometrije. Difuzijski koeficijenti vodenih elektrolita najčešće se određuju pomoću tri metode: Harnedovom konduktometrijskom, Göuyevom interferencijskom i metodom magnetski pobuđenog dijafragma-članka. [1] Prve dvije navedene metode su apsolutne, dok je treća relativna, odnosno za nju je potrebna kalibracija podacima za KCl(aq) dobivenima iz apsolutnih metodâ. Göuyeva metoda je najprikladnija metoda za otopine koncentracije veće od 0,05 mol dm^{-3}. Harnedova konduktometrijska metoda izvrsno funkcionira za otopine koncentracija manjih od 0,01 mol dm^{-3}, što je upravo koncentracijski raspon koji je interesantan za određivanje koeficijenata aktiviteta (s obzirom na to da je većina ostalih metoda manjkava u tom području). Stoga je pogodno ovdje opisati Harnedovu konduktometrijsku metodu određivanja difuzijskih koeficijenata.



Slika 4: Shematski prikaz Harnedove konduktometrijske difuzijske ćelije.

Harnedova difuzijska ćelija shematski je prikazana na slici 4 prema radu [24]. Glavna komora, A, pravokutnog je presjeka i precizno izmjerene visine *a* (oko 5 cm). Ona je trajno zatvorena na vrhu, dok joj dno pristaje uz kliznu ploču koja sadrži dvije male komore B i C, istog poprečnog presjeka kao i A. Pravilnim micanjem klizne ploče jedna od tih malih komorâ može postati nastavak velike. U obrnutoj postavi instrumenta, komora A se napuni vodom, a ploča se pomakne na način da se A nalazi točno iznad B. Zatim se ploča pomakne tako da razmještaj komora bude jednak onom na slici 4. Time se suvišak vode iz A prenese u B, ostavljajući komoru A potpuno ispunjenu vodom. Komora C je napunjena otopinom soli odgovarajuće koncentracije. Cjelokupna se ćelija zatim preokrene na pravu stranu (trajno zatvoreni kraj komore A prema gore) pa se stavi u termostatiranu kutiju koja je strogo otporna na mehaničke vibracije. Nakon jednog dana, potrebnog za postizanje termičke ravnoteže, ploča se polako namjesti tako da se komora C nalazi točno ispod A, kako bi ioni iz C mogli difundirati u prostor komore A. Kad je u A ušla dovoljna količina soli, instrument se vrati u prethodni neutralni razmještaj komorâ. Tada se započinje s mjerenjem promjenâ u koncentraciji soli koje su praćene promjenama u provodnosti izmjerenih pomoću dva para vrlo malih elektroda smještenih na visinama a/6 i 5a/6. Razlog takvog odabira visina bit će dan uskoro.

Kod većine apsolutnih metoda prilikom određivanja difuzijskih koeficijenata potrebno je uvrstiti rješenje sljedeće parcijalne diferencijalne jednadžbe uz odgovarajuće rubne uvjete:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathscr{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right). \qquad (2.1.7.7)$$

Ta jednadžba, poznatija pod nazivom Fickov drugi zakon, ima konačno rješenje samo u slučaju kada je $\mathscr{D}$ konstantan što znači da eksperimentalni uvjeti moraju biti prilagođeni tome da raspon koncentracija u svakom eksperimentu bude dovoljno malen da se $\mathscr{D}$ može tretirati kao konstanta. U Harnedovom članku koji se ovdje proučava rubni uvjeti dani su kao:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \qquad \text{pri} \qquad x = 0 \quad \text{i} \quad x = \text{a}.$$

Rješenje jednadžbe (2.1.7.7) za koncentraciju soli na visini *x* u komori A, zapisano u obliku Fourierovog reda je:

$$c = c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \mathscr{D} t}{a^2} \right) \cos \frac{n \pi x}{a} \qquad (2.1.7.8)$$

pri čemu su c_0 i B_n konstante. U Fourierov se red (beskonačnu linearnu kombinaciju trigonometrijskih funkcija) mogu zapisati periodične funkcije, ali i neperiodične ukoliko su poznati rubni uvjeti intervala koji će postati period prilikom zapisa u Fourierov red. Detaljnije matematičko obrazloženje ovakvog rješenja jednadžbe (2.1.7.7) može se naći u rješenjima sličnih problema [25] iz kojih je jasno kako se član $n\pi/a$ javlja kao odgovor na ranije postavljene rubne uvjete. Odavde slijedi da koncentracijska razlika između odabranih visinâ u ćeliji A ima sljedeći oblik:

$$c_{a/6} - c_{5a/6} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\mathscr{D} t}{a^2} \right) \left(\cos \frac{n\pi}{6} - \cos \frac{5n\pi}{6} \right) \qquad (2.1.7.9)$$

koji se može pisati kao:

$$c_{a/6} - c_{5a/6} = B_1^{'} \exp\left(-\frac{\pi^2 \mathscr{D} t}{a^2} \right) + B_5^{'} \exp\left(-\frac{25\pi^2 \mathscr{D} t}{a^2} \right) + \ldots . \qquad (2.1.7.10)$$

Promotre li se navedeni eksponencijalni članovi s desne strane posljednje jednadžbe, vidljivo je da red brzo konvergira; prvi član je za veliki faktor $\exp(24\pi^2 \mathscr{D} t/a^2)$ veći od drugog člana. Upravo je ta brza konvergencija pozitivna posljedica i pokazatelj pametnog izbora mjestâ

stavljanja elektrodâ kojima se mjeri provodnost. Nakon nekoliko dana kada je vrijednost varijable *t* dovoljno velika, potrebno je uzeti u obzir samo prvi član jednadžbe (2.1.7.10). Koeficijent B_1' nije potrebno određivati jer se deriviranjem logaritma koncentracijske razlike dobiva izraz:

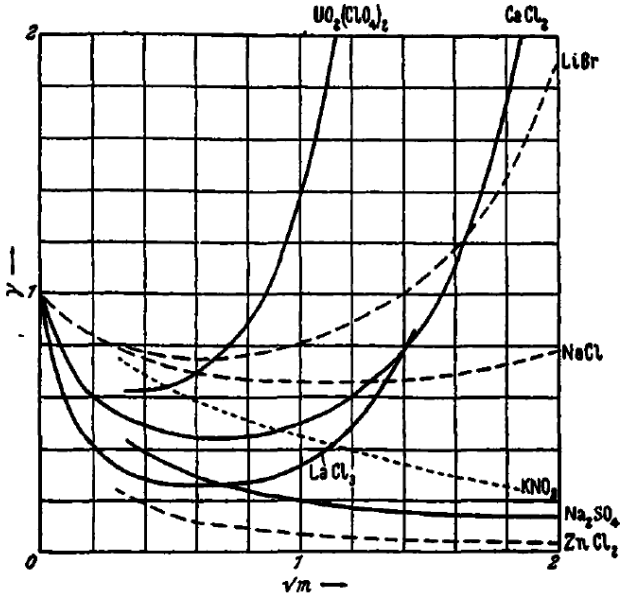
$$\frac{d}{dt}\ln\left(c_{a/6}-c_{5a/6}\right)=-\frac{\pi^2\mathcal{D}}{a^2}. \qquad (2.1.7.11)$$

Iz ovisnosti vrijednosti $\ln(c_{a/6} - c_{5a/6})$ o vremenu dobiva se vrijednost difuzijskog koeficijenta $\mathcal{D}$.

Važno je napomenuti da u početnoj fazi navedenog eksperimenta, nije opravdano koristiti pretpostavku da je vrijednost $\mathcal{D}$ neovisna o vremenu, koja je pak nužna za izračun te fizikalne veličine pomoću jednadžbe (2.1.7.11). Ipak, s povećanjem vremena od početka eksperimenta razlika između koncentracijâ postaje sve manja pa se navedena pretpostavka može primijeniti. Uslijed toga se postavlja pitanje pri kojoj je koncentraciji određen difuzijski koeficijent na upravo opisani način. Do te koncentracije može se doći, ponovno, pomoću konduktometrijskih mjerenja tako da se nakon završetka pokusa dopusti otopini u komori A da se koncentracijski ujednači ili homogenizira uslijed termičkih gibanjâ. Koncentracija homogenizirane otopine u komori A tada odgovara onoj kojoj sustav teži kako vrijeme difuzije odmiče ka beskonačnosti. U radu [24] istraživači su konačnu otopinu iz komore A premjestili u zasebnu malu termostatiranu konduktometrijsku ćeliju. Koncentracija otopine u konduktometrijskoj ćeliji jednostavno se odredi mjerenjem električnog otpora ili vodljivosti otopine te poznavanjem vrijednosti konstante ćelije i molarnih provodnosti iona elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju. Opisana metoda je vrlo korisna, ali zahtijeva velik trud oko termičke i mehaničke izolacije aparature i njenog sadržaja.

2.2. Općeniti zaključci o koeficijentima aktiviteta elektrolita

Robinson i Stokes su u svojoj knjizi [1] opisali nekoliko obilježja ovisnosti koeficijenata aktiviteta elektrolita o molalnosti elektrolita. Neki primjeri koji potvrđuju istinitost spomenutih obilježja nalaze se na slici 5.



Slika 5: Prikaz ovisnosti prosječnih koeficijenata aktiviteta nekih elektrolita o korijenu molalnosti istih pri temperaturi od 25°C. (preuzeto iz [1])

Prvo što valja zapaziti je da se u razrijeđenim otopinama mnogih elektrolita koeficijenti aktiviteta smanjuju s porastom molalnosti. Općenito se tu mogu prepoznati tri tipa oblika funkcije vrijednosti koeficijenta aktiviteta u ovisnosti o molalnosti: koeficijenti aktiviteta, nakon što krivulja dosegne minimum, mogu rasti do vrlo visokih vrijednosti, što je posljedica ekstenzivne hidratacije iona. Primjer takvog slučaja prikazan na slici 5 je uranilov perklorat. Umjereno niske vrijednosti koeficijenata aktiviteta pri velikim molalnostima objašnjava Bjerrumova teorija kao posljedicu formiranja ionskih parova. Vrlo male vrijednosti koeficijenata aktiviteta smatraju se posljedicom stvaranja kompleksnih ionskih vrsta.

Druga važna stvar, koja se može zapaziti u rezultatima mnogih znanstvenih radova, na primjer [5], je činjenica da elektroliti s višestruko nabijenim kationima obično imaju mnogo veće koeficijente aktiviteta od elektrolita analognog valentnog tipa, ali koji sadrže višestruko nabijeni anion. Smatra se da je objašnjenje te pojave snažna hidratacija višestruko nabijenih kationa te izostanak jake hidratacije višestruko nabijenih aniona. Primjer za navedeno opažanje na slici 5 predstavlja odnos krivulja kalcijevog klorida i natrijevog sulfata: vrijednost prosječnog koeficijenta aktiviteta vodene otopine $CaCl_2$ je veća od vrijednosti iste fizikalne veličine za vodenu otopinu Na_2SO_4 pri svim navedenim molalnostima.

Treće opažanje vezano je uz dobro proučene monovalentne elektrolite, soli kationa alkalijskih metala. Naime, poredak krivulja ovisnosti prosječnog koeficijenta aktiviteta elektrolita o molalnosti prema vrijednostima koeficijenata aktiviteta od većih prema manjima odgovara poretku kationa alkalijskih metala u skupini odozgo prema dolje, ukoliko je anion uspoređivanih soli halogenid (bez fluorida), nitrat, klorat ili perklorat. Obrnuti je poredak uočen za hidrokside, formijate i acetate alkalijskih metala. Stoga će, primjerice, krivulja ovisnosti koeficijenta aktiviteta o molalnosti kalijevog acetata biti iznad odgovarajuće krivulje natrijevog acetata ispod koje će biti odgovarajuća krivulja litijevog acetata. Poredak analognih krivulja na ordinati je: jodid > bromid > klorid, za litijeve, natrijeve i kalijeve halogenide, dok je obrnuti poredak prisutan kod rubidijevih i cezijevih halogenida. Kalijeve soli oksokiselina (perklorati, klorati, nitrati i sulfati) imaju niske koeficijente aktiviteta i vjerojatno čine ionske parove. Kao potpuna suprotnost, perklorati s kationima nabojnog broja +2 imaju jako velike prosječne koeficijente aktiviteta. Ovo su samo neka zapažanja, a odnose se na vodene otopine uobičajenih anorganskih elektrolita koji su dosta istraživani u prvoj polovici prošloga stoljeća.

2.3. Nemogućnost mjerenja koeficijenata aktiviteta pojedinih iona korištenjem ion-selektivnih elektroda

Iz eksperimentalnih podataka dobivenih gore opisanim metodama mogla se izračunati samo vrijednost prosječnog koeficijenta aktiviteta elektrolita u vodenoj otopini, dok za određivanje koeficijenata aktiviteta pojedinačnih iona nema uvjerljivih literaturnih podataka. Pojedinačni koeficijenti ionâ važni važni su u modeliranju i dizajniranju procesa koji uključuju ionsku izmjenu. Dok znanstvenici termodinamičke orijentacije niti ne pomišljaju na mogućnost realizacije eksperimentalnih metoda određivanja pojedinačnih koeficijenata aktiviteta, neki znanstvenici ostalih opredjeljenja ne gube nadu u postizanju uspjeha u tome. Neki od znanstvenika koji su se ponadali navedenom uspjehu su Rabie, Wilkzek-Vera i Vera [17] te Khoshbarchi i Vera [18]. Daljnje slične pokušaje obustavio je, oštrim demantiranjem rezultata prvog rada, F. Malatesta [16].

Koeficijent aktiviteta nekog *i*-tog iona ovisi o razlici realnog i idealnog kemijskog potencijala tog iona. To znači da je za određivanje navedenog „pojedinačnog“ koeficijenta aktiviteta potrebno izmjeriti promjenu Gibbsove energije ionske otopine po molu dodanih

iona vrste *i* pri konstantnom tlaku i temperaturi. Ta bi promjena Gibbsove energije bila povezana s promjenom količine samo jedne ionske vrste, što znači da bi uključivala nepoželjni član koji bi se odnosio na električni rad vezan uz interakciju dodanih iona *i* s ostalim ionima u otopini. Kako bi se izbjegle promjene Gibbsove energije vezane uz interakciju s otopinom, elektrolitna otopina nakon dodatka iona *i* mora biti nenabijena i elektroneutralna. Taj cilj ostvariv je dodatkom elektroneutralnog elektrolita koji uz ion *i* sadržava i protuion. Tako se, recimo, koncentracija natrijevih iona može promijeniti dodatkom otopine soli NaCl. Time se rješava problem eventualne pojave otopine koja je nabijena, ali se javlja novi problem, a to je promjena koncentracije kloridnih ionâ. Ta činjenica znači da je promjena Gibbsove energije povezana s promjenom koncentracije soli, odnosno pozitivnih i negativnih iona pa se izmjerena energetska promjena nikako ne može odnositi na samo jednu vrstu iona.

U navedenim znanstvenim radovima upitne kakvoće do koeficijenata aktiviteta pojedinačnih iona dolazilo se korištenjem prikladnih ion-selektivnih elektroda. Malatesta je koristeći iste principe kao Rabi i ostali promatrao jednostavniji sustav od njihovog kako bi u konačnici pokazao da su u krivu. [16] Promatrani elektrolit bio je HCl(aq) iz razloga što su za taj elektrolit literaturno poznate vrijednosti prosječnog koeficijenta aktiviteta, prijenosni brojevi iona i još neke veličine potrebne za obradu eksperimentalnih podataka. Radi jednostavnosti, hipotetska otopina klorovodične kiseline je u svim pogledima jednaka realnoj, osim u aproksimaciji da prijenosni brojevi protona i klorida ne ovise o koncentraciji. Također, pretpostavka je bila da su pojedinačni koeficijenti aktiviteta iona H^+ i Cl^- poznati, s namjerom provođenja dokaza *reductio ad absurdum*. Pojednostavljenje promatranog test-sustava ne utječe na stvarnu prirodu problema na koji se želi ukazati, već samo služi jednostavnijoj prezentaciji dokaza. Analiza počinje definiranjem proučavanih galvanskih članaka:

(1) Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq, b*)¦HCl(aq, b)|AgCl(s)|Ag(s) , elektromotivnosti E_1 te

(2) Ag(s)|AgCl(s)|HCl(aq, b*)¦HCl(aq, b)|H_2 (g, p°)|Pt(s) , elektromotivnosti E_2.

Lijeva elektroda za oba članka je referentna, dok je vrijednost b u desnoj elektrodi varijabilna. Članak 1 klasični je koncentracijski članak s prijenosom čija je elektromotivnost, uz uvjet konstantnog prijenosnog broja kationa, jednaka:

$$E_1^{'} = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{b\gamma_-}{b^* \gamma_-^*} . \qquad (2.3.1)$$

Jednakim razmatranjem dolazi se do izraza za elektromotivnost članka 2:

$$E_2^{'} = -E^\circ(\mathrm{AgCl, Ag}) + 2\frac{RT}{F}\left(t_+ \ln(b^* \gamma_-^*) + t_- \ln(b\gamma_+)\right) + E^\circ(2\mathrm{H}^+, \mathrm{H}_2) . \qquad (2.3.2)$$

Ove jednadžbe nisu još potpune jer u njima nedostaje difuzijski potencijal, odnosno potencijal koji se javlja na granici dviju elektrolitnih otopina različitih koncentracija odijeljenih polupropusnom membranom. Taj je član elektromotivnosti članka najproblematičniji za određivanje koeficijenta aktiviteta pojedinog iona jer se radi o kompliciranoj funkciji ionskih aktiviteta i prijenosnih brojeva ionskih vrsta prisutnih na granici na kojoj se taj potencijal javlja:

$$E_j = -\frac{RT}{F} \int_{s^*}^{s} \sum_i \tau_i d \ln(b_i \gamma_i) . \qquad (2.3.3)$$

U posljednjoj jednadžbi *s* i *s** označavaju otopine molalnosti *b* i *b**. Brojač *i* u sumaciji poprima vrijednosti od 1 do broja različitih vrsta iona prisutnih na granici pojave potencijala E_j čiji koeficijenti aktiviteta iznose γ_i, a molalnosti b_i. Poveznica između veličine τ_i navedene u jednadžbi (2.3.3) te prijenosnog broja odgovarajuće ionske vrste *i* je: $t_i = \tau_i \cdot z_i$, pri čemu se z_i odnosi na nabojni broj iona vrste *i*. U slučaju koji se ovdje razmatra vrijedi: $\tau_+ = t_+$, $\tau_- = -t_-$. Oba su prijenosna broja (t_+ i t_-), zbog prvotno uvedene aproksimacije, neovisna o molalnosti pa mogu izaći iz integrala u jednadžbi (2.3.3). Stoga izraz za difuzijski potencijal poprima sljedeći jednostavni oblik:

$$E_j = \frac{RT}{F}\left(t_- \ln \frac{b\gamma_-}{b^* \gamma_-^*} - t_+ \ln \frac{b\gamma_+}{b^* \gamma_+^*}\right). \qquad (2.3.4)$$

Prave elektromotivnosti članaka upotpunjene izrazima za difuzijski potencijal glase:

$$E_1 = E_1^{'} + E_j = E_1^{ref} + E_j - \frac{RT}{F} \ln(b\gamma_-) \qquad (2.3.5)$$

$$E_2 = E_2^{'} + E_j = E_2^{ref} + E_j + \frac{RT}{F} \ln(b\gamma_+) \qquad (2.3.6)$$

gdje je radi lakše daljnje analize supstituirano:

$$E_1^{ref} = \frac{RT}{F} \ln(b^* \gamma_-^*) \quad (2.3.7) \quad \text{i} \quad E_2^{ref} = -E^\circ(\mathrm{AgCl, Ag}) + \frac{RT}{F} \ln(b^* \gamma_-^*) \qquad (2.3.8).$$

Uz pretpostavku da su napravljena po dva mjerenja na svakom od navedenih elektrokemijskih članaka, jedno za HCl molalnosti *b*', a drugo za HCl molalnosti *b*'' u katodnom prostoru, dolazi se do novog skupa jednadžbi:

$$\Delta E_1 = \Delta E_j - \frac{RT}{F} \ln \frac{b'' \gamma_-''}{b' \gamma_-'} \tag{2.3.9}$$

$$\Delta E_2 = \Delta E_j + \frac{RT}{F} \ln \frac{b'' \gamma_+''}{b' \gamma_+'} \tag{2.3.10}$$

$$\Delta E_j = \frac{RT}{F} \left(-t_+ \ln \frac{b'' \gamma_+''}{b' \gamma_+'} + t_- \ln \frac{b'' \gamma_-''}{b' \gamma_-'} \right). \tag{2.3.11}$$

Iz jednadžbi (2.3.9) i (2.3.10) cilj je dalje odrediti omjere γ_+''/γ_+' i γ_-''/γ_-'. Međutim, vidi se da je za to potrebno poznavati vrijednost ΔE_j do koje se načelno dolazi integriranjem [17] koje ovdje, u razmatranju maksimalno pojednostavljenog sustava, prelazi u jednostavni izraz (2.3.11). Kako ΔE_j ovisi o traženim omjerima koeficijenata aktiviteta, nužno je prvo pretpostaviti smislene omjere koeficijenata aktiviteta, a onda iterativnim postupkom u trenutku konvergencije naći prave. Taj algoritam slijedi logiku diskutabilnih radova pa će biti prezentiran unatoč tome što u ovom hipotetskom slučaju za isti nema potrebe. Svrha razmatranja nije stvarno doći do pravih vrijednosti koeficijenata aktiviteta iona, već ukazati na manjkavost algoritma.

Tablica 1. Skup numeričkih vrijednosti potrebnih za provedbu algoritma za izračun pojedinačnh koeficijenata aktiviteta danog u [16].

t_+ = 0,82 lit.	b' = 0,01 mol kg^{-1} exp.	$\gamma_\pm'$ = 0,905 lit.	γ_+' = 0,920 pps.	γ_+'' = 0,880 pps.	ΔE_1 = –91,615 mV exp.
t_- = 0,18 lit.	b'' = 0,1 mol kg^{-1} exp.	$\gamma_\pm'$ = 0,796 lit.	γ_-' = 0,890 pps.	γ_-'' = 0,720 pps.	ΔE_2 = 20,111 mV exp.

Početne vrijednosti u algoritmu su one dane u tablici 1. Pritom su s kraticom lit. označeni literaturni, sa exp. eksperimentalni, a s pps. pretpostavljeni podatci. Početne vrijednosti pojedinačnih koeficijenata aktiviteta u skladu su s eksperimentalnom vrijednosti prosječnog koeficijenta aktiviteta HCl. Algoritam je proveden s više puta s različitim

početnim postavkama. Prvi slučaj odnosi se na vrijednost omjera pojedinačnih koeficijenata aktiviteta aniona $\gamma_-^{''}/\gamma_-^{'}$ koji je iznosio 0,809, odnosno za kation $\gamma_+^{''}/\gamma_+^{'}$ = 0,956. Za te početne vrijednosti se algoritmom iz jednadžbe (2.3.11) dobiva vrijednost ΔE_j od –37,906 mV, čije uvrštavanje u jednadžbe (2.3.9) i (2.3.10) daje omjere koeficijenata aktiviteta jednake polaznima. Prema tome, ovdje nije bilo potrebe ni mogućnosti za iterativnim postupkom. No kad bi bilo moguće isprva ispravno procijeniti vrijednosti pojedinačnih koeficijenata aktiviteta, tada cijeli navedeni postupak ne bi trebalo niti provoditi. U drugo slučaju su zamijenjene vrijednosti omjera pojedinačnih koeficijenata aktiviteta između aniona i kationa. Tada je izračunata vrijednost difuzijskog potencijala iznosila –33,605 mV, dok su traženi omjeri koeficijenata aktiviteta ponovno bili jednaki polaznima. No u ovom slučaju su vrijednosti polaznih omjera pojedinačnih koeficijenata bile pogrešne. Ovdje je još moguće spomenuti slučaj u kojem su početni koeficijenti aktiviteta pojedinačnih iona jednaki vrijednosti prosječnog koeficijenta aktiviteta. U tom slučaju iz algoritma slijedi da je ΔE_j = –35,752 mV, dok traženi omjeri $\gamma_+^{''}/\gamma_+^{'}$ i $\gamma_-^{''}/\gamma_-^{'}$ iznosili 0,880, što je ponovno jednako polaznim vrijednostima. Prema tome, neovisno o tome koji se polazni omjeri koriste, ukoliko su u skladu s ispravnim vrijednostima prosječnih koeficijenata aktiviteta, opisani će ih algoritam naći i prikazati ispravnima što algoritam čini neispravnim.

Dalje bi se mogla otvoriti sumnja da je uzrok neuspješnosti metode korištenje eksperimentalnih podataka za elektrolit s vrlo različitim vrijednostima prijenosnog brojevima kationa i aniona, što je direktni uzrok velikog difuzijskog potencijala. Zato valja pogledati što se događa u slučaju u kojem dolazi do nestanka difuzijskog potencijala, odnosno kad vrijedi $t_+ = t_- = 0{,}5$. Tada jednadžbe (2.3.9) i (2.3.10) prelaze u oblik:

$$\Delta E_1 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{b^{''}\gamma_{\pm}^{''}}{b^{'}\gamma_{\pm}^{'}} \tag{2.3.12}$$

$$\Delta E_2 = +\frac{RT}{F}\ln\frac{b^{''}\gamma_{\pm}^{''}}{b^{'}\gamma_{\pm}^{'}} \tag{2.3.13}$$

koje pokazuju da promjena elektromotivnosti oba članka ovisi o prosječnim, a ne o pojedinačnim koeficijentima aktiviteta. Dapače, može se pokazati da je ovaj zaključak istinit neovisno o iznosu prijenosnih brojeva ionâ, odnosno i njihovoj povezanosti s molalnošću elektrolita. Treba napomenuti da su Rabie i ostali koristili kompleksnije sustave, sa solnim

mostovima koji povezuju otopine s više od dva različita iona uključena u prijenos.[17] Stoga je teško povjerovati da će metoda koja ne funkcionira na opisanom idealnom i jednostavnom primjeru, valjati za mnogo kompleksnije sustave, čime je zapravo uvjerljivo srušen zaključak dan u radu Rabiea.[17]

§ 3. Literaturna vrela

[1] R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Dover Publications, Mineola, New York, 2002.
[2] J. O'M. Bockris and A. K. N Reddy, *Modern electrochemistry*, Vol. 1,Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, chapter 3
[3] W. J. Hamer and J. Wu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1972) 1048–1058.
[4] B. R. Staples and R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6** (1977) 385–406.
[5] R. N. Goldberg and R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7** (1978) 263–310.
[6] G. Scatchard and S. S. Prentiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 4355–4362.
[7] www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/ActivitiesFP.pdf (preuzeto 20. 5. 2016.)
[8] www.engineeringtoolbox.com/water-supercooled-vapor-pressure-d_1910.html (preuzeto 30. 6. 2016.)
[9] www.vaxasoftware.com/doc_eduen/qui/pvh2o.pdf (preuzeto 30. 6. 2016.)
[10] M. F. Bechtold and R. F. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940) 1390–1393.
[11] D. A. Sinclair, *J. Phys. Chem.*, **37** (1933) 495–504.
[12] R. E. Gibson and L. H. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 2679–2695.
[13] C. M. Mason and H. M. Gardner, *J. Chem. Educ.*, **13** (1936) 188–190.
[14] H. S. Harned, *The Structure of Electrolytic Solutions*, John Wiley & Sons, New York, 1959, str. 152–159.
[15] L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **36** (1932) 2689–2778.
[16] F. Malatesta, *J. Solution Chem.*, **29** (2000) 771–779.
[17] H. R. Rabie, G. Wilkzek-Vera and J. H. Vera, *J. Solution Chem.*, **28** (1999) 885–913.
[18] M. K. Khoshkbarchi and J. H. Vera, *AIChE J.*, **42** (1996) 249–258.
[19] P. Atkins and J. de Paula, *Physical chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 190–200.
[20] R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61** (1939) 497–500.
[21] R. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61** (1939) 500–503.
[22] M. Shepherd, E. R. Weaver and S. F. Pickering, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **22** (1939) 303.
[23] E. W. Washburn and E. O. Heuse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **37** (1915) 310–311.
[24] H. S. Harned and D. M. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69** (1947) 736–740.
[25] W. E. Byerly, *Fourier's series and spherical, cylindrical, and ellipsoidal harmonics*, Ginn & Company, New York, 1893, str. 106 – 107.