

Srednji koeficijent aktiviteta - geometrijska sredina individualnih (ionskih) koeficijenata aktiviteta
- Eksperimentalno mjerljiva veličina (za razliku od ionskih koeficijenata aktiviteta)

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n]{\prod_i^n \gamma_i}$$

Primjer otopine K_2SO_4

$$\bar{\gamma}_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma^2(\text{K}^+) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-})}$$

Eksperimentalno određivanje koeficijenta aktiviteta

Poznajemo li osmotski koeficijent možemo odrediti koeficijent aktiviteta prema:

$$b(1 - \vartheta) = - \int_0^b b \, d(\ln y)$$

Određivanje osmotskog koeficijenta:

Sniženje ledišta

$$\vartheta \nu b = \frac{\Delta_f H}{RM_r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Izopiastička metoda

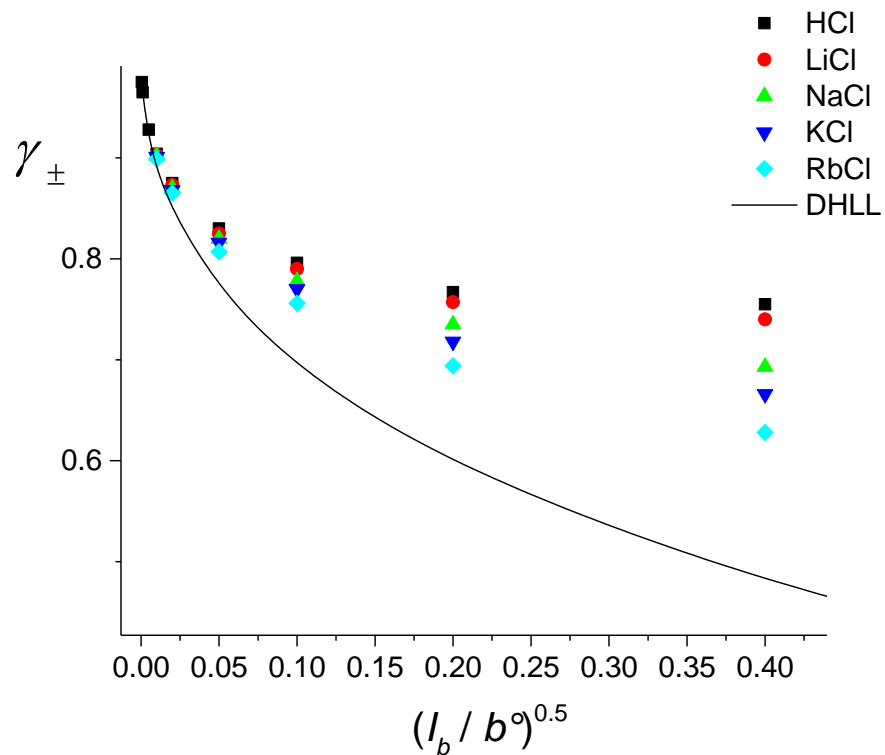
$$\ln \frac{p^*}{p} = \vartheta \nu M_r b$$

- Na temelju usporedbe eksperimentalno izmjerenih srednjih koeficijenata aktiviteta možemo procijeniti valjanost teorije i uvesti odgovarajuće korekcije

1:1 elektroliti

DHLL (Debye Huckel Limiting Law)

$$-\lg \gamma_b = A_c z^2 \sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}$$



Zadovoljavajuće slaganje tek pri $I_b < 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$

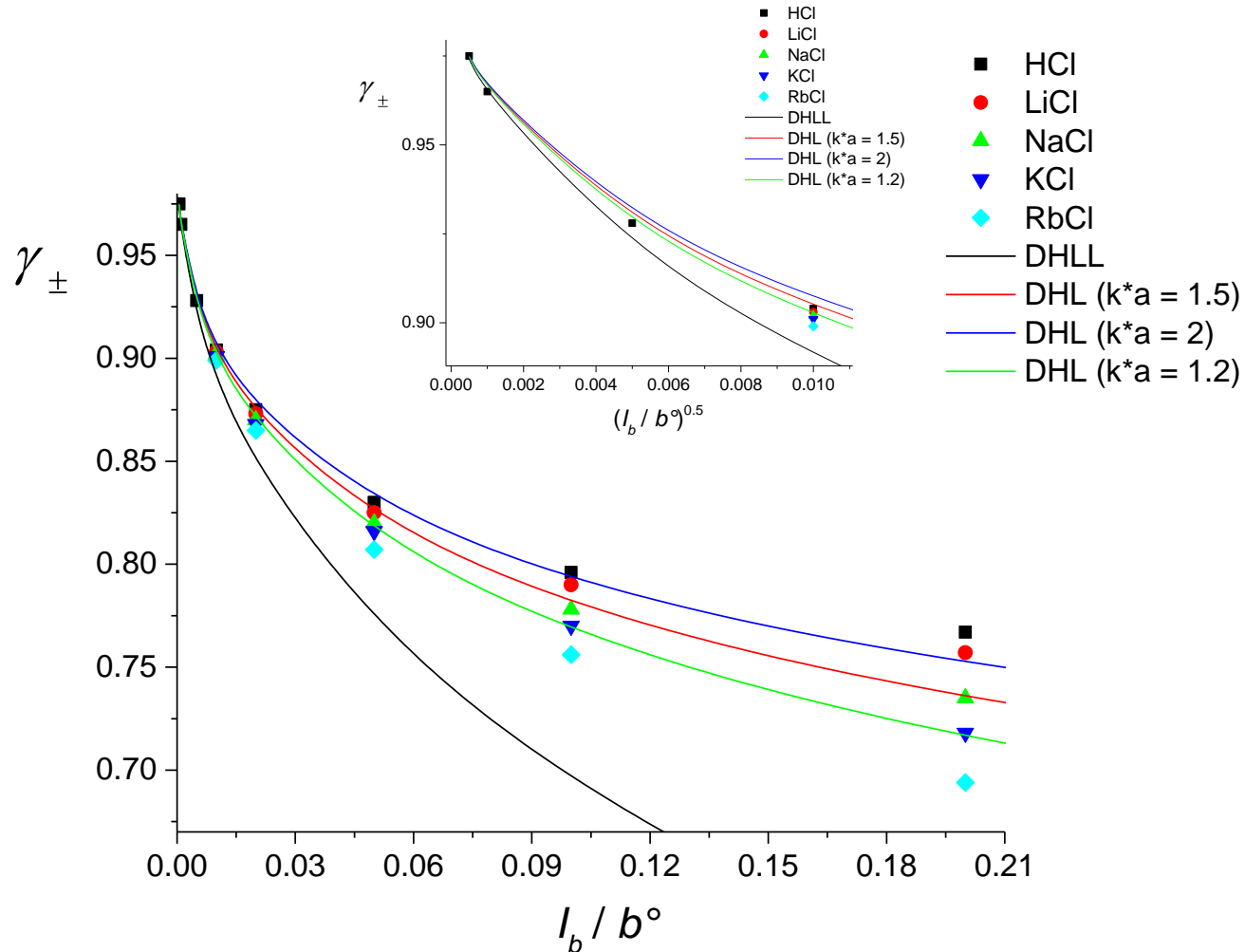
- Proširenje Debye-Huckelovog graničnog zakona empirijskom procjenom parametra a (*distance of closest approach*)

1:1 elektroliti

DHL (Debye Huckel Law)

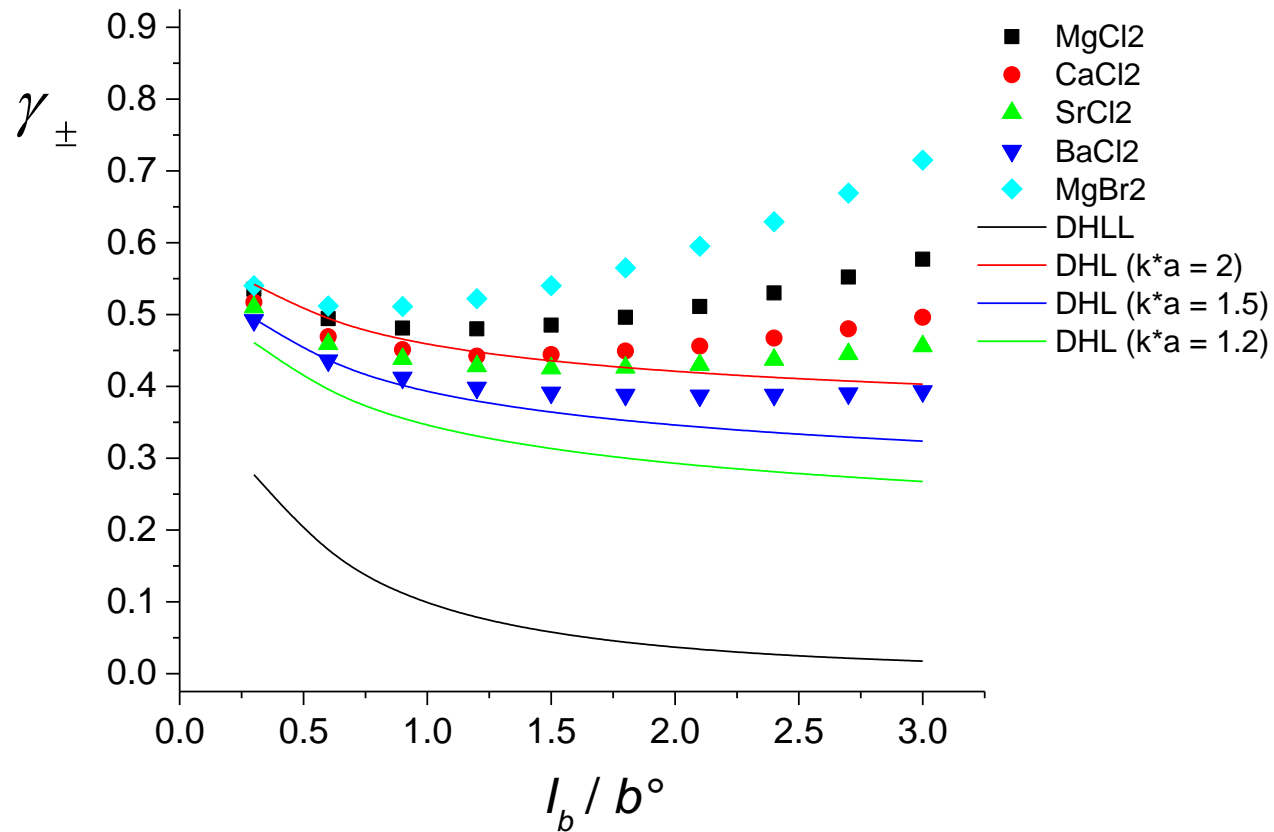
Empirijska procjena umnoška κa

$$-\lg \gamma_b = \frac{A_b z^2 \sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}}{1 + \kappa a}$$



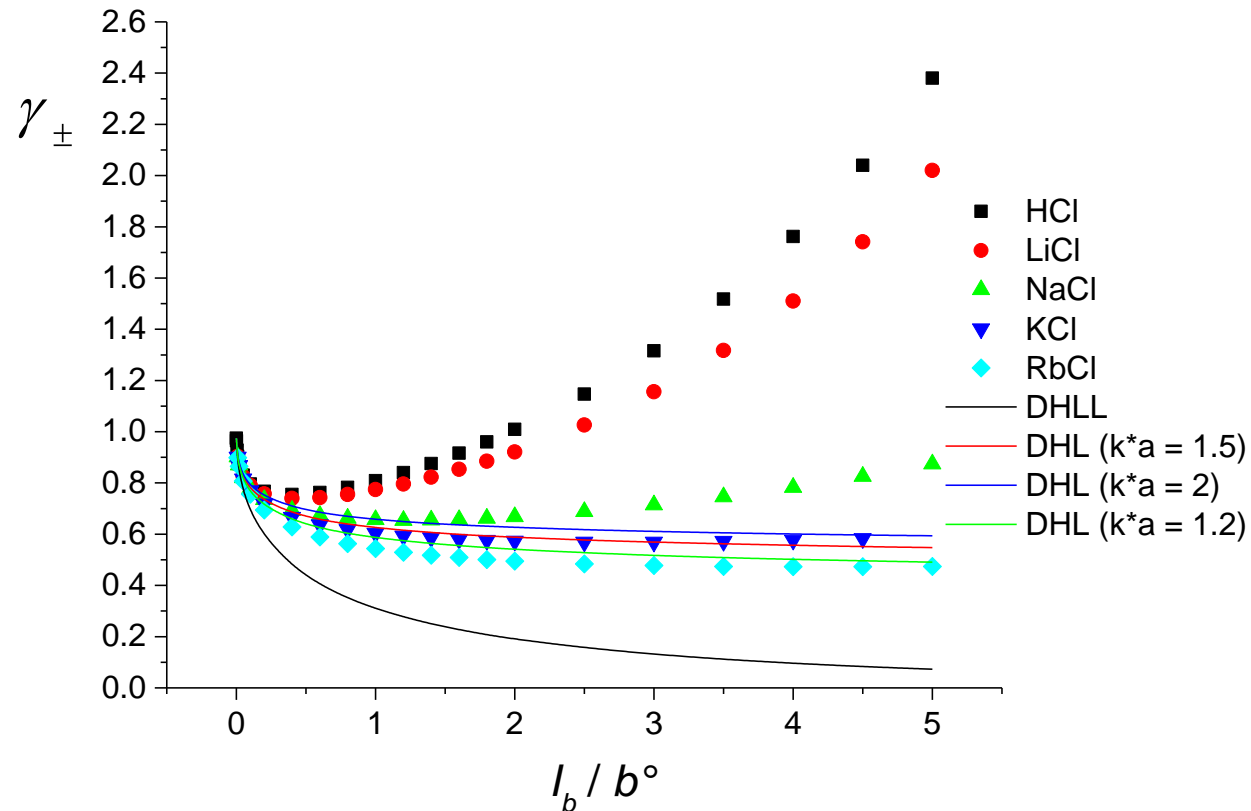
1:2 elektroliti

Primijećujemo sličnu ovisnost koeficijenta aktiviteta o ionskoj jakosti uz značajno veću pogrešku DHLL



1:1 elektroliti - više koncentracije

- Primjećuje se porast koeficijenata aktiviteta pri visokim koncentracijama
- Debye-Huckelov model ni njegova empirijska proširenja ne predviđaju takvo ponašanje elektrolitnih otopina



Uzroci odstupanja

- Pojednostavljenje (linearizacija) P-B jednadžbe
- Dodatno pojednostavljenje rješenja P-B jednadžbe ($\kappa a \ll 1$)
- Jednostavnost modela
 - Ovisnost električne permitivnosti medija o prisutnosti elektrolita
 - Ovisnost solvatacije o koncentraciji elektrolita
 - Utjecaj na strukturiranost otapala
 - Specifične interakcije među ionima
 - „lokalizirana hidroliza”
- Inkonzistentnost P-B jednadžbe

Poboljšanja teorijskog opisa otopina elektrolita uključuju:

- a) Egzaktnije rješavanje Poisson-Boltzmanove jednačbe (Muller, Gronwall)
- b) Alternativne pristupe koji ne uključuju Poisson-Boltzmanovu jednačbu (Mayer)
- c) Uključivanje specifičnih interakcija između iona tj. nastajanje ionskih parova (Bjerrum, Fuoss)

- Gronwallova metoda - uključivanje viših članova dobivenih ekspanzijom eksponencijalnog izraza P-B jednadžbe

Određivanje koeficijenata rekurzivnom metodom

$$z\Delta\varphi = X_3 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^3 + X_5 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^5 + X_7 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^7$$

$\Delta\varphi$ Razlika elektrostatskog potencijala koji je posljedica ionske atmosfere u odnosu na D-H model

X_3, X_5 i X_7 - Funkcije κa
 - X_3 i X_5 tabulirani za različite vrijednosti κa

$$-\ln \frac{\gamma}{\gamma_{DH}} = -\frac{1}{4} X_3 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^3 - \frac{1}{6} X_5 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^5 - \frac{1}{8} X_7 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^7$$

Vrijednosti prva dva člana Gronwallove jednačbe za 1:1 elektrolit pri $a = 4 \text{ \AA}$.

| ka | $-X_3 (s/a)^3$ | $-X_5 (s/a)^5$ |
|------|----------------|----------------|
| 1 | 0,0097 | -0,0001 |
| 0,9 | 0,0105 | -0,0001 |
| 0,7 | 0,0117 | -0,0001 |
| 0,05 | 0,0013 | 0,0001 |

- Egzaktno numeričko rješavanje P-B jednačbe prema Mulleru

$$x \rightarrow \infty, \quad \phi \rightarrow 0$$

$$x = \kappa a, \quad -\frac{d\phi}{dx} = \frac{z_c \kappa S}{x^2}$$

$$\phi = \frac{A}{x} \exp(-x)$$

- Definira se traženi κa
- Traži se funkcija A za koju se gore navedeni uvjet dobiva pri $x = \kappa a$
- Dobivaju se potencijali nešto većeg iznosa od D-H no izražena je razlika tek kod 2:2 elektrolita, dok je za slučaj 1:1 elektrolita relativno mala razlika

- Mayerova virijalna ekspanzija osmotskog tlaka
 - Teorijski model realnog plina temeljen na statističkoj termodinamici
 - Aplikacija principa na opis osmotskog tlaka otopina elektrolita
 - Pretpostavljeno nastajanje klastera iona (do 3 iona)
 - Ekstrapolacija dobivenih jednadžbi na nultu ionsku jakost daje izraz potpuno analogan D-H zakonu
- numeričke simulacije
 - Deterministički pristup (molekulska dinamika)
 - Stohastički pristup (Monte Carlo metoda)

Bjerrumova teorija ionske asocijacije

- Model analogan onom korištenom u Debye-Huckelovom
- Razmatramo mogućnost nastajanja ionskog para
- Vjerojatnost nalaženja suprotno nabijenog iona unutar plašta promjera r debljine dr ?

$$\rho = 4\pi r^2 \frac{N}{V} e^{-U/kT} = 4\pi r^2 \frac{N}{V} e^{z_+ z_- e / 4\pi \epsilon r kT}$$

Uvodimo varijable

$$\lambda = \frac{z_+ z_- e}{4\pi\epsilon kT} \qquad C = \frac{N}{V}$$

Pojednostavljenije jednađbe

$$\rho = 4\pi r^2 C e^{\lambda/r}$$

Funkcija gustoće vjerojatnosti ima minimum

Vrijednost r za koji ρ poprima minimum?

$$r = \frac{\lambda}{2}$$

Udio ionskih parova?

Bjerrum ionskim parom smatra sve slučajeve kad su ioni bliže od $\lambda/2$

Udio takvih parova odgovara vjerojatnosti nalaženja od najmanje moguće udaljenosti a do $\lambda/2$

U slučaju $a > \lambda/2$ ionski parovi ne nastaju bez obzira na koncentraciju

$$P = \theta = \int_a^{\lambda/2} \rho \, dr = \int_a^{\lambda/2} 4\pi r^2 C e^{\lambda/r} \, dr$$

Integral se rješava zamjenom varijabli:

$$y = \frac{\lambda}{r} \qquad b = \frac{\lambda}{a}$$

$$\theta = 4\pi C \int_{\frac{\lambda}{a}}^2 -\lambda^3 y^{-4} e^y dy$$

$$\theta = 4\pi C \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon k T} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

Iz udjela ionskih parova izražavamo odgovarajuću konstantu ravnoteže nastajanja

$$K = \frac{[MA]}{[M^+][A^-]} = \frac{\theta}{c(1 - \theta)^2}$$

$$K = \frac{\theta}{c} = \frac{4\pi C}{c} \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon kT} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

$$K = \frac{4\pi L}{1000} \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon kT} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

Values of the Integral $\int_2^b e^y y^{-4} dy$

| b | $\int_2^b e^y y^{-4} dy$ | b | $\int_2^b e^y y^{-4} dy$ | b | $\int_2^b e^y y^{-4} dy$ |
|-----|--------------------------|-----|--------------------------|-----|--------------------------|
| 2.0 | 0 | 3 | 0.326 | 10 | 4.63 |
| 2.1 | 0.0440 | 3.5 | 0.442 | 15 | 93.0 |
| 2.2 | 0.0843 | 4 | 0.550 | | |
| 2.4 | 0.156 | 5 | 0.771 | | |
| 2.6 | 0.218 | 6 | 1.041 | | |
| 2.8 | 0.274 | | | | |

Primijenjujemo dobivene rezultate kao korekciju Debye-Huckelove teorije

$$c(\text{iona}) = (1 - \theta)c$$

$$-\lg \gamma_i = \frac{A_c z^2 \sqrt{\sum c(\text{iona}) z^2}}{1 + \kappa a}$$

$$\gamma = (1 - \theta) \gamma_i$$

Kritike Bjerrumovog modela

- Proizvoljan odabir definicije ionskih parova
- Divergencija gustoće vjerojatnosti (nije moguće normirati navedenu funkciju)

Fuossova revizija

- Redefinicija ionskog para rezultira normiranom funkcijom $G(r)$

$$G(r) = 4\pi r^2 C \exp\left(\frac{2q}{r - 4\pi C \int_a^r x^2 e^{2q/x} dx}\right)$$

$$K = \frac{4\pi\sigma^3 L}{3} e^{2q/\sigma}$$

Elektrokemijsko odredživanje koeficijenta aktiviteta

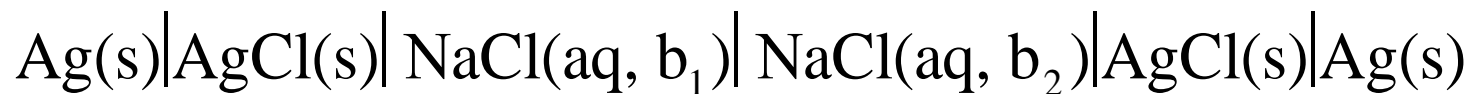


$$E = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_2 b_2}{\gamma_1 b_1} \right)$$



$$E = E^\circ + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma b)$$

Elektrokemijsko određivanje koeficijenta aktiviteta



$$E = \frac{2RT}{F} t(\text{Na}^+) \ln \left(\frac{\gamma_1 b_1}{\gamma_2 b_2} \right)$$