

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Daniela Ž. Popović

**KOEFICIJENTI AKTIVNOSTI U
TROKOMPONENTNIM VODENIM
RASTVORIMA ELEKTROLITA SA
ZAJEDNIČKIM KALIJUM JONOM
NA $T = 298,15$ K**

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Daniela Ž. Popović

**ACTIVITY COEFFICIENTS OF
TERNARY AQUEOUS SOLUTIONS
OF ELECTROLYTES WITH
COMMON POTASSIUM ION
AT $T = 298.15$ K**

doctoral dissertation

Belgrade, 2014.

MENTOR

Dr Jelena Miladinović, van. prof.
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Snežana Grujić, van. prof.
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Zoran Miladinović, naučni saradnik
Institut za opštu i fizičku hemiju

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija je rađena na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, pod rukovodstvom prof. dr Jelene Miladinović.

Mentoru, prof. dr Jeleni Miladinović izražavam najdublju zahvalnost na nesebičnom prenošenju dragocenog znanja iz naučne oblasti rada, stručnom nadzoru, podsticanju mog rada, poverenju, razumevanju, i prijateljskom odnosu koji je ispunjavao sve godine rada.

Tokom izrade doktorata dr Zoran Miladinović mi je davao korisne, kako stručne, tako i savete i ideje o primeni računarskih programa, kako bi neke stvari uradila lakše, a ovaj rad izgledao što lepše, na čemu mu se toplo zahvaljujem.

Prof. dr Snežani Grujić se zahvaljujem na pruženoj podršci, korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Milici Todorović koja mi je na konsultacijama nesebično prenosila svoja bogata iskustva i znanja.

Svim kolegama i profesorima sa Katedre za NHT koji nisu ovde pomenuti a koji su mi na bilo koji način pomogli u radu, najtoplije se zahvaljujem.

Na kraju se zahvaljujem mojoj porodici koja je bila uz mene, pružajući mi bezrezervnu podršku i razumevanje, bez kojih bih sve ovo bilo mnogo teže.

Beograd, 2014.

Daniela Popović

Koeficijenti aktivnosti u trokomponentnim vodenim rastvorima elektrolita sa zajedničkim kalijum jonom na $T = 298,15$ K

Rezime

Predmet ovog rada je proučavanje termodinamičkih osobina trokomponentnih vodenih rastvora elektrolita sa zajedničkim kalijumovim jonom: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K. Primenom izopiesticke metode određeni su osmotski koeficijenti u navedenim sistemima kao i rastvorljivost K_2HPO_4 u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K.

Obrada eksperimentalnih rezultata za čiste rastvore elektrolita $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{KNO}_3(\text{aq})$ i $\text{KBr}(\text{aq})$ izvedena je proširenim modelom Pitzer-a i modelom Clegg-a. Oba modela daju zadovoljavajuće rezultate fitovanja eksperimentalnih podataka i standardnu devijaciju reda veličine 10^{-3} .

Na osnovu izopiestickih rezultata utvrđeno je da molalnost zasićenog rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K u ravnoteži sa $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ iznosi $m_{\text{sat}}=10.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a u ravnoteži sa $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ iznosi $m_{\text{sat}}=9.7429 \pm 0.0023 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Obrada eksperimentalnih rezultata mešanih rastvora elektrolita izvedena je modelima: Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-a, pri čemu je u modelima Pitzer-a i Clegg-a razmatran i uticaj elektrostatičkih članova višeg reda. Primena članova ne daje znatno bolje rezultate fitovanja. Sva tri modela daju zadovoljavajuće rezultate fitovanja osmotskih koeficijenata u ispitivanim sistemima a standardna devijacija je reda veličine 10^{-3} . Model Scatchard-a sa šest parametara mešanja daje najbolje slaganje eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata.

Vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 u sva tri sistema opadaju sa porastom jonske jačine sistema i rastu sa porastom udela jonske jačine drugog elektrolita u sistemima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ a opadaju u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

Vrednosti koeficijenta aktivnosti KCl i KBr opadaju sa porastom jonske jačine do $I \approx 4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a rastu sa porastom udela jonske jačine KCl i KBr. U sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ koeficijent aktivnosti KNO_3 opada sa porastom jonske jačine i udela jonske jačine KNO_3 .

Proverom mogućnosti primene pravila Zdanovskii-og može se zaključiti da sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ spada u grupu rastvora sa malim odstupanjem od

idealnosti dok sistemi $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u grupu rastvora sa umerenim odstupanjem od idealnosti.

Ključne reči: osmotski koeficijent, srednji jonski koeficijent aktivnosti, trokomponentni rastvor elektrolita, Scatchard-ov model, Proširen Pitzer-ov model, Model Clegg-a, Pravilo Zdanovskii-og

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 621.78.063:541.135:546.32

Activity coefficients of ternary aqueous solutions of electrolytes with common potassium ion at $T = 298.15$ K

Abstract

The object of this work is the study of thermodynamic properties of ternary aqueous solutions of electrolytes with common, potassium cation: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ at temperature 298.15 K. Isopiestic method was used for determination of osmotic coefficients of former ternary systems as well as for solubility of K_2HPO_4 in the system $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ at temperature 298.15 K.

Treatment of experimental data of binary aqueous solutions of electrolytes $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{KNO}_3(\text{aq})$ and $\text{KBr}(\text{aq})$ is performed by the Extended Pitzer model and Clegg's model. Both models are giving satisfying results of fitting the experimental data with standard deviation of fit being of the order 10^{-3} .

On the bases of isopiestic results it is determined that the molality of saturated solution $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ at temperature 298,15 K in equilibrium with solid phase $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ is $m_{\text{sat}}=10.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. and in equilibrium with $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ is $m_{\text{sat}}= 9.7429 \pm 0.0023 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Treatment of experimental results of ternary aqueous solutions of electrolyte was performed using the Scatchard, Pitzer and Clegg models where in last two models the influence of higher order electrostatic terms was taken into account. These higher order electrostatic terms didn't give much of improvement in fitting the results. All three models gave standard deviation of fitting osmotic coefficients of the order 10^{-3} . The Scatchard model with six mixing parameters gave the best agreement between experimental and calculated osmotic coefficients values for all the investigated systems.

Values of activity coefficient of K_2HPO_4 in all three systems decrease with increasing total ionic strength of the system and with higher ionic strength fraction of other electrolyte show increase in the systems $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ and decrease in the system $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

Values of activity coefficient of KCl and KBr decrease with increasing total ionic strength of the system up to $I \approx 4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ but increase with higher ionic strength fraction of KCl and KBr. In the solution $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ mean ionic activity coefficient of KNO_3 is lowering with the increase of both total ionic strength and ionic strength fraction of KNO_3 .

By exploring the possibility of application of the Zdanovskii rule on isopiestic results it was concluded that the system $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

belongs to a group of ternary solutions with small deviation from ideality while systems $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ and $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ to a group with moderate deviations from ideality.

Key words: osmotic coefficient, mean ionic activity coefficient, ternary aqueous solution, the Scatchard model, the extended model of Pitzer, the Clegg model, the Zdanovskii rule

Scientific field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical Engineering

UDC number: 621.78.063:541.135:546.32

SADRŽAJ	
UVOD.....	1
1. OSOBINE RASTVORA.....	4
1.1. Dvokomponentni sistemi.....	4
1.1.1. Termodinamičke osobine rastvora koji sadrže jone HPO ₄ ²⁻ (aq) i H ₂ PO ₄ (aq).....	4
1.1.2. Termodinamičke osobine rastvora KCl(aq).....	7
1.1.3. Termodinamičke osobine rastvora KBr (aq).....	15
1.1.4. Termodinamičke osobine rastvora KNO ₃ (aq).....	18
1.2. Struktura rastvora koji sadrže jone K ⁺ (aq), HPO ₄ ²⁻ (aq), Br ⁻ (aq), Cl ⁻ (aq) i NO ₃ (aq).....	20
1.2.1. Struktura rastvora sa fosfatnim jonima.....	22
1.2.2. Struktura rastvora sa nitratnim jonima.....	25
1.2.3. Struktura rastvora sa halogenim jonima.....	26
2. MODELI ZA KOEFICIJENTE AKTIVNOSTI U RASTVORIMA ELEKTROLITA.....	29
2.1. Modeli za koeficijente aktivnosti u čistim rastvorima elektrolita.....	29
2.1.1. Model Debye-Hückel-a.....	29
2.1.2. Proširen Pitzer-ov model.....	30
2.1.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ov model.....	36
2.2. Modeli za koeficijente aktivnosti u mešanim rastvorima elektrolita.....	42
2.2.1. Scatchard-ov model.....	42
2.2.2. Pitzer-Kim-ov model.....	45
2.2.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ov model.....	49
2.2.4. Pravilo Zdanovski.....	54
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	56
3.1. Izopištička (izotonična) eksperimentalna metoda	56
3.1.1. Određivanje rastvorljivosti soli izopištičkom metodom.....	59
3.1.2. Elektrolitni sistemi ispitani izopištičkom metodom	60
3.2. Postupci određivanja molalnosti osnovnih rastvora.....	61
3.2.1. Molalnosti osnovnih rastvora	61
4. EKSPERIMENTALNI PODACI.....	64
4.1. Eksperimentalni rezultati za dvokomponentni sistem.....	64
4.1.1. Eksperimentalni rezultati za sistem K ₂ HPO ₄ (aq)	64
4.1.2. Rastvorljivost K ₂ HPO ₄ (cr) u sistemu K ₂ HPO ₄ (aq) na T = 298,15 K.....	65
4.2. Eksperimentalni rezultati za trokomponentne sisteme.....	66
4.2.1. Eksperimentalni rezultati za sistem {yKCl + (1-y)K ₂ HPO ₄ }(aq).....	66
4.2.2. Eksperimentalni rezultati za sistem {yKNO ₃ + (1-y)K ₂ HPO ₄ }(aq)	68
4.2.3. Eksperimentalni rezultati za sistem {yKBr + (1-y)K ₂ HPO ₄ }(aq).....	69
5. OBRADA I DISKUSIJA.....	71
5.1. Obrada i diskusija rezultata dvokomponentnih sistema.....	71

5.1.1.	<i>Sistem $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K.....</i>	71
5.1.2.	<i>Rastvorljivost K_2HPO_4 u $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15K.....</i>	74
5.1.3	<i>Sistem $KNO_3(aq)$ na temperaturi 298,15 K.....</i>	77
5.1.4.	<i>Sistem $KBr(aq)$ na temperaturi 298,15 K.....</i>	80
5.2.	<i>Obrada i diskusija rezultata za trokomponentne sisteme.....</i>	82
5.2.1.	<i>Sistem $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi 298,15 K....</i>	82
5.2.2.	<i>Sistem $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi 298,15 K.....</i>	89
5.2.3.	<i>Sistem $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi 298,15 K.....</i>	96
5.3.	<i>Srednji jonski koeficijenti aktivnosti.....</i>	103
5.3.1.	<i>Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotki koeficijenti u sistemu $\{yKCl + (1 - y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	105
5.3.2.	<i>Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti u sistemu $\{y KNO_3+(1 - y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	109
5.3.3.	<i>Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti u sistemu $\{yKBr+(1 - y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	113
5.4.	<i>Analiza mogućih interakcija u sistemima $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	117
5.4.1.	<i>Koeficijenti aktivnosti elektrolita u funkciji jonske jačine i udela jonske jačine elektrolita u rastvorima $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	118
5.4.1.1.	<i>Srednji jonski koeficijenti aktivnosti K_2HPO_4 u rastvorima $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	119
5.4.1.2.	<i>Srednji jonski koeficijenti aktivnosti, KCl, KNO_3 i KBr u rastvorima $\{yKCl + (1-y) K_2HPO_4\} (aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	123
5.5.	<i>Provera primene pravila Zdanovskii-og na rastvore $\{yKCl + (1-y) K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+ (1-y) K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr + (1-y) K_2HPO_4\}(aq)$.....</i>	127
6.	ZAKLJUČAK.....	130
7.	LITERATURA.....	133
8.	SPISAK SIMBOLA.....	140
	PRILOZI	
	Izjava o autorstvu	
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	
	Izjava o korišćenju	
	BIOGRAFIJA	

UVOD

Rastvori elektrolita su vrlo rasprostranjeni i imaju široku primenu. Oni su sastavni deo vodenih prirodnih resursa kao što su mora, okeani i geotermalni izvori. Zastupljeni su u ćelijama živih organizama u obliku fizioloških rastvora. Imaju ogroman značaj u mnogim industrijskim procesima, kao što su dobijanje pijaće od morske vode, prečišćavanje otpadnih voda, dobijanje soli kako neorganskih tako i organskih, prečišćavanje gasova od prisustva kiselina, u naftnoj industriji, itd. Danas, se najviše koriste u savremenim tehnologijama izrade baterija sa punjenjem u opremi za telekomunikacije, laptop računare, u motorima na električni pogon itd.

Natrijumove i kalijumove soli fosforne kiseline imaju praktičan značaj jer se javljaju kao komponente standardnih puferskih sistema koji se koriste za kalibraciju *pH*-metara. Soli, kalijum-hidrogenfosfat i amonijum-hidrogenfosfat nalaze primenu kao đubriva. Kalijum-hidrogenfosfat se vrlo često dodaje kao aditiv hrani, za sprečavanje koagulacije proteina. Ortofosfatni jon i protonovani oblici ovog jona su prisutni, u niskim koncentracijama i u prirodnim vodama. Fosfati u obliku apatita su sastavni deo sedimentnih stena morskog porekla. Služe kao izvor fosfora koji se koristi kao biomaterijal u komercijalne svrhe. Opšte je poznato da su fosfati prisutni i u biološkim sistemima jer ulaze u sastav kostiju i aminokiselina.

Posebna pažnja se posvećuje teorijskom i eksperimentalnom izučavanju termodinamičkih osobina rastvora fosfata, koeficijentima aktivnosti i osmotskim koeficijentima koji predstavljaju meru za ocenu odstupanja od idealnosti rastvorka i rastvarača u rastvoru.

Priroda rastvora sa jednim elektrolitom je složena zbog strukturnih karakteristika vode, interakcija jon-jon, jon-rastvarač i zbog mogućeg obrazovanja jonskih parova ili kompleksnih jona. Sve ove interakcije zavise od prirode elektrolita, sastava, temperature, pritiska.

Razmatranjem samo elektrostatičkih interakcija dugog dometa između dva suprotno naelektrisana jona Debye i Hückel su 1923. došli do istorijskog izraza za zavisnost koeficijenta aktivnosti i osmotskog koeficijenta od koncentracije rastvora, koji se može primeniti samo za proračune koeficijenata u veoma

razblaženim rastvorima. Međutim, nekad čak i pri vrlo niskim koncentracijama (nižim od $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) dolazi do odstupanja eksperimentalnih vrednosti koeficijenta aktivnosti od predviđanja Debye i Hückel-ove jednačine, jer dolaze do izražaja i interakcije kratkog dometa.

Interakcije u višekomponentnim rastvorima elektrolita su još složenije. Pored zavisnosti od ukupne molalnosti postoji i zavisnost interakcija od udela pojedinih rastvoraka. Poluempirijske jednačine za rastvore sa jednim elektrolitom se koriste za izračunavanje osobina mešanog rastvora elektrolita.

Poslednjih pedesetak godina razvijeni su modeli poput Scatchard-ovog, Pitzer-ovog i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ovog sa jednačinama za proračun termodinamičkih osobina višekomponentnih rastvora elektrolita. U modelima Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a parametri imaju fizičko značenje jer nastoje da opišu interakcije koje se javljaju u rastvorima elektrolita, dok u modelu Scatchard-a parametri nemaju fizičko značenje već se koriste u svrhu boljeg fitovanja eksperimentalnih rezultata.

Predmet doktorske disertacije je proučavanje termodinamičkih osobina trokomponentnih vodenih rastvora elektrolita sa zajedničkim kalijumovim jonom: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K. Primenom izopiestičke metode određeni su osmotski koeficijenti u navedenim sistemima kao i rastvorljivost K_2HPO_4 u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K.

U doktorskoj disertaciji, za obradu eksperimentalnih podataka i određivanje parametara modela u dvokomponentnom sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ korišćeni su modeli Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, dok je za obradu eksperimentalnih podataka trokomponentnih sistema: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ korišćen i Scatchard-ov model. Pitzer-ov i model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, jone tretiraju kao komponente rastvora, dok Scatchard-ov model kao neutralnu komponentu rastvora tretira sam elektrolit.

Teorijski značaj ovog rada se ogleda u proširenju baze podataka termodinamičkih osobina u sistemima: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-$

$y\text{K}_2\text{HPO}_4\text{(aq)}$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}\text{(aq)}$ na temperaturi 298.15 K za koje u literaturi nema podataka.

1. OSOBINE RASTVORA

1.1. Dvokomponentni sistemi

1.1.1. Termodinamičke osobine rastvora koji sadrže jone $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ i $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$

Najopsežnija studija termodinamičkih podataka za rastvore fosfatnih soli predstavlja rad Rard-a i Wolery-a¹ gde su navedene vrednosti standardnih molarnih entalpija formiranja, $\Delta_f H_m^0$, standardnih molarnih Gibbs-ovih energija formiranja, $\Delta_f G_m^0$ i standardnih molarnih entropija, ΔS_m^0 , različitih fosfatnih vrsta u rastvoru: $\text{H}_3\text{PO}_4^0(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$, $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ i $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K i pritisku 1 bar. Rard i Wolery¹ su uočili da se vrednosti standardnih molarnih entropija navedenih fosfatnih vrsta iz različitih izvora međusobno slažu kao i da postoje izvesne razlike u vrednostima standardnih molarnih entalpija i Gibbs-ovih energija formiranja prethodno navedenih vrsta²⁻⁴, pri čemu prosečna razlika u $\Delta_f G_m^0$ iznosi $6.83 \pm 0.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a za $\Delta_f H_m^0$ iznosi $6.5 \pm 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Razlike u vrednostima entalpija i Gibbs-ovih energija formiranja se mogu pripisati tome što su zasnovane na vrednostima standardnih molarnih entalpija formiranja dve čvrste faze: $\Delta_f H_m^0$ ($\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{cr})$, 298,15 K) i $\Delta_f H_m^0$ ($\text{PCl}_5(\text{cr})$, 298,15 K).

Podaci za rastvorljivost fosfatnih soli u vodi se razlikuju u zavisnosti od literaturnog izvora⁵⁻⁷. Tako, za sistem $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ ⁵, molalnost zasićenog rastvora, u ravnoteži sa $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ iznosi $m_{(\text{sat.})} = 0,812 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pri čemu je standardna Gibbs-ova energija rastvaranja $\Delta_{\text{sol}} G_m^0 = 10.080 \pm 0.050 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a vrednost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti $\gamma_{\pm(\text{sat.})} = 0,223$, aktivnost vode $a_w(\text{sat.}) = 0.9732$ i vrednost proizvoda rastvorljivosti $K_s = 0,01714$ na temperaturi 298.15 K. Linke⁶ navodi nešto više vrednosti molalnosti zasićenog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ $m_{(\text{sat.})} = 0,845; 0,855; 0,859$ i $0,828 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na istoj temperaturi dok Childs-a⁷ dobija blisku vrednost $m_{(\text{sat.})} = 0,818 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Childs takođe navodi

vrednosti proizvoda rastvorljivosti $K_S=0,016$ i $K_S=0,018$ koje su određene na osnovu rezultata izopiastičkih merenja u sistemima $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ i $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4+(1-y)(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ redom, na temperaturi 298,15 K.

Za sistem $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ ⁷ vrednost standardne Gibbs-ove energije rastvaranja iznosi $\Delta_{\text{sol}}G_m^0=(0.57\pm 0.35)$ kJ·mol⁻¹ a vrednost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti $\gamma_{\pm(\text{sat.})}\approx 0,25$ na temperaturi 298.15 K. U literaturi ⁶ se mogu naći sledeće vrednosti molalnosti zasićenog rastvora $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ u ravnoteži sa $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{cr})$, na temperaturi 298.15 K i to: $m_{(\text{sat.})}=3,43$; 3,62; 3,57 i 3,48 mol·kg⁻¹. Filipov i saradnici ⁸ navode nešto veću rastvorljivost koja iznosi $m_{(\text{sat.})}=3,65$ mol·kg⁻¹, a Egan i Luff ⁹ vrlo blisku vrednost $m_{(\text{sat.})}=3.62$ mol·kg⁻¹. Eysseltova i Dirkse¹⁰ su odredili da molalnost zasićenog rastvora $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, iznosi $m_{(\text{sat.})}=3.577$ mol·kg⁻¹ na temperaturi 298.15 K.

Za sistem $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ molalnost zasićenog rastvora u ravnoteži sa $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ iznosi $m_{(\text{sat.})} = 1.828$ mol·kg⁻¹ a srednji jonski koeficijent aktivnosti KH_2PO_4 $\gamma_{\pm(\text{sat.})}=0.3306$ na temperaturi 298,15 K ⁴. Childs i saradnici ⁷, navode vrednost $m_{(\text{sat.})}=1,85$ mol kg⁻¹, a Egan i Luff ⁹ vrednost $m_{(\text{sat.})}=1,78$ mol·kg⁻¹ za isti sistem. U Linke-u ⁶, se može naći srednja vrednost molalnosti zasićenog rastvora $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ koja iznosi $m_{(\text{sat.})}=1.837$ mol·kg⁻¹, dok su Eysseltova i Dirkse ¹¹, odredili blisku vrednost $m_{(\text{sat.})}=1,83$ mol·kg⁻¹. Scatchard i Breckenridge ¹² su izveli izopiastička merenja u sistemu $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ u opsegu molalnosti rastvora od 0,12018 do 1,25414 mol·kg⁻¹ a Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar ¹³ u opsegu molalnosti od 0,1110 do 1,2433 mol·kg⁻¹ na temperaturi 298.15 K. Stokes ¹⁴ je odredio vrednosti osmotskog koeficijenta u sistemu $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ u opsegu molalnosti od 0.0993 do 1.820 mol·kg⁻¹ a Childs i saradnici⁷ u intervalu od 0.8528 do 2.1866 mol·kg⁻¹ (presićen rastvor).

Podaci iz literature ⁶ o rastvorljivosti K_2HPO_4 u vodi, u ravnoteži sa $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ukazuju na vrednost $m_{(\text{sat.})} \approx 9,5$ mol·kg⁻¹ na temperaturi 298.15 K. Radovi Scatchard i Breckenridge-a¹² i Kabiri-Badr i Zafarani Moatar-a ¹³ sadrže vrednosti osmotskog koeficijenta u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K. Scatchard i Breckenridge ¹² su izveli izopiastička merenja za $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ u opsegu molalnosti od 0.08947 do 0.87287 mol·kg⁻¹ sa $\text{NaCl}(\text{aq})$ kao referentnim

rastvorom, dok su Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar ¹³ objavili vrednosti aktivnosti vode za sistem $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ u opsegu jonske jačine od 0,4371 do 2.2007 mol·kg⁻¹ na temperaturi 298,15 K.

Burge ¹⁵ navodi vrednosti osmotskog koeficijenta za sistem $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ u opsegu molalnosti od 0.01 do 0.40 mol·kg⁻¹ na temperaturi 310 K na osnovu osmometrijskih merenja.

Holmes i saradnici ¹⁶ su odredili vrednosti osmotskog koeficijenta u rastvorima $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ i $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ na šest temperatura u opsegu od 383.15 do 523.15 K gde je kao referentni rastvor korišćen $\text{NaCl}(\text{aq})$.

Luff i Reed ¹⁷ odredjuju vrednosti toplotnog kapaciteta $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u intervalu temperature od 9 do 316 K i vrednost standardne molarne entropije za $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ koja iznosi $\Delta S_m^0 = 179.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ na temperaturi 298.15 K.

Kiselo bazne osobine $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ jona

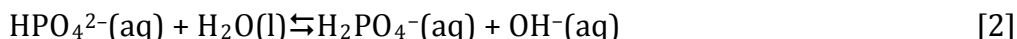
Ortofosforna kiselina H_3PO_4 se u rastvorima može javiti u četiri oblika: $\text{H}_3\text{PO}_4^0(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$, $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ u zavisnosti od koncentracije, *pH* vrednosti i temperature rastvora. U rastvorima se može javiti pirofosfatni jon $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{aq})$ kao polimer fosfatnog jona a postoji i oblik trifosfatnog jona $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}(\text{aq})$ i protonovani oblici viših polimera.

Tokom rastvaranja K_2HPO_4 u vodi formira se $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ jon, koji dalje može delimično da disosuje i nagradi $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ jon ili da hidrolizuje i formira $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$. Reakcija disocijacije $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ jona je:



U radovima ¹⁸⁻²⁰ navode se vrednosti standardne termodinamičke konstante disocijacije prethodne reakcije na temperaturi 298,15 K koje se kreću u intervalu od $K_{3a} = 4 \times 10^{-13}$ do $K_{3a} = 5 \times 10^{-13}$ što jasno ukazuje da se formiranje jona $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ tokom disocijacije u rastvoru $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ može zanemariti.

Jon $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ podleže reakciji hidrolize:



Podaci iz literature ^{18,20-22} za termodinamičku konstantu reakcije [2] ukazuju na vrednost $K_{2h} = 1.6 \times 10^{-7}$ na temperaturi 298,15 K. Udeo jona $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ prisutnih u rastvoru se može prikazati u obliku:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{m(\text{HPO}_4^{2-})} = \left(\frac{K_{2h}}{m(\text{OH}^-)} \right) \left(\frac{\gamma(\text{HPO}_4^{2-}) a_w}{\gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gamma(\text{OH}^-)} \right) = \left(\frac{1.6 \times 10^{-7}}{m(\text{OH}^-)} \right) \left(\frac{\gamma(\text{HPO}_4^{2-}) a_w}{\gamma(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \gamma(\text{OH}^-)} \right) \quad (1)$$

gde je:

- m - molalnost naznačenog jona,
- γ - koeficijent aktivnosti jona, i
- a_w - aktivnost vode.

Rastvor $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ pri niskim koncentracijama pokazuje pH neutralno ali kako koncentracija rastvora raste do granice zasićenja raste i $pH \approx 11$. Tumačenje vrednosti pH rastvora pomoću molalnosti OH^- jona je teško izvesti pri većim jonskim jačinama rastvora jer je nepouzdana procena odnosa koeficijenata aktivnosti jona iz relacije (1). Medjutim, očigledno je da deo $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ jona koji hidrolizuju čini približno nekoliko procenata u odnosu na koncentraciju fosfatne soli u čitavom opsegu molalnosti. Tako je moguće zanemariti uticaj hidrolize $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ jona pri analizi podataka za aktivnosti rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

1.1.2. Termodinamičke osobine rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$

Prva merenja u sistemu $\text{KCl}(\text{aq})$ su izveli Scatchard i Prentis ²³ kao deo istraživanja termodinamickih osobina mešanih rastvora elektrolita koji sadrže $\text{KCl}(\text{aq})$. U ovom radu su navedene eksperimentalne vrednosti provodljivosti jona u rastvoru $\text{KCl}(\text{aq})$ na temperaturi 283.15 K u opsegu koncentracije od $0.000476 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do $1.48296 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Schatchard, Hamer i Wood ²⁴ su u svom radu naveli

rezultate izopiestickih merenja u sistemima: NaCl(aq), KCl(aq), H₂SO₄(aq) na temperaturi 298.15 K. Ovi autori su modifikovali izopiesticku aparaturu koju su u eksperimentima koristili Robinson i Sinclair ²⁵ u cilju poboljšanja: toplotne provodljivosti između sudova u kojima se nalaze ispitivani rastvori, sprečavanju fluktuacija u temperaturi na kojoj se merenja izvode, ostvarivanju boljeg mešanja rastvora tokom uravnotežavanja preko parne faze i boljem sistemu zatvaranja posuda radi preciznijeg merenja mase rastvora. U rastvoru KCl(aq) merenja su izvedena u opsegu molalnosti od 0.10098 do 4.8029 mol·kg⁻¹. Humphries i saradnici ²⁶ su određivali termodinamičke osobine u sledećim sistemima KBr(aq), KCl(aq), Na₂SO₄(aq) na temperaturi 333.15 K. Koristili su modifikovanu izopiesticku aparaturu sa etilen-glikolom kao medijumom za kupatilo pri čemu je NaCl(aq) korišćen kao referentan rastvor. Molalnost ispitivanog KCl(aq) se kretala od 1.0294 do 6.3983 mol·kg⁻¹. Moore i saradnici ²⁷ su koristili izopiesticku aparaturu i aparaturu Humphries-a i saradnika ²⁶ za određivanje termodinamičkih osobina sistema: KCl(aq), LiCl(aq), BaCl₂(aq), i Na₂SO₄(aq) na temperaturi 353.15 K, u širokom opsegu molalnosti rastvora. Značajna promena u odnosu na postupak merenja Humphries-a i saradnika ²⁶ na $T = 333.15$ K je bila sušenje i predzagrevanje vazduha koji se pušta u eksikator nakon završenog merenja. Opseg molalnosti za rastvor KCl(aq) je iznosio od 0.7988 mol·kg⁻¹ do 6.656 mol·kg⁻¹.

Platford ²⁸ je koristio vodene rastvore sumporne kiseline i uree kao izopiesticke referentne rastvore za određivanje osmotskih koeficijenata u sistemima: NaCl(aq), KCl(aq), CaCl₂(aq), Na₂SO₄(aq), i MgSO₄(aq) na temperaturi nižoj od 298.15 K. Na ovaj način je bilo moguće porediti vrednosti osmotskih koeficijenta ispitivanih rastvora određenih u odnosu na dva referentna rastvora. U sistemu KCl(aq) su merenja urađena u opsegu molalnosti od 0.411 do 3.77 mol·kg⁻¹.

Holmes i saradnici ²⁹ su izveli izopiesticka merenja u sistemima: KCl(aq), NaCl(aq), MgCl₂(aq) i CaCl₂(aq) u opsegu temperature od 382.15 K do 474.15 K. Kao referentan rastvor je korišćen NaCl(aq) u opsegu molalnosti od 1 mol·kg⁻¹ do 6 mol·kg⁻¹. Podaci za osmotske koeficijente ispitivanih rastvora su fitovani Pitzer-ovom jednačinom a vrednost standardne devijacije se kretala u intervalu 0.0009 -

0.0029. Parametri Pitzer-ovog modela za ispitivane rastvore su korišćeni za proračun srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita u rastvoru. Ovako proračunate vrednosti koeficijenata aktivnosti elektrolita monotono opadaju sa povišenjem temperature i ne zavise od molalnosti rastvora pri višim temperaturama. U radovima ^{23,26,27,30} su određene termodinamičke osobine sistema KCl(aq) pri čemu su se vrednosti osmotskih koeficijenata slagale sa vrednostima određenim na temperaturama višim od 382.15 K iz rada Holmes-a i saradnika ¹⁶. Za izopiistička merenja na ovako visokim temperaturama Holmes i saradnici su koristili specijalno vazdušno kupatilo sa mogućnošću kontrolisanja temperature u intervalu ± 0.015 K, pri čemu se temperatura bakarnog bloka na kome su bile smeštene posude od titana sa rastvorima kretala u intervalu ± 0.002 K, tokom procesa uravnotežavanja. Holmes i saradnici ³¹ su uočili nekoliko trendova ponašanja osmotskih koeficijenata ispitivanih rastvora iz prethodnog rada¹⁶ u intervalu temperature od 382.15 K do 474.15 K. Osmotski koeficijenti za rastvor KCl(aq) imaju niže vrednosti na svim temperaturama i u čitavom opsegu molalnosti u odnosu na osmotske koeficijente NaCl(aq). Pri većim koncentracijama konkavnost krive za osmotski koeficijent naspram molalnosti rastvora je izraženija za KCl(aq) nego za NaCl(aq). Koeficijenti aktivnosti KCl(aq) opadaju naročito pri većim koncentracijama kako temperatura raste; minimum za zavisnost koeficijenata aktivnosti KCl(aq) od molalnosti rastvora je pomenen ka većim molalnostima pri višim temperaturama. Jedini izuzetak u odnosu na poslednje dve karakteristike su podaci za osmotske koeficijente KCl(aq) na 298.15 K. Holmes i saradnici ³¹ su odredili vrednosti osmotskih koeficijenata za rastvore LiCl(aq), KCl(aq), CsCl(aq) na temperaturama 498.15 K i 523.15 K korišćenjem NaCl(aq) kao referentnog rastvora. Ravnotežne molalnosti ispitivanih rastvora su se kretale do 8 mol·kg⁻¹. Obrada eksperimentalnih podataka je izvedena jednačinom Pitzera. Osmotski koeficijenti referentnog rastvora NaCl(aq) su proračunati primenom parametara i modela Pitzer-a iz rada Silvester-a i Pitzer-a ³².

Poređenjem rezultata za osmotske koeficijente KCl(aq) na temperaturama 498 K i 523 K sa prethodno publikovanim podacima ²⁹ Holmes i saradnici su zaključili da vrednosti opadaju sa povišenjem temperature. Nadalje osmotski koeficijent

KCl(aq), na svim temperaturama, posle izraženog minimuma u oblasti razblaženih rastvora, ne zavisi značajno od molalnosti rastvora pri višim temperaturama.

Najopsežniju studiju termodinamičkih osobina sistema KCl(aq) je izveo Archer ³³ koji je pored obrade podataka postavio i proširen oblik Pitzer-ovog modela za rastvor KCl(aq) koji se vrlo često koristi kao referentan rastvor u izopiesticnim merenjima. Na osnovu eksperimentalnih vrednosti koeficijenata aktivnosti rastvora, tačke mržnjenja rastvora, napona pare nad rastvorom, entalpije razblaženja i rastvorljivosti primenom jednačine proširenog Pitzer-ovog modela za obradu eksperimentalnih podataka, određeni su parametri Pitzer-ovog modela za sistem KCl(aq) i proračunate vrednosti termodinamičkih veličina a nakon toga poređene sa eksperimentalnim podacima.

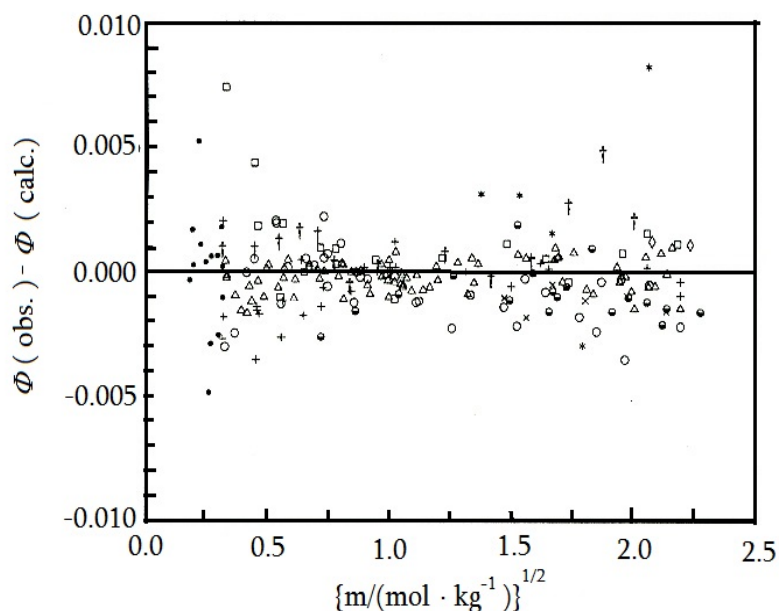
U Tabeli 1. su navedene korišćene eksperimentalne vrednosti termodinamičkih podataka od strane Archer-a.

Tabela 1. Literaturni podaci za termodinamičke osobine sistema KCl(aq), temperatura na kojoj su merenja izvedena, opseg molalnosti rastvora KCl(aq) n , broj eksperimentalnih podataka i δ_{fit} , prosečna odstupanja eksperimentalnih od proračunatih vrednosti termodinamičkih osobina primenom proširenog modela Pitzer-a.

Reference	Temperatura (K)	Molalnost (mol·kg ⁻¹)	n^a	tip	δ_{fit}
25	298.15	0.11-4.8	35	Φ	-0.0006
34	298.15	0.11-4.75	18	Φ	0.0012
35	298.15	0.11-4.8	79	Φ	-0.0002
36	298.15	4.3-4.9	2	Φ	0.0012
24	298.15	0.1-4.8	25	Φ	-0.0012
37	298.15	2.2-4.6	6	Φ	-0.0012
38	298.15	1.9-4.2	5	Φ	0.0026
39	298.15	0.03-0.10	14	Φ	0.0000
40	288.15	0.1-4.0	16	Φ	0.0010
41	318.15	0.52-5.2	18	Φ	-0.0009
28	273.15	0.4-3.8	10	Φ	0.0005
26	333.15	1.0-6.4	22	Φ	-0.0018
27	353.15	0.8-6.76	56	Φ	-0.0010
29	382.15	1.2-7.1	21	Φ	0.0029
29	413.15	1.2-6.65	20	Φ	0.0021
23	T_{fus}	0.0014-1.25	26	$\Delta_{fus}T$	0.0013
42	T_{fus}	0.006-2.23	17	$\Delta_{fus}T$	-0.0006
43	T_{fus}	0.1-1.82	26	$\Delta_{fus}T$	0.0005
44	T_{fus}	0.95-1.9	2	$\Delta_{fus}T$	-0.026
45	323.15;343.15	0.7-3.2	10	p_s-p_w	0.0003
46	293.15	0.3-4.0	16	p_s-p_w	-0.0066
47	298.15	0.12-3.0	7	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.0026
48	303.15	0.2-1.1	8	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.0001
49	293.15	0.14-2.2	4	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.018
50	285.38;290.93	0.007-0.34	4	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.007
51	285.65;298.15	0.0002-0.51	20	$\Delta_{dil}L_\phi$	-0.0042
52	298.15	0.57-4.82	1	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.007
52	298.15	4.07-4.82	3	$\Delta_{dil}L_\phi$	0.0012
53	280.65-448.8	m_s	10	m_s	-0.013
54	373.15-442.65	m_s	4	m_s	-0.014
55	298.57-366.55	m_s	11	m_s	0.029
56	383.15-434.15	m_s	4	m_s	0.089
57	298,3-358,4	m_s	16	m_s	0.016

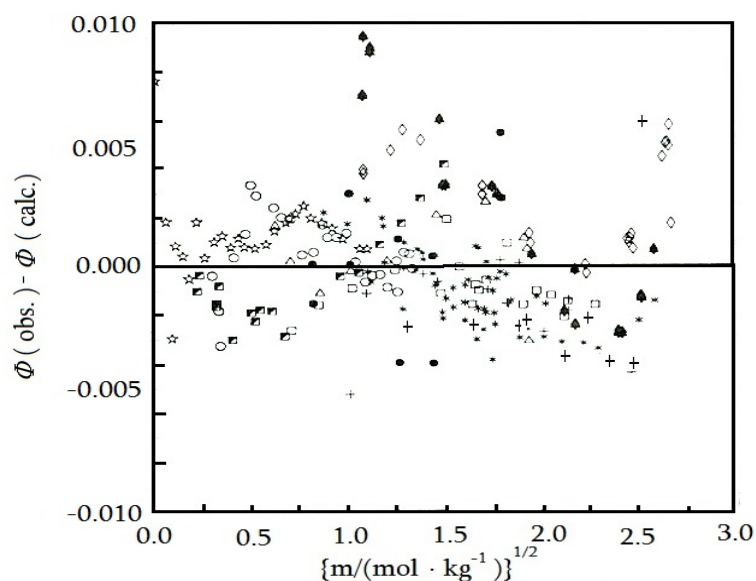
Na Slikama 1. - 4. su prikazane razlike izmedju eksperimentalnih i proračunatih vrednosti termodinamičkih veličina primenom proširenog modela Pitzer-a za sistem KCl(aq).

Na Slici 1. su date razlike eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskog koeficijenta dobijene proširenim modelom Pitzer-a u funkciji molalnosti rastvora KCl(aq) na temperaturama bliskim 300 K.



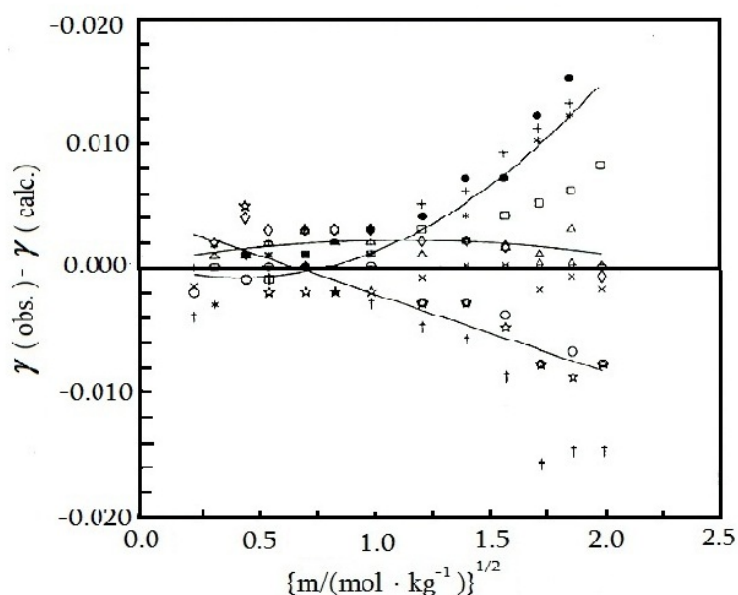
Slika 1. Razlike eksperimentalnih vrednosti osmotskih koeficijenta i proračunatih vrednosti proširenim modelom Pitzer-a u funkciji korena molalnosti rastvora KCl(aq) na temperaturama bliskim 300 K: + Scatchard i saradnici ²⁴, ○ Robinson i Sinclair ²⁵, Δ Archer ³³, □ Janis i Ferguson ³⁴, ◇ Rard i Miller ³⁶, × Kirginstev i Lukyanov ³⁷, * Shult's i saradnici ³⁸, ● Gordon ³⁹, + Childs i Platford ⁴⁰, ● Davis i saradnici ⁴¹.

Na Slici 2. su prikazane razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskog koeficijenta dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a u zavisnosti od molalnosti rastvora KCl(aq) na temperaturama iznad 300 K.



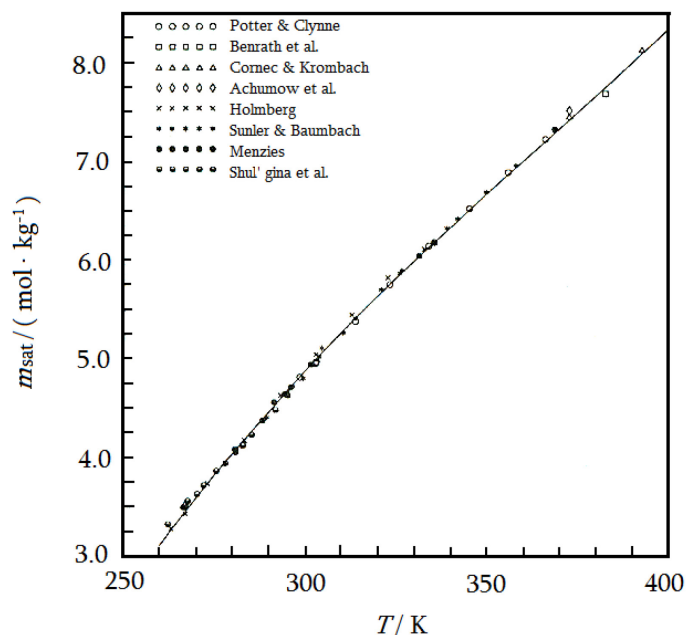
Slika 2. Razlike izmedju eksperimentalnih vrednosti osmotskih koeficijenata i proračunatih vrednosti proširenim modelom Pitzer-a u funkciji korena molalnosti rastvora na temperaturama višim od 300 K: Humpries i saradnici ²⁶, * Moore i saradnici ²⁷, Δ Platford ²⁸, \diamond Holmes i saradnici ²⁹ \square Davis i saradnici ⁴¹, \bullet Herrington i saradnici ⁴⁵, + na temperaturi 382 K, \blacktriangle Scatchard i Prentiss ²³ Holmes i saradnici ²⁹, na temperaturi 414 K,

Koeficijent aktivnosti KCl-a je određen primenom različitih elektrohemijskih ćelija sa kalijum–amalgamskom elektrodom ⁵⁸⁻⁶⁰. Rezultati određivanja srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti KCl-a u rastvoru KCl(aq) pokazuju dobro slaganje sa proračunatim vrednostima modelom Pitzer-a za oblast molalnosti rastvora do 1 mol·kg⁻¹. Pri većim koncentracijama rastvora se javljaju sistematska odstupanja proračunatih od eksperimentalnih vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti KCl-a. Najniža odstupanja se javljaju na temperaturama bliskim 300 K. Razlike eksperimentalnih i proračunatih vrednosti koeficijenata aktivnosti KCl-a iz radova Harned i Cook-a ⁵⁸, Smith-a ⁵⁹ i Caramazza ⁶⁰ su prikazane na Slici 3.



Slika 3. Razlike u vrednostima koeficijenta aktivnosti KCl u rastvoru KCl(aq) dobijenim elektrohemijским merenjima i proračunatim proširenim modelom Pitzer-a: * Harned i Cook⁵⁸ na temperaturi 273.15 K, □ Harned i Cook⁵⁸ na temperaturi 283.15 K, Δ Harned i Cook⁵⁸ na temperaturi 293.15 K, ◇ Harned i Cook⁵⁸ na temperaturi 298.15 K, Harned i Cook⁵⁸ na temperaturi 313.15 K, ● Smith⁵⁹ na temperaturi 273.15 K, + Caramazza⁶⁰ na temperaturi 273.15 K, × Caramazza⁶⁰ na temperature 298.15 K, ○ Caramazza⁶⁰ na temperaturi 308.15 K, † Caramazza⁶⁰ na temperaturi 323.15 K, Linija predstavlja vrednosti razlika između eksperimentalnih proračunatih vrednosti iz rada Harned i Cook⁵⁸ izmerenih na 273.15 K, 313.15 K.

U Tabeli 1. se mogu naći podaci o rastvorljivosti KCl u sistemu KCl(aq) na različitim temperaturama⁵³⁻⁵⁷. Podaci o rastvorljivosti iz literature zajedno sa proračunatim vrednostima rastvorljivosti KCl u KCl(aq) u intervalu temperature od 250 K do 400 K su prikazani na Slici 4.



Slika 4. Molalnost zasićenog rastvora KCl(aq) na različitim temperaturama dobijena merenjem rastvorljivosti i kriva proračunatih vrednosti modelom Pitzer-a: × Shearman i Menzies ⁵³, Δ Cornec i Krombach ⁵⁴, ○ Potter i Clynne ⁵⁵, □ Benrath i saradnici ⁵⁶, * Sunier i Baumbach ⁵⁷.

Sa Slike 4. se može uočiti da rastvorljivost KCl u rastvoru raste sa povišenjem temperature. Archer pretpostavlja da na temperaturi 262.55 K pri molalnosti rastvora $3,238 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ postoji nonvarijantna ravnoteža sledećih faza $\text{KCl(aq)} + \text{KCl(cr)} + \text{H}_2\text{O(cr)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ u odsustvu hidrata. Ova vrednost molalnosti se razlikuje od podataka iz Linke-a ⁶ gde je navedeno da na istoj temperaturi molalnost KCl iznosi $3.327 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Razlika u molalnosti rastvora u ravnoteži sa KCl(cr) i H₂O(cr) se može pripisati činjenici da su termodinamički podaci za rastvorljivost koje je Archer obradio novijeg datuma.

1.1.3. Termodinamičke osobine rastvora KBr(aq)

Merenjem napona pare u trokomponentnim sistemima: $\{y\text{NaCl} + (1-y)\text{KCl}\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaBr} + (1-y)\text{KBr}\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaCl} + (1-y)\text{NaBr}\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KBr}\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{NaBr}\}(\text{aq})$, i $\{y\text{NaCl} + (1-y)\text{KBr}\}(\text{aq})$ na temperaturi 298.15K Covington i

saradnici ⁶¹ su odredili osmotske koeficijente i izveli proveru pravila Young-a ⁶⁰. Young-ovo pravilo mešanja navodi da je zbir dopunskih Gibbsovih energija mešanja četiri rastvora sa zajedničkim jonom jednak zbiru dopunskih energija mešanja dva rastvora bez zajedničkog jona. Odstupanja od pravila se mogu objasniti mogućom asocijacijom jona. U radu Frolov-a i saradnika ⁶² određeni su osmotski koeficijenti izopiesticom metodom u trokomponentnim sistemima $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{LiCl}\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{CsCl}\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{MgCl}\}(\text{aq})$. Na osnovu obrade eksperimentalnih podataka, modelom Scatchard-a proračunate su vrednosti dopunske Gibbsove energije mešanja ΔG_M^E na temperaturi 298.15 K. Entalpija mešanja ΔH_M u ispitivanim sistemima pri istoj aktivnosti rastvarača je određena kalorimetrijskim merenjima primenom metode Karapet'yants i Vlasenko ⁶³. Ukoliko nema odstupanja rastvora od idealnosti toplota mešanja ΔH_M^i izopiesticih rastvora jednaka je nuli, dok je dopunska entalpija mešanja ΔH_M^E jednaka entalpiji mešanja binarnih rastvora ΔH_M sa istom aktivnosti rastvarača. Koeficijenti aktivnosti pojedinih komponenti u rastvoru su proračunati primenom Mikulin-ove jednacine ⁶⁴, osmotski koeficijenti jednačinom Frolov-a ⁶⁵ i Gavrilov-a ⁶⁶ a koeficijenti aktivnosti jona jednačinom Frolov-a ⁶⁷. Imajući u vidu da je u izopiesticnoj ravnoteži aktivnost rastvarača u ispitivanim rastvorima ista, na literaturne podatke i vrednosti osmotskih koeficijenata dobijenih tokom izopiesticnih merenja može se primeniti pravilo Zdanovskii-og ⁶⁸.

Pravilo Zdanovskii-og pretpostavlja da za trokomponentne rastvore u izopiesticnoj ravnoteži sa binarnim rastvorima kao konstituentima postoji linearna zavisnost molalnosti oba elektrolita pri konstantnoj aktivnosti rastvarača. Iz ovog uslova sledi da je dopunska Gibss-ova energija mešanja $\Delta G_M^E=0$. Vdovenko i Ryazanov ⁶⁹ smatraju da se Gibss-ova energija mešanja, ΔG_M , za mešane rastvora elektrolita pri konstantnoj aktivnosti rastvarača, za koje važi pravilo Zdanovskii-og, može odrediti pomoću entropije pojedinačnih komponenti i ukupne entalpije mešanog rastvora elektrolita određene sumiranjem entalpija binarnih rastvora sa istim naponom pare kao i mešani rastvor. Ovo važi samo u slučaju da je entalpija mešanja $\Delta H_M = 0$.

Robinson ⁷⁰ koristi izopiastičku metodu za određivanje osmotskih koeficijenata u rastvorima: LiBr(aq), KBr(aq), NaBr(aq), RbBr(aq) CsBr(aq) i NaI(aq), KI(aq), RbI(aq) i CsI(aq) na temperaturi 298,15 K. Tokom eksperimentalnih merenja se javljaju izvesne poteškoće vezane za pojavu korozije u srebrnim posudama koje su korišćene za izopiastička merenja. Obradom podataka određeni su koeficijenti aktivnosti navedenih rastvora u opsegu molalnosti od 0.1 do 4 mol·kg⁻¹. Robinson ⁷¹ takođe prikazuje rezultate izopiastičkih merenja u sledećim sistemima {yKCl(1-y)+NaCl}(aq), {yKCl+(1-y)NaBr}(aq) i {yKCl+(1-y)KBr}(aq) na temperaturi 298.15 K. Kao referentan rastvor koristi vodene rastvore kalijum i natrijum hlorida. Izopiastička merenja izvodi u različitim posudama a) srebrnim, b) pozlaćenim, c) posudama od nerđajućeg čelika i d) platinskim posudama. Za sistem {yKCl+(1-y)KBr}(aq) merenja izvodi u platinskim posudama, jer je izopiastički odnos molalnosti $m_{\text{KBr}}/m_{\text{KCl}}$ u srebrnim posudama bio veći od očekivanog u poredjenju sa prethodno publikovanim rezultatima, što se objašnjava pojavom korozije srebrnih posuda.

Harned i Douglas ⁷² izvode merenja elektromotorne sile(EMS) u ćeliji tipa



gde je X-halogeni element a M- alkalni metal na temperaturi 298.15 K. U radu su izvedena merenja u rastvorima koji sadrže kalijum i natrijum-hlorid i bromid kao i litijum-hlorid i bromid. Vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti KBr-a dobijene obradom eksperimentalnih podataka u radu Harned-a su poredjene sa proračunatim vrednostima primenom Debye- Hückel-ove jednačine pri čemu su slaganja bila izuzetno dobra sa odstupanjima ± 0.003 u opsegu molalnosti rastvora od 0.05 do 4 mol·kg⁻¹. Ovakav tip ćelije sa rastvorom kalijum bromida je prethodno korišćen u radu Pearce i Hart-a⁷³ gde vrednosti elektromotorne sile iznose:

(-0.0324, 0.0746, 0.1068, 0,1266 i 0,1410) mV za koncentracije rastvora KBr(aq) (0.05, 0.5, 1.0, 1.5 i 2) mol·kg⁻¹. Harned i Douglas ⁷² navode sledeće vrednosti elektromotorne sile (0.0773, 0.1123, 0.1345, 0.1508, 0.1659, i 0.1779) mV za koncentracije rastvora (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 i 3) mol·kg⁻¹.

U radu Mac William i Gordon-a ⁷⁴ su za rastvor KBr(aq) na temperaturi 298,15 K prikazani rezultati merenja elektromotorne sile u ćeliji sa srebro-srebro hloridnim elektrodama tipa:



Na osnovu obrade podataka za elektromotornu silu dobijene su vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti KBr i primenom relacije Gibbs-Dühem-a proračunate vrednosti osmotskog koeficijenta u rastvoru KBr(aq) koje su poredjene sa podacima iz literature ⁷¹.

1.1.4. Termodinamičke osobine rastvora KNO₃ (aq)

Prva opsežna studija rastvora nitrata potiče od strane Robinson-a ⁷⁰ koji određuje osmotske koeficijente u rastvorima LiNO₃(aq), NaNO₃(aq), i KNO₃(aq) na temperaturi 298.15 K u opsegu molalnosti rastvora od 0,1 do 1 mol·kg⁻¹. Poređenjem dobijenih eksperimentalnih rezultata za rastvor KNO₃(aq) sa podacima iz literature, Sinclair-a i saradnika ⁷⁵ i Scatchard-a i Prentiss-a ¹² moglo se zaključiti da se u oblasti razblaženih rastvora pri molalnosti 0,1 mol·kg⁻¹ javljaju veća odstupanja koeficijenata dok se rezultati slažu u oblasti većih koncentracija. Bezboruah i saradnici ⁷⁶ mere napon pare nad rastvorima i određuju osmotske koeficijente u sledećim sistemima: {yNaCl+(1-y)NaNO₃}(aq), {yNaCl+(1-y)KNO₃}(aq), {yKCl+(1-y)NaNO₃}(aq), {yNaNO₃+(1-y)KNO₃}(aq). Dopunska Gibbs-ova energija za šest binarnih smeša koje sadrže jone Na⁺, K⁺, Cl⁻ i NO₃⁻ je određena na temperaturi 298.15 K koristeći pravilo Young-a. Primenom pravila u sistemu sa nitratnim jonom Na⁺, K⁺, Cl⁻ i NO₃⁻ određene su vrednosti entalpija mešanja četiri rastvora sa zajedničkim jonom $\sum \square \Delta H = -18.7 \text{ cal} \cdot \text{kg}^{-1}$ i dva rastvora bez zajedničkog jona $\sum \times \Delta H = -21.0 \text{ cal} \cdot \text{kg}^{-1}$, za molalnost rastvora 1 mol·kg⁻¹. Na osnovu dobijenih vrednosti entalpija mešanja autori zaključuju da se Young-ovo pravilo ne može primeniti u sistemima sa nitratnim jonom jer dolazi do interakcija jona te pravilo ima izvesna ograničenja zbog veličine nitatnog jona. Bezboruah i saradnici ⁷⁶ navode eksperimentalne vrednosti osmotskih koeficijenata za sisteme

$\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{KCl}\}(\text{aq})$, $\text{NaNO}_3(\text{aq})$, $\text{KNO}_3(\text{aq})$, $\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{NaNO}_3\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{KNO}_3\}$. Eksperimentalni podaci su obrađeni primenom modela Scatchard-a za sisteme tipa 1:1 pri čemu je vrednost standardne devijacije za sistem $\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{NaNO}_3\}(\text{aq})$ iznosila $s = 0.0014$ a za sistem $\{y\text{NaNO}_3+(1-y)\text{KNO}_3\}(\text{aq})$ $s = 0.0015$. Podaci su poređeni sa prethodno publikovanim vrednostima eksperimentalnih merenja za ispitivane sisteme ^{77,78}. Zaključili su da se eksperimentalne vrednosti osmotskih koeficijenata za $\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{NaNO}_3\}(\text{aq})$ i $\{y\text{NaNO}_3+(1-y)\text{KNO}_3\}(\text{aq})$ slažu sa eksperimentalnim vrednostima osmotskih koeficijenata iz radova Kirginsteve i Efanov-a ⁷⁷, i Kirginsteve i Luk'yanov-e ⁷⁸. Na osnovu obrade podataka proračunate su vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita i poredjene sa vrednostima iz rada Lanier-a i saradnika ⁷⁹ koji mere elektromotornu silu u ćeliji sa srebro-srebro-hloridnim elektrodama i određuju vrednosti koeficijenta aktivnosti elektrolita u sistemu $\{y\text{NaCl}+(1-y)\text{NaNO}_3\}(\text{aq})$. Uočeno je dobro slaganje vrednosti koeficijenata aktivnosti u opsegu molalnosti rastvora od 1 do 3 mol·kg⁻¹ pri čemu su vrednosti koeficijenata aktivnosti iz rada Bezboruah-a i saradnika ⁷⁶ u proseku niže za 0.004 u odnosu na vrednosti iz rada Lanier-a i saradnika ⁷⁹ dok su u oblasti molalnosti rastvora većoj od 6 mola·kg⁻¹ niže za približno 0.011.

Zeng i saradnici ⁸⁰ određuju aktivnost vode u sistemu $\{y\text{LiNO}_3+(1-y)\text{KNO}_3\}(\text{aq})$ primenom izopiesticke metode na temperaturama 273.15 K i 298.15 K. Kao referentne rastvove koriste $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ i $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. Poređenjem eksperimentalnih vrednosti koeficijenata aktivnosti vode za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K sa podacima iz literature ²² dobijena su izuzetno dobra slaganja sa prosečnim odstupanjem ± 0.0003 . Pored toga, određena je aktivnosti vode u zasićenom rastvoru $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K koja iznosi $a_w = 0.9266$ kao i molalnost zasićenog rastvora $m=3.7804$ mol·kg⁻¹. Za obradu eksperimentalnih rezultata i predviđanje termodinamičkih osobina trokomponentnih sistema korišćen je Pitzer-Simonson-Clegg-ov model. U prvoj aproksimaciji, predviđanje termodinamičkih osobina trokomponentnog sistema je izvedeno na osnovu parametara modela binarnih rastvora $\text{KNO}_3(\text{aq})$ i $\text{LiNO}_3(\text{aq})$ kada su odstupanja predviđenih od eksperimentalnih vrednosti bila reda veličine

10⁻². Uvođenjem u proračun i parametara mešanja za ispitivani sistem slaganja eksperimentalnih i proračunatih vrednosti su bila znatno bolja, reda veličine 10⁻³.

1.2. *Struktura rastvora koji sadrže jone:*

$K^+(aq)$, $HPO_4^{2-}(aq)$, $Br^-(aq)$, $Cl^-(aq)$ i $NO_3^-(aq)$

Joni pokazuju različit uticaj na strukturu rastvora. Pojedini joni slabe a drugi jačaju strukturu rastvora odnosno rastvarača u svom okruženju, u zavisnosti od njihove prirode i veličine. Može se pretpostaviti da joni koji jačaju strukturu vodenih rastvora zapravo jačaju tetraedarsku mrežu molekula vode dok oni koji slabe, imaju suprotan efekat tj. uzrokuju pojavu parcijalno ili potpuno uništene tetraedarske strukture rastvarača ⁸¹. Smatra se da halogeni joni prečnika većeg od prečnika $Cl^-(aq)$ (u Hofmeister-ovoj seriji) tj. $Br^-(aq)$ i $I^-(aq)$ predstavljaju jone koji slabe strukturu, dok joni manjeg prečnika poput $F^-(aq)$ jačaju strukturu rastvora. Međutim, manji joni sa većom gustinom lokalnog naelektrisanja bi trebalo da lakše „privuku” molekule vode, u odnosu na veće jone, i na taj način destabilizuju strukturu vode u svom okruženju. Prema Hribar-u i saradnicima ⁸² joni manjeg prečnika sa velikom gustinom naelektrisanja mogu uzrokovati pregrupisanje bliskih molekula vode (usled elektrostatičkog privlačenja) i na taj način dovesti do raskidanja vodoničnih veza.

Neki autori, poput Omta i saradnika ^{83,84} navode da se promene u viskoznosti rastvora zbog prisustva jona malog prečnika velikog naelektrisanja javljaju usled toga što jon zadržava hidratacionu ljusku prilikom kretanja kroz rastvor i na taj način predstavlja sporu difundujuću vrstu. Mobilnost jona raste sa veličinom jona ali postoje i slučajevi kao što su joni $Cs^+(aq)$ i $I^-(aq)$ čija je pokretljivost jona mala, što navodi na zaključak da je vreme za koje molekuli vode ostaju u kontaktu sa jonom značajan faktor pri određivanju mobilnosti jona.

Zavisnost viskoznosti rastvora, η , od koncentracije elektrolita se može empirijski opisati Jones–Dole–ovom jednačinom ^{85,30}:

$$\eta = \eta_0(1 + B_M C_M + B_X C_X) \quad (2)$$

gde je:

η_0 – viskoznost čiste vode,

B_M i B_X – koeficijenti viskoznosti katjona M i anjona X,

C_M i C_X – koncentracije jona M i X u rastvoru.

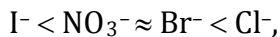
Koeficijenti B_M i B_X predstavljaju meru efekata koje joni M(aq) i X(aq) imaju na lokalnu strukturu vode. Četiri klase jona se mogu razlikovati prema tome da li je lokalna struktura vode, njihovim prisustvom, ojačana ili oslabljena, pri čemu su u Tabeli 2. prikazani joni I i III klase, koji ojačavaju ili slabe strukturu rastvarača, redom.

Tabela 2. Koeficijenti viskoznosti različitih jona, B , u $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ na 25°C iz rada Hills-a i saradnika⁸⁶ (R_{eff} –efektivni radijus jona)

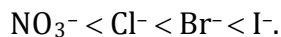
$Z/R_{\text{eff}} > 0.74 \text{ A}^{-1}$		$Z/R_{\text{eff}} \approx 0.31-0.75 \text{ A}^{-1}$	
Klasa jona I →	Joni koji stabilizuju strukturu	Klasa jona III →	Joni koji destabilizuju strukturu
Na^+	0.086	NH_4^+	-0.007
Li^+	0.149	K^+	-0.007
Be^{2+}	0.392	Rb^+	-0.030
Mg^{2+}	0.385	Cs^+	-0.045
Ca^{2+}	(0.285)	NO_3^-	-0.046
Sr^{2+}	(0.265)	Cl^-	-0.007
La^{2+}	(0.588)	Br^-	-0.042
Ce^{2+}	0.576	I^-	-0.068
F^-	0.096	ClO_3^-	-0.024

U Tabeli 2. su prikazane vrednosti B koeficijenta za jone koji imaju različit odnos naelektrisanja $|Z|$ prema efektivnom jonskom radijusu R_{eff} . Klasa jona I sa pozitivnim vrednostima B koeficijenta predstavlja jone koji stabilizuju strukturu

rastvora dok klasa jona III sa negativnim vrednostima, one koji destabilizuju strukturu. Medju jonima klase III specifični su anjoni sa koeficijentom B čija vrednosti raste sledećim redom:

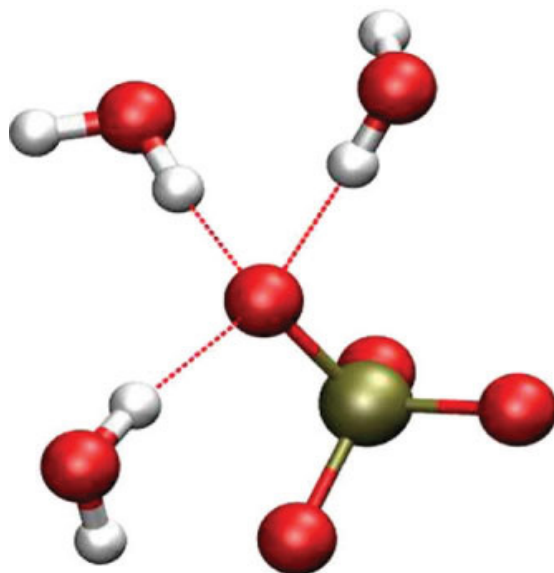


dok lakoća formiranja jonskih parova za ove jone raste na način:



1.2.1 Struktura rastvora sa fosfatnim jonima

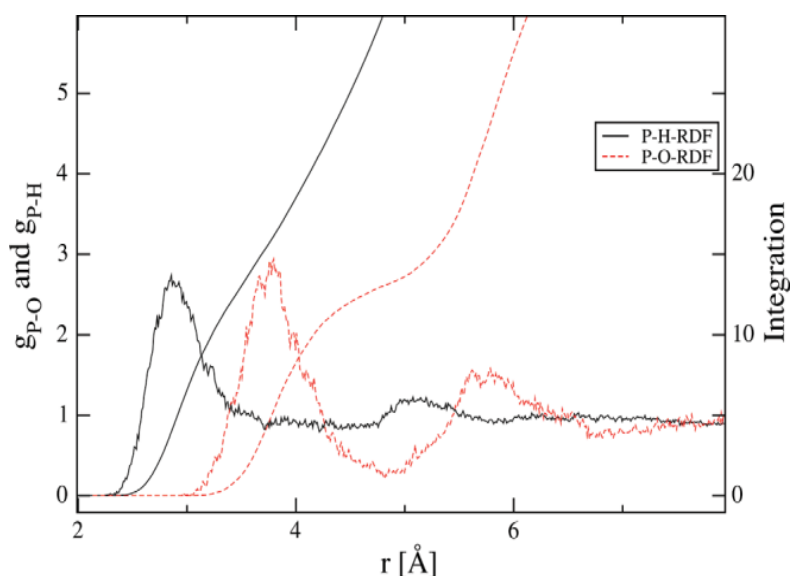
Uprkos značaju fosfata, izvedeno je samo nekoliko istraživanja strukture i dinamike fosfatnih jona u rastvoru. Neki od eksperimentalnih rezultata se odnose na istraživanje hidratacije fosfatnih jona korišćenjem različitih tehnika radi ispitivanja jona i njegovog okruženja^{87,88} kao što su: Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Infracrvena spektroskopija (IR) i Ramanova spektroskopija.



Slika 5. Hidratacija kiseonika iz fosfata u rastvoru: crvene kuglice – kiseonik, žuta kuglica – fosfor, bele kuglice – vodonik (Pye i saradnici⁸⁸)

Izvesna teorijska predviđanja o uticaju jona na strukturu rastvora zasnivaju se na kvantno–mehaničkom modelu za sisteme koji sadrže $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ i $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ jone.

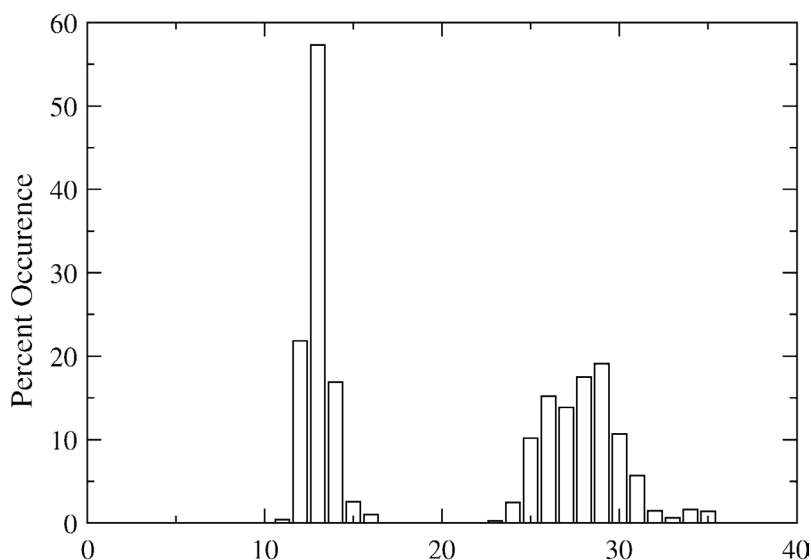
Tetraedarska struktura fosfatnog jona (Slika 5.) ima prosečno rastojanje, $\text{P}=\text{O}$ $1,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ dok je rastojanje između susednih kiseonika u fosfatnom jonu $2,57 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Funkcija radijalne raspodele za fosfat - kiseonik iz vode, prikazana na Slici 6. isprekidanom linijom, prikazuje jasno definisanu prvu hidratacionu ljusku u okruženju fosfatnog jona. Integracijom pika funkcije radijalne raspodele dobijeno je da prva hidrataciona ljuska ima 13 molekula vode na prosečnom rastojanju $3,9 \text{ \AA}$ od fosfatnog jona. Funkcija radijalne raspodele za fosfat - vodonik iz vode, prikazana na Slici 6. punom linijom, pokazuje da je svaki kiseonik iz fosfata u proseku koordiniran sa tri molekula vode, pri čemu je prosečno rastojanje između fosfora i vodonika iz molekula vode $\text{P}-\text{H}$ približno $2,7 \text{ \AA}$. Rezultati neutronske difrakcije⁸⁹ se odlično slažu sa prethodnim pretpostavkama. Potrebno je naglasiti da su molekuli vode u prvoj hidratacionoj ljusci različito koordinirani sa fosfatnim jonom tj. pojedini molekuli vode su za fosfor vezani na način $\text{P}=\text{O}-\text{H}-\text{O}$ dok su drugi, intersticijski locirani molekuli rastvarača. Uloga ovih molekula je da predstavljaju most između kiseonika iz dva fosfatna jona što rezultuje u slabljenju veza jona sa vodoncima iz molekula vode.



Slika 6. Funkcija radijalne raspodele $g_{\text{P-O}}$ i $g_{\text{P-H}}$ (Pribil i saradnici⁹⁰)

Neki od molekula vode druge hidratacione ljuske su vodoničnim vezama vezani za kiseonične atome molekula vode prve hidratacione ljuske i locirani su na relativno kratkom rastojanju od fosfora. Zbog geometrije fosfatnog jona, prva hidrataciona ljuska nije sferična tako da u tetraedarskoj koordinaciji fosfatnog jona ima dovoljno mesta za dodatne molekule vode.

Zbog intenzivne razmene molekula između prve i druge hidratacione ljuske, najmanje jedan udaljeni ligand je uvek prisutan u oblasti prve hidratacione ljuske što vodi ka ukupnom koordinacionom broju 13 za fosfatni jon. Raspodela koordinacionog broja (RKB) prve hidratacione ljuske (rastojanje kiseoničnog atoma molekula vode u odnosu na fosfor iznosi približno 3,0 i 4,8 Å) i druge hidratacione ljuske (rastojanje kiseoničnog atoma molekula vode u odnosu na fosfor se kreće između 4,8 – 6,8 Å) je prikazana na Slici 7.



Slika 7.. Koordinacioni broj prve i druge hidratacione ljuske u okruženju fosfatnog jona u vodenom rastvoru (Pribl i saradnici⁹⁰)

Kako funkcija radijalne raspodele gustine ne dostiže nulu pri minimumu, može se pretpostaviti da se proces razmene liganada između prve i druge hidratacione ljuske sa molekulima vode iz zapremine rastvora odvija vrlo često. Odnos između pokušaja da se izmena liganada odigra i uspešnih izmena za fosfatni

jon iznosi 3. Negativno naelektrisanje fosfatnog jona ima značajan uticaj na jačinu vodoničnih veza sa vodom. Vrednost odnosa 3 ukazuje na činjenicu da fosfatni jon stabilizuje strukturu rastvora.

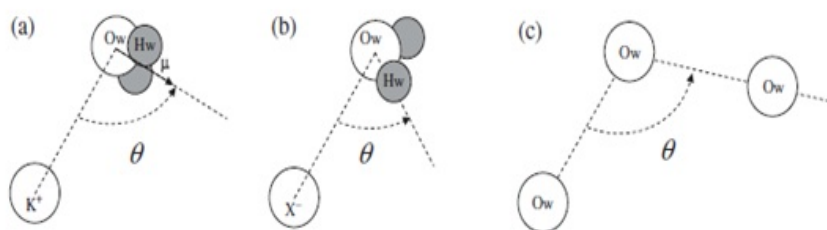
1.2.2 Struktura rastvora sa nitratnim jonima

Infracrvena i Ramanova spektroskopija rastvora elektrolita mogu pružiti informacije o interakcijama tipa rastvarač-rastvorak na molekulskom nivou, korišćenjem aktivnih jonskih vrsta u vodenim rastvorima kao proba za ispitivanje lokalnog okruženja. Najopsežnija merenja su izvedena na promenama u parametrima spektara za nitratni jon u funkciji koncentracije katjona i anjona ⁸⁶. Na osnovu ovih istraživanja može se pretpostaviti da su joni u rastvorima koji sadrže $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ u koncentraciji nižoj od $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, u potpunosti solvatizovani i difunduju kroz rastvor određenim brzinama, dok su vremena relaksacije nezavisna od tipa katjona. Za oblast koncentracija rastvora $1,5\text{--}7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ interakcije hidratiranih jonskih parova postaju značajne i vremena relaksacije zavise od vrste katjona i anjona. U veoma koncentrovanim rastvorima ($c > 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) postoje dokazi o doprinosima interakcija jonskih parova. U prvoj hidratacionoj ljusci nitratnog jona molekuli vode su pod izvesnim uglom vezani vodoničnim vezama za kiseonični atom u $\text{NO}_3^-(\text{aq})$. Rezultati istraživanja molekularne dinamike Ebner-a i saradnika ⁹¹ pokazuju da, iako postoji samo nekoliko linearnih vodoničnih veza, većina O-H veza iz vode interaguje sa kiseonikom iz nitrata. Autori smatraju da će molekuli vode biti u koordinaciji sa kiseonikom iz nitratnog jona pre nego sa azotom. Utvrđeno je da su u rastvoru izraženije interakcije tipa voda – voda nego interakcije tipa voda – nitratni jon.

1.2.3. Struktura rastvora sa halogenim jonima

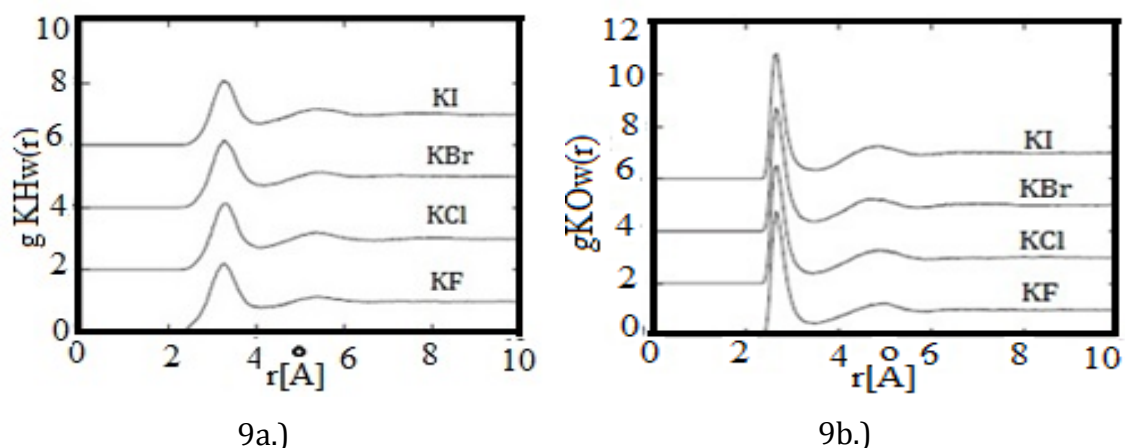
U radu Soper-a i Weekström-a ⁹² je korišćena neutronska difrakcija radi ispitivanja koordinacije jona u rastvorima KF(aq), KCl(aq), KBr(aq) i KI(aq) i rezultati su prikazani u funkciji koncentracije rastvora i veličine anjona. Utvrđeno je da struktura vode u rastvoru nije značajno narušena izvan hidratacionih ljuski jona pri nižim koncentracijama. Kada se radi o anjonima manjeg prečnika, pri visokim koncentracijama rastvora, struktura rastvarača je blago narušena kao pri uslovima dejstva povišenog pritiska na strukturu vode.

Ilustracije radi, na Slici 8. su prikazani uglovi između: a) katjona i molekula vode (vektor dipolnog momenta naznačen μ); b) anjona i vektora OH iz najbližeg molekula vode i c) tri susedna molekula vode.



Slika 8. Uglovi između: a) katjona i molekula vode (vektor dipolnog momenta naznačen μ); b) anjona i vektora OH iz najbližeg molekula vode; c) tri susedna molekula vode (Soper i saradnici ⁹²).

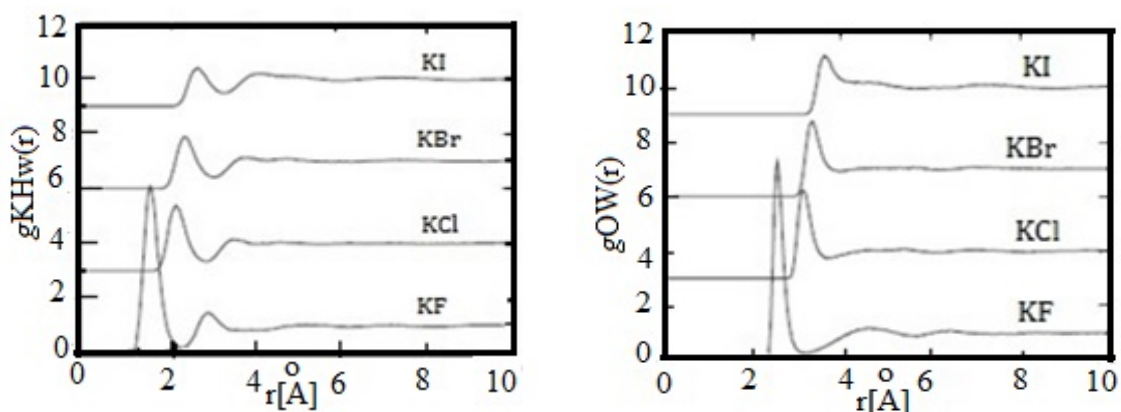
Na Slici 9. je prikazana funkcija radijalne raspodele za kalijum jon – vodonik iz vode $g(K-H_w)$ (Slika 9a.) i kalijum jon-kiseonik iz vode $g(K-O_w)$ (Slika 9b.) pri molском odnosu 2.4:100. Ista funkcija pri drugim koncentracijama izgleda vrlo slično.



Slika 9. Funkcija radijalne raspodele za kalijum jon-vodonik iz vode $g(K-H_w)$ Slika 9a.) i kalijum jon-kiseonik iz vode $g(K-O_w)$ Slika 9b.) pri molaskom odnosu 2,4:100 za rastvore KF(aq), KCl(aq), KBr(aq) i KI(aq) Soper i saradnici⁹²

Sa slike se vidi da postoji jaka lokalna korelacija oko kalijum jona sa izraženom hidratacionom ljuskom na rastojanju oko 2,7 Å. Druga hidrataciona ljuska je vidljiva sa pikom na oko 4,7 Å koji postaje izražen sa povećanjem veličine anjona.

Slika 10. prikazuje funkciju radijalne raspodele halogeni jon - vodonik iz vode $g(X-H_w)$ (gornja slika) i halogeni jon-kiseonik iz vode $g(X-O_w)$ (donja slika) pri molaskom odnosu 2.4:100 za rastvore KF(aq), KCl(aq), KBr(aq) i KI(aq).



Slika 10. Funkcija radijalne raspodele halogeni jon - vodonik iz vode $g(X-H_w)$ (slika levo) i halogeni jon - kiseonik iz vode $g(X-O_w)$ (slika desno) pri molaskom odnosu 2.4:100 za rastvore KF(aq), KCl(aq), KBr(aq) i KI(aq) Soper i Weckstroem⁹²

Na Slici 10. se može videti da se prva hidrataciona ljuska u rastvorima KBr(aq), KCl(aq) i KI(aq) oko halogenog jona javlja na rastojanju oko 2,7 Å a za rastvor KF(aq) na nešto kraćem rastojanju. Druga hidrataciona ljuska se javlja usled vodonične veze između prve i druge ljuske i rastojanje ove ljuske od jona raste sa povećanjem jonskog radijusa.

Razmatranjem vrednosti koordinacionog broja prve hidratacione ljuske pri različitim koncentracijama za rastvore KF(aq), KCl(aq), KBr(aq) i KI(aq) može se zaključiti sledeće: za K⁺ jon, koordinacioni broj se kreće oko 6 (molekula vode) i vrlo malo se menja sa koncentracijom rastvora; anjonski hidratacioni broj se kreće u intervalu od 5.5–6 (molekula vode) i slabo zavisi od koncentracije.

Način na koji su joni međusobno korelisani u rastvoru je u radu Soper-a i Weekström-a⁹² razmatran na osnovu kompjuterske simulacije sa pretpostavkom da se radi o vrlo koncentrovanim rastvorima. Broj kontakata katjona i anjona značajno raste sa koncentracijom elektrolita a potom stagnira u opsegu vrednosti od 0.6 do 0.9 za molske odnose veće od 2.4:100. Pretpostavlja se da K⁺ jon ima hidratacionu ljusku na manjem rastojanju u odnosu na anjon, u rastvorima KBr(aq), KCl(aq) i KI(aq), dok anjon može da ima u prvoj hidratacionoj ljusci i jon suprotnog naelektrisanja. Što je manji katjon, manja je mogućnost anjona da prodre u prvu hidratacionu ljusku katjona.

Kada je u pitanju struktura vode u rastvorima KBr(aq), KCl(aq), KI(aq) i KF(aq) može se pretpostaviti da struktura rastvarača nije značajno izmenjena prisustvom jona u poređenju sa ostatkom zapremine rastvora. Ne može se napraviti razlika između molekula vode koji su u prvoj hidratacionoj ljusci i molekula vode van nje. Stoga, uočeni efekti porasta koncentracije mogu biti jednostavno posledica promene sastava rastvora.

2. MODELI ZA KOEFICIJENTE AKTIVNOSTI U RASTVORIMA ELEKTROLITA

2.1. Modeli za koeficijente aktivnosti u čistim rastvorima elektrolita

2.1.1. Model Debye-Hückel-a

Još 1923. godine Debye i Hückel ⁹³ su postavili jednačinu za koeficijent aktivnosti elektrolita i granični zakon za vrlo razblažene rastvore, u funkciji elektrostatičkih interakcija između jona velikog radijusa dejstva, pri čemu su molekuli rastvarača tretirani kao kontinualni dielektrični medijum, koji popunjava prostor između jona. Ova jednoparametarska jednačina predstavlja osnov za sve kasnije termodinamičke modele rastvora elektrolita, tako da i savremene teorije i jednačine sadrže Debye-Hückel-ov član koji uzima u obzir interakcije dugog dometa u oblasti niskih molalnosti.

Debye-Hückel-ova jednačina za koeficijent aktivnosti elektrolita MX, gde se indeks M odnosi na katjon a indeks X na anjon, glasi:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} z_M |z_X| \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{1 + A \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}} \quad (3)$$

pri čemu za beskonačno razblažen rastvor važi Debye-Hückel-ov granični zakon(DHGZ):

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} z_M |z_X| \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

$$A_{\gamma} = \left(\frac{2\rho_1 N_A \pi}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2}, \quad (5)$$

$$I = \frac{1}{2} (v_M z_M^2 + v_X z_X^2) m \quad (6)$$

gde je:

γ_{\pm} - srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita,

A_γ - Debye-Hückel-ov granični koeficijent za praktični srednji jonski koeficijent aktivnosti, funkcija je temperature, pritiska i prirode rastvarača,

z_M i z_X - naelektrisanje katjona i anjona, redom,

I - jonska jačina rastvora, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

m - molalnost rastvora, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

m^0 - standardna molalnost, $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

A - parametar koji zavisi od najkraćeg rastojanja između jona,

ρ_1 - gustina rastvarača,

N_A - Avogadrov broj,

e - elementarno naelektrisanje u elektronskim jedinicama,

ε - dielektrična konstanta rastvarača,

k - Boltzmann-ova konstanta,

T - temperatura.

Pomoću Gibbs-Dühem-ove jednačine, primenjene na $T, p = \text{const.}$, koja daje vezu između osmotskog koeficijenta i koeficijenta aktivnosti, može se doći do jednačine za osmotski koeficijent, ϕ , korišćenjem Debye-Hückel-ovog graničnog zakona:

$$\phi - 1 = -\frac{A_\gamma z_M |z_X|}{A^3 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \left\{ 1 + A \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} - 2 \ln \left[1 + A \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} \right] - \left[1 + A \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} \right]^{-1} \right\} \quad (7)$$

2.1.2. Pitzer-ov model

Standardni oblik Pitzer-ovog modela ^{94,95} za rastvore elektrolita se intenzivno koristi pri obradi termodinamičkih podataka za veliki broj sistema. Postoji nekoliko načina da se ovaj model proširi naročito u slučajevima kada se radi o vrlo rastvorljivim elektrolitima. Ovakva proširenja se mogu izvesti jednostavnim dodavanjem empirijskih članova u funkciji molalnosti rastvora ⁹⁶, proširenjem članovima u slučaju delimično asociiranih elektrolita ⁹⁷, ili pak uvođenjem zavisnosti virijalnih članova u funkciji od jonske jačine rastvora ⁹⁸⁻¹⁰².

Poslednji naveden slučaj proširenja, koji su uveli Archer i Rard ¹⁰³ je korišćen i pri obradi eksperimentalnih podataka za čiste rastvore elektrolita u ovom radu. Originalan Pitzer-ov model ⁹⁴ za dopunsku Gibss-ovu energiju rastvora elektrolita, ΔG^E , koji sadrži n_1 kilograma rastvarača i n_i, n_j, \dots molova rastvorka i, j, \dots , proširen dodatnim članovima je:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = n_1 f(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right) \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right)^2 \sum_{ijk} \mu_{ijk}(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right)^3 \sum_{ijkl} o_{ijkl}, \quad (8)$$

pri čemu je:

R - gasna konstanta, $8,3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$f(I)$ - funkcija jonske jačine, temperature i osobina rastvarača i izražava uticaj elektrostatičkih sila dugog dometa (Debye-Hückel-ov član),

$\lambda_{ij}(I)$ - funkcija jonske jačine, koja izražava uticaj sila kratkog dometa između parova jona,

$\mu_{ijk}(I)$ - funkcija jonske jačine, koja izražava uticaj sila kratkog dometa između tripleta jona,

o_{ijkl} - dodati članovi koji izražavaju uticaj interakcija između četiri jona u vrlo koncentrovanim rastvorima.

Proširen oblik Pitzer-ovog modela je nastao iz potrebe boljeg fitovanja eksperimentalnih podataka u širokoj oblasti koncentracije rastvora pri čemu je, kao što je to slučaj kod parametara koji odgovaraju interakcijama između parova jona (sadržanim u drugom virijalnom članu), uzeta u obzir zavisnost od jonske jačine rastvora i parametara koji odgovaraju interakcijama tripleta jona (sadržanim u trećem virijalnom članu). Dodati članovi koji odgovaraju interakcijama četiri jona uvedeni su sa ciljem da se što preciznije fituju podaci u oblasti koncentracije elektrolita koja je vrlo bliska zasićenju.

Primena prethodne jednačine na čist rastvor elektrolita, u slučaju kada su članovi $\sum_{ijkl} o_{ijkl} = 0$, daje klasičan oblik Pitzer-ove jednačine za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora elektrolita MX(aq), pri čemu se M odnosi na katjon a X na anjon:

$$\frac{\Delta G^E}{n_1 RT} = -A^\phi \left[\frac{4 \left(\frac{I}{m^0} \right)}{b} \right] \ln \left[1 + b \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] + \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 (2\nu_M \nu_X) B_{MX} + \left(\frac{m}{m^0} \right)^3 \left[\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX} \quad (9)$$

pri čemu je:

A^ϕ - Debye-Hückel-ov granični koeficijent za osmotski koeficijent koji iznosi 0,392⁹⁵ na $T = 298,15$ K i $p = 101,325$ kPa,

ν_M i ν_X - broj katjona i anjona, redom koji se formira pri potpunoj

disocijaciji jednog molekula elektrolita MX odnosno $\nu = \nu_M + \nu_X$, pri

čemu mora biti ispunjen uslov za elektroneutralnost takav da je

$$\nu_M z_M = \nu_X |z_X|,$$

b - parametar koji je za veliki broj različitih elektrolita odabran i iznosi 1,2,

B_{MX}, C_{MX} - parametri koji odgovaraju drugom i trećem virijalnom članu.

Parametri B_{MX} i C_{MX} se mogu prikazati relacijama:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + 2\beta_{MX}^{(1)} \frac{1 - \left[1 + \alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \exp \left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right]}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)} + 2\beta_{MX}^{(2)} \frac{1 - \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \exp \left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right]}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)}, \quad (10)$$

$$C_{MX} = \frac{1}{2} C_{MX}^\phi. \quad (11)$$

Konstante α_1 i α_2 iz jednačine (10) su povezane sa parametrima $\beta_{MX}^{(1)}$ i $\beta_{MX}^{(2)}$ koji odgovaraju interakcijama između parova jona. Parametar $\beta_{MX}^{(2)}$ je odgovoran za

karakteristično ponašanje elektrolita tipa 2:2 u oblasti molalnosti ispod 0,1 mol·kg⁻¹, kada dolazi do odstupanja od DHGZ.

Parametar $\beta_{MX}^{(0)}$ nastoji da opiše interakcije kratkog dometa, koje se javljaju između parova jona različitog naelektrisanja. Kod klasičnog oblika Pitzer-ove jednačine za konstantu α_1 je odabrana vrednost $\alpha_1 = 2$, za veliki broj elektrolita, dok su kod elektrolita tipa 2:2, vrednosti konstanti $\alpha_1 = 1,4$ a $\alpha_2 = 12$. Očigledno je da klasičan oblik Pitzer-ovog modela, sadrži zavisnost virijalnog koeficijenta za interakcije dva jona od jonske jačine rastvora, dok je virijalni koeficijent za interakcije tri jona, C_{MX} , postavljen tako da može empirijski da se odredi obradom eksperimentalnih termodinamičkih podataka. Odgovarajuće jednačine za osmotski koeficijent i koeficijent aktivnosti, prema klasičnom modelu Pitzer-a su:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & -|z_M z_X| A^\phi \left[\frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}} \right] \\ & + \left(2 \frac{v_M v_X}{\nu}\right) \left(\frac{m}{m^0}\right) \left\{ \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] + \beta_{MX}^{(2)} \exp\left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \quad (12) \\ & + \left[\frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{\nu} \right] \left(\frac{m}{m^0}\right)^2 C_{MX}^\phi, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A^\phi \left\{ \frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}} + \left(\frac{2}{b}\right) \ln \left[1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} \right] \right\} \\ & + \left(2 \frac{v_M v_X}{\nu}\right) \left(\frac{m}{m^0}\right) \left\{ 2\beta_{MX}^{(0)} + \left[2 \frac{\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \right] \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} - 0,5\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0}\right) \right] \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \right\} \\ & + \left[2 \frac{\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \right] \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} - 0,5\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0}\right) \right] \exp\left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \\ & + \left[2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{\nu} \right] \left(\frac{m}{m^0}\right)^2 C_{MX}^\gamma, \end{aligned}$$

(13)

$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi}. \quad (14)$$

Proširen oblik klasične Pitzer-ove jednačine za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora elektrolita, kada se uzme u obzir zavisnost trećeg virijalnog koeficijenta od jonske jačine rastvora i kada je $\sum_{ijkl} o_{ijkl} \neq 0$, je:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^E}{n_1 RT} = & -4A^{\phi} \left(\frac{I}{m^o} \right) \ln \frac{1 + b \left(\frac{I}{m^o} \right)^{1/2}}{b} \\ & + 2\nu_M \nu_X \left[\left(\frac{m}{m^o} \right)^2 B_{MX} + \left(\frac{m}{m^o} \right)^3 \nu_M z_M C_{MX} \right] + 2 \left(\frac{m}{m^o} \right)^4 (\nu_M \nu_X) D_{MX} \end{aligned} \quad (15)$$

pri čemu je A^{ϕ} , Debye-Hückel-ov granični koeficijent za osmotski koeficijent, koji je preciznije određen i iznosi $0,391475^{104}$ za vodu, na $T = 298,15$ K i $p = 101,325$ kPa. B_{MX} se definiše na isti način kao i kod klasičnog Pitzer-ovog modela i dat je jednačinom (10). C_{MX} i D_{MX} su parametri koji odgovaraju trećem i četvrtom virijalnom članu i definišu se na sledeći način:

$$C_{MX} = C_{MX}^{(0)} + \frac{4C_{MX}^{(1)} \left\{ 6 - \left[6 + 6\omega \left(\frac{I}{m^o} \right)^{1/2} + 3\omega^2 \left(\frac{I}{m^o} \right) + \omega^3 \left(\frac{I}{m^o} \right)^{1/2} \right] \exp \left[-\omega \left(\frac{I}{m^o} \right)^{1/2} \right] \right\}}{\omega^4 \left(\frac{I}{m^o} \right)^2} \quad (16)$$

$$D_{MX} = D_{MX}^{(0)}. \quad (17)$$

Treći virijalni član, jednačina (16), opisan sa dva parametra, $C_{MX}^{(0)}$ i $C_{MX}^{(1)}$ uz pridružen ω , nastoji da opiše moguće interakcije koje se javljaju između tripleta jona u rastvoru.

Odgovarajući izraz za osmotski koeficijent, ϕ , u rastvoru elektrolita MX(aq) je:

$$\begin{aligned}
\phi - 1 = & -|z_M z_X| A^\phi \frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}} \\
& + 2\left(\frac{m}{m^0}\right) \left(\frac{v_M v_X}{v}\right) \left\{ \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} + \beta_{MX}^{(2)} \exp\left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \\
& + 4\left(\frac{m}{m^0}\right)^2 \left(\frac{v_M v_X z_M}{v}\right) \left\{ C_{MX}^{(0)} + C_{MX}^{(1)} \exp\left[-\omega \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \\
& + 6\left(\frac{m}{m^0}\right)^3 \left[\frac{(v_M v_X)^2}{v}\right] D_{MX}^{(0)}.
\end{aligned} \tag{18}$$

Jednačina za srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita MX, γ_{\pm} , glasi:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A^\phi \left\{ \frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}} + \left(\frac{2}{b}\right) \ln \left[1 + b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} \right] \right\} \\
& + 2\left(\frac{m}{m^0}\right) \left(\frac{v_M v_X}{v}\right) \left\{ 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} - 0,5\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0}\right) \right] x \right\} \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right. \\
& \left. + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} - 0,5\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0}\right) \right] x \right\} \exp\left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \\
& + 2\left(\frac{m}{m^0}\right)^2 \left(\frac{v_M^2 v_X z_M}{v}\right) \left\{ \left[3C_{MX}^{(0)} + \frac{4C_{MX}^{(1)}}{\omega^4 \left(\frac{I}{m^0}\right)^2} \right] \right. \\
& \left. \left\{ 6 - \left[6 + 6\omega \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2} \right] + 3\omega^2 \left(\frac{I}{m^0}\right) + \omega^3 \left(\frac{I}{m^0}\right)^{3/2} - 0,5\omega^4 \left(\frac{I}{m^0}\right)^2 \right\} \exp\left[-\omega \left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \\
& + 8\left(\frac{m}{m^0}\right)^3 \left[\frac{(v_M v_X)^2}{v}\right] D_{MX}^{(0)}.
\end{aligned} \tag{19}$$

2.1.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ov model

Pitzer i Simonson¹⁰⁵ su prvi postavili termodinamički model za rastvore simetričnih elektrolita, u skali molskih udela, za širok opseg koncentracija. Dopunska Gibbs-ova energija ovog modela sadrži dva člana: prvi član potiče od uticaja interakcija dugog dometa, kao Debye-Hückel-ov član, a drugi potiče od uticaja interakcija kratkog dometa koji je dat kao Margules-ov izraz u funkciji molskog udela do trećeg stepena. Clegg i Pitzer¹⁰⁶ su proširili prethodni model uvodjenjem dodatnih članova, u funkciji sastava u okviru Debye-Hückel-ov izraza, i parametrom za interakcije kratkog dometa između rastvarača i jona u vrlo koncentrovanim rastvorima. Ovako modifikovan model je testiran na podacima za osmotske i koeficijente aktivnosti elektrolita tipa 1:1¹⁰⁶. Clegg, Pitzer i Brimblecombe¹⁰⁷ su generalizovali model Clegg-a i Pitzer-a tako da može da se primeni na rastvore elektrolita bilo kog tipa.

Ukupna dopunska Gibbs-ova energija rastvora, G^E se može definisati u odnosu na mol rastvora kao g^E , a koeficijenti aktivnosti u skali molskih udela, f_i , su u vezi sa dopunskom Gibbs-ovom energijom rastvora, preko sledećih izraza:

$$RT \ln f_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \left(\sum_i n_i g^E \right)}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (20)$$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln f_i, \quad (21)$$

gde je n_i količina vrste i , a x_i molski udeo vrste i .

Molski udeli prisutnih vrsta u rastvoru, uključujući i rastvarač, se proračunavaju uz pretpostavku o potpunoj disocijaciji elektrolita MX.

Tako je molski udeo rastvarača, x_1 :

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i}, \quad (22)$$

gde je :

n_1 – količina rastvarača u rastvoru,
 $\sum_i n_i$ - suma količina svih prisutnih vrsta u rastvoru (rastvarač i joni),
 x_M, x_X - molni udeo katjona i anjona,

$$x_M = \frac{n_M}{\sum_i n_i} \text{ i } x_X = \frac{n_X}{\sum_i n_i}, \quad (23)$$

pri čemu je $x_1 = x_M + x_X$, i n_M i n_X količina katjona i anjona, redom.

Clegg, Pitzer i Brimblecombe su za referentno stanje odabrali beskonačno razblažen rastvor, te stoga srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita u skali moljskih udela, $f_i \equiv \gamma_{x,\pm}$, u beskonačno razblaženom rastvoru,

$$\gamma_{x,\pm} \rightarrow 1 \text{ kad } (x_M + x_X) \rightarrow 0,$$

a za rastvarač, $f_1 \equiv f_1$,

$$f_1 \rightarrow 1, \text{ kad } x_1 \rightarrow 1,$$

pri čemu je:

$$f_1 = \frac{a_1}{x_1} \text{ i } \gamma_{x,\pm} = \frac{a_x}{(x_M + x_X)} .$$

Simbol a je aktivnost naznačenih vrsta u rastvoru.

Kako su srednji jonski koeficijent aktivnosti, γ_{\pm} , i osmotski koeficijent, ϕ , u vodenim rastvorima elektrolita, obično dati u skali molalnosti, konverzija koeficijenata aktivnosti datih u skali moljskih udela u koeficijente u skali molalnosti se izvodi preko sledećih relacija:

$$\ln a_1 = \ln(f_1 x_1) = - \left(\frac{M_1}{1000} \right) \phi \nu m, \quad (24)$$

gde je M_1 molarna masa rastvarača u $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, a ν broj jona koji nastaje pri potpunoj disocijaciji jednog molekula elektrolita MX, i

$$\gamma_{x,\pm} = \gamma_{\pm} \left[1 + \left(\frac{M_1}{1000} \right) \nu m \right] . \quad (25)$$

Molarna dopunska Gibbs-ova energija rastvora, se može predstaviti kao suma različitih doprinosa: doprinosa koji potiče od interakcija dugog dometa, (Debye-Hückel-ov član), označen kao g^{DH} i doprinosa koji potiče od interakcija kratkog dometa, g^{KD} , te se može napisati:

$$g^{\text{E}} = g^{\text{DH}} + g^{\text{KD}}. \quad (26)$$

Što se tiče člana g^{KD} , Pitzer i Simonson¹⁰⁵ su uključili dva parametra (w_{ij} i u_{ij}) za čiste rastvore elektrolita ili pak za smešu dve neutralne vrste. Medjutim, u praksi se pokazalo da je bilo neophodno uvrstiti i član koji će uzeti u obzir interakcije tri vrste za čiste rastvore elektrolita (C_{ijk}), kao i kvaternarni član ($D_{i(j)k}$) za vrlo visoke koncentracije, bliske rastopu soli (elektrolita). Generalno se član g^{KD} može predstaviti u sledećem obliku:

$$\frac{g^{\text{KD}}}{RT} = \sum_{i < j} \sum x_i x_j [w_{ij} + u_{ij}(x_i - x_j)] + \sum_{i < j < k} \sum x_i x_j x_k [C_{ijk} + x_i D_{i(j)k}] - \frac{g^{\text{KDR}}}{RT},$$

$$u_{ij} = -u_{ji}, \quad (27)$$

gde g^{KDR}/RT predstavlja član koji se odnosi na prisutne vrste u referentnom stanju i jednak je nuli za neutralne vrste.

Kada se radi o rastvorima elektrolita, gde su prisutni joni, neophodno je da bude ispunjen uslov za elektroneutralnost rastvora, tj.:

$$\sum_{\text{M}} x_{\text{M}} z_{\text{M}} = \sum_{\text{X}} x_{\text{X}} |z_{\text{X}}|. \quad (28)$$

Primena ovog uslova na jednačinu (27), dovodi do pojave novih parametara, pri čemu će jednostavnosti radi, biti prikazane samo konačne jednačine.

Tako, mogu se prvo definisati ekvivalentni udeli katjona i anjona, E_{M} i E_{X} , koji se mogu odnositi na proizvoljan broj jonskih vrsta a ne samo na jonske vrste koje se javljaju u čistom rastvoru elektrolita, tako da:

$$E_M = \frac{x_M z_M}{\sum_M (x_M z_M)} \quad , \quad E_X = \frac{x_X z_X}{\sum_X (x_X z_X)} \quad (29)$$

kao i veličina F :

$$F = \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\sum_M x_M z_M + \sum_X x_X z_X \right)} \quad (30)$$

Za čist rastvor elektrolita MX koji se sastoji od katjona M i anjona X,

$$E_M = E_X = 1, \quad (31)$$

$$F = \frac{1}{\frac{1}{2} (x_M z_M + x_X z_X)} \quad (32)$$

Nadalje, mogu se definisati i sledeće relacije:

$$v_{M(X)} = \frac{v_M}{v_M + v_X} = \frac{z_M}{z_M + z_X}, \quad (33)$$

$$v_{X(M)} = \frac{v_X}{v_M + v_X} = \frac{z_X}{z_M + z_X} \quad (34)$$

Izraz za g^{KD} , za rastvor koji sadrži samo katjon M, anjon X i neutralnu vrstu n , koja se odnosi na rastvarač, je:

$$\frac{g^{KD}}{RT} = \left(\frac{1}{F} \right) x_n E_M E_X \frac{z_M + z_X}{z_M z_X} W_{nMX} + x_n x_M x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{nMX} + 4x_n^2 x_M x_X V_{nMX} + \frac{g^{KDR}}{RT}, \quad (35)$$

pri čemu je:

$$\frac{g^{KDR}}{RT} = \left(\frac{1}{F} \right) \left(\frac{E_M E_X}{z_M z_X} \right) \left(w_{MX} + \frac{z_X - z_M}{z_M + z_X} u_{MX} \right) \quad (36)$$

Parametri iz jednačine (35), W_{nMX} , U_{nMX} i V_{nMX} u oznakama imaju navedene jonske vrste kao i neutralnu vrstu na čije se interakcije odnose.

Član u izrazu za dopunsku Gibss-ovu energiju rastvora, koji uzima u obzir uticaj sila dugačkog dometa, g^{DH} , se po modelu Clegg-Pitzer-Brimblecombe primenjenom na čist rastvor elektrolita, može predstaviti na sledeći način:

$$\frac{g^{\text{DH}}}{RT} = -4 \left(\frac{A_x}{\rho} \right) I_x \ln \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} + x_M x_X B_{\text{MX}} g(\alpha I_x^{1/2}) + x_M x_X B_{\text{MX}}^1 g(\alpha' I_x^{1/2}), \quad (37)$$

gde je funkcija g data sledećom relacijom:

$$g = 2 \frac{1 - (1 + x) \exp(-x)}{x^2}. \quad (38)$$

$$I_x = 0,5 \sum_i x_i z_i^2 \quad (39)$$

U jednačini (37) oznake imaju sledeće značenje:

A_x - Debye-Hückel-ov parametar u skali molских udela koji iznosi

2,917 za vodu, na $T = 298,15 \text{ K}$ i $p = 101,325 \text{ kPa}$,

I_x - jonska jačina rastvora u skali molских udela,

I_x^0 - jonska jačina rastvora u referentnom stanju, a kako je odabrano

referentno stanje beskonačno razblažen rastvor, onda je u tom slučaju

ova veličina jednaka nuli,

B_{MX} - parametar specifičan za elektrolit MX,

B_{MX}^1 - parametar specifičan za elektrolit MX, koji se najčešće uvodi kod elektrolita tipa 2:2,

α , α' i ρ - parametri koji imaju iste vrednosti za veliki broj elektrolita.

Uvođenjem izraza za g^{DH} i g^{KD} u relaciju za dopunsku Gibss-ovu energiju rastvora, G^E , i odgovarajućim diferenciranjem, mogu se dobiti izrazi za koeficijente aktivnosti rastvorka i rastvarača u skali molских udela.

Primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a¹⁰⁷ i jednačina (26), (35) i (37) na vodeni rastvor elektrolita MX, pri čemu je $n \equiv 1$, dobijaju se jednačine za koeficijente aktivnosti rastvarača i elektrolita u skali molских udela.

Jednačina Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za koeficijent aktivnosti rastvarača, odnosno vode, u skali molskih udela je:

$$\ln f_1 = 2 \frac{A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(-\alpha' I_x^{1/2}) + x_1^2 [W_{1,MX} + (x_1 - x_1) U_{1,MX}] + 4x_1 x_M x_X (2 - 3x_1) V_{1,MX}, \quad (40)$$

pri čemu parametri koji opisuju interakcije dugog dometa, su parametri B_{MX} , uz priključenu konstantu α , i B_{MX}^1 uz konstantu α' . Parametrom B_{MX}^1 , kao i kod jednačine (10) Pitzer-ovog modela, se nastoji da opiše karakteristično ponašanje elektrolita tipa 2:2 u razblaženim rastvorima ili moguća asocijacija jona. Interakcije kratkog dometa su uzete u obzir preko parametara $W_{1,MX}$, $U_{1,MX}$ i $V_{1,MX}$, pri čemu se poslednji parametar odnosi na interakcije pri vrlo visokim koncentracijama.

Jednačina Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita u skali molskih udela glasi:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{x,\pm} = & -z_M z_X A_x \left[\left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \frac{1 - \frac{2I_x}{(z_M z_X)}}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right] \\ & + 2z_M z_X x_1 B_{MX} \frac{g(\alpha I_x^{1/2})}{(z_M + z_X)^2} - x_M x_X B_{MX} \left[z_M z_X \frac{g(\alpha I_x^{1/2})}{2I_x} + \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \left(1 - \frac{z_M z_X}{2I_x} \right) \right] \\ & + 2z_M z_X x_1 B_{MX}^1 \frac{g(\alpha' I_x^{1/2})}{(z_M + z_X)^2} - x_M x_X B_{MX}^1 \left[z_M z_X \frac{g(\alpha' I_x^{1/2})}{2I_x} + \exp(-\alpha' I_x^{1/2}) \left(1 - \frac{z_M z_X}{2I_x} \right) \right] \\ & + x_1 (1 - x_1) W_{1,MX} + 2x_1^2 x_1 U_{1,MX} + 4x_1^2 x_1 (2 - 3x_1) \left(\frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} \right) V_{1,MX} - W_{1,MX} \end{aligned} \quad (41)$$

2.2. Modeli za koeficijente aktivnosti u mešanim rastvorima elektrolita

2.2.1. Scatchard-ov model

Neutralni model Scatchard-a ^{108,109} je model koji se vrlo često koristi u obradi eksperimentalnih podataka mešanih rastvora elektrolita. Prema ovom modelu, elektroliti se posmatraju kao neutralne komponente u rastvoru i dopunska Gibbs-ova energija rastvora se može predstaviti kao suma doprinosa čistih rastvora koji čine mešani rastvor kao i doprinosa efekata mešanja ova dva rastvora, kao relativno jednostavnih funkcija jonske jačine mešanog rastvora i njegovog sastava.

Scatchard definiše sastav mešanog rastvora preko ukupne jonske jačine rastvora i udela jonske jačine svakog od elektrolita u ukupnoj jonskoj jačini. Ako se udeo jonske jačine elektrolita u ukupnoj jonskoj jačini, I_J , definiše preko količine elektrolita J , n_J^* , u mešanom rastvoru, onda se može napisati:

$$\frac{n_J^*}{n_1 M_1} = I_J \quad (42)$$

$$y_J = \frac{n_J^*}{\sum_I n_I^*} = \frac{I_J}{I} \quad (43)$$

gde je $\sum_I n_I^*$ suma količina svih elektrolita koji čine mešani rastvor a I ukupna jonska jačina mešanog rastvora.

Dopunska Gibbs-ova energija mešanog rastvora, po Scatchard-u je:

$$\frac{\Delta G^E}{RT \sum_I n_I^*} = \sum_J A_J y_J + \sum_J \sum_{K>J} y_J y_K \sum_{t \geq 0} B_{JK}^{(t)} (y_J - y_K)^t + \sum_{JKL} \Gamma_{JKL} y_J y_K y_L + \dots \quad (44)$$

$$B_{JK}^{(t)} = (-1)^t B_{KJ}^{(t)} \quad (45)$$

Parametri A_J , B_{JK} , Γ_{JKL} , ... su funkcija jonske jačine rastvora, temperature, pritiska, prirode rastvarača kao i osobina elektrolita naznačenih u indeksu, ali su nezavisni od sastava rastvora. Parametar A_J potiče od doprinosa čistih rastvora elektrolita

kao komponenti mešanog, dok su B_{JK} , Γ_{JKL} , ... drugi, treći, virijalni koeficijenti, koji potiču od doprinosa mešanja elektrolita.

Ukoliko se prethodna relacija za dopunsku Gibbs-ovu energiju primeni na rastvor sa dva elektrolita, tada se izraz (44) u mnogome pojednostavljuje. U tom slučaju, ako se elektroliti koji čine mešani rastvor označe sa A i B, onda se pogodnim diferenciranjem izraza (44) u odnosu na količinu rastvarača odnosno rastvorka mogu dobiti relacije za osmotski koeficijent (46) odnosno koeficijent aktivnosti rastvorka (47) kao:

$$\frac{\nu_A + \nu_B}{(I/m^0)} (\phi - 1) = \alpha_A y_A + \alpha_B y_B + y_A y_B [\beta_{AB}^{(0)} + \beta_{AB}^{(1)} (y_A - y_B) + \beta_{AB}^{(2)} (y_A - y_B)^2] \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{\nu_A m_A}{(I_A/m^0)} \ln \gamma_{A\pm} = & A_A + \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) y_B + (\beta_{AB}^{(0)} + \beta_{AB}^{(1)} + \beta_{AB}^{(2)}) y_B \\ & + [(\beta_{AB}^{(0)} - \beta_{AB}^{(0)}) + 3(\beta_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) + 5(\beta_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)})] y_B^2 \\ & + [-2(\beta_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) - 8(\beta_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)})] y_B^3 + [4(\beta_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)})] y_B^4. \end{aligned} \quad (47)$$

Parametri α_j i β_{JK} se definišu na sledeći način:

$$\alpha_j = \frac{\partial A_j}{\partial \ln \left(\frac{I}{m^0} \right)} \quad (48)$$

J, K \equiv A, B

$$\beta_{JK} = \frac{\partial B_{JK}^{(t)}}{\partial \ln \left(\frac{I}{m^0} \right)} \quad (49)$$

Kako prethodne jednačine mogu da se primene u celom opsegu sastava, onda za rastvor koji sadrži samo jedan elektrolit važi:

$$\alpha_j = \frac{\nu_j m_j^*}{I_j^*} (\phi_j^* - 1), \quad J \equiv A, B \quad (50)$$

$$A_j + \alpha_j = \frac{\nu_j m_j^*}{I_j^*} \ln \gamma_{j\pm}^*, \quad (51)$$

gde je:

m_J^* - molalnost rastvora elektrolita J, jonske jačine I_J^* jednake ukupnoj jonskoj jačini mešanog rastvora,

ϕ_J^* - osmotski koeficijent čistog rastvora elektrolita J pri jonskoj jačini mešanog rastvora,

$\gamma_{J\pm}^*$ - koeficijent aktivnosti elektrolita J u rastvoru čija je jonska jačina jednaka jonskoj jačini mešanog rastvora.

Ukoliko se parametar B_{JK} razvije u polinom od jonske jačine sa najvišim stepenom 3,

$$B_{AB}^{(t)} = \sum_{t+1}^3 b_{AB}^{(t,t+1)} I^{t+1}, \quad (52)$$

i u jednačine (46) i (47) uvedu relacije (50), (51) i (52), pri čemu se može definisati sledeća veličina tzv. osmolalnost ili osmolalni udeo, x , kao:

$$x_A = \frac{\nu_A m_A}{\nu_A m_A + \nu_B m_B}, \quad (53)$$

$$x_B = 1 - x_A, \quad (54)$$

tada za osmotski koeficijent mešanog rastvora dva elektrolita se može napisati:

$$\begin{aligned} \phi &= x_A \phi_A^* + x_B \phi_B^* \\ &+ \frac{y_A y_B}{q} \left[b_{AB}^{(0,1)} \left(\frac{I}{m^0} \right) + b_{AB}^{(0,2)} \left(\frac{I}{m^0} \right)^2 + b_{AB}^{(0,3)} \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 \right. \\ &\left. + b_{AB}^{(1,2)} (y_A - y_B) \left(\frac{I}{m^0} \right)^2 + b_{AB}^{(1,3)} (y_A - y_B) \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 + b_{AB}^{(2,3)} (y_A - y_B)^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (55)$$

pri čemu q zavisi od odnosa valentnosti elektrolita koji grade mešani rastvor i ima sledeću vrednost za kombinaciju elektrolita ispitivanih u ovom radu: ukoliko je A tip elektrolita 1:1 a B elektrolit tipa 1:2 (2:1) tada je $q = 1 + y_A$

Izraz za koeficijent aktivnosti elektrolita A, prema Scatchard-ovom modelu je:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{A\pm} = & \ln \gamma_{A\pm}^* + \left[\frac{\left(\frac{I_A}{m^0} \right)}{\nu_A \left(\frac{m_A}{m^0} \right)} \right] \left[\left(\nu_B \left(\frac{m_B^*}{m^0} \right) \right) \left(\phi_B^* - 1 \right) - \left(\nu_A \left(\frac{m_A}{m^0} \right) \right) \left(\phi_A^* - 1 \right) \right] y_B \\
& + \left[b_{AB}^{(0,1)} \left(\frac{I_A}{m^0} \right) + \left(b_{AB}^{(0,2)} + b_{AB}^{(1,2)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^2 + \left(b_{AB}^{(0,3)} + b_{AB}^{(1,3)} + b_{AB}^{(2,3)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B \\
& - \left[\left(\frac{1}{2} b_{AB}^{(0,2)} + \frac{3}{2} b_{AB}^{(1,2)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^2 + \left(\frac{2}{3} b_{AB}^{(0,3)} + 2b_{AB}^{(1,3)} + \frac{10}{3} b_{AB}^{(2,3)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B^2 \\
& + \left[\left(\frac{2}{3} b_{AB}^{(1,3)} + \frac{8}{3} b_{AB}^{(2,3)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B^3
\end{aligned} \tag{56}$$

Izvesne zamerke modelu Scatchard-a potiču od toga što se parametrima mešanja ne može pripisati neko fizičko značenje. Tako Robinson ¹¹⁰ pretpostavlja, u svojoj analizi modela, da parametri poput $b^{(0,3)}$ i $b^{(1,3)}$ mogu predstavljati kvaternarne interakcije tj. parametre neophodne za fitovanje eksperimentalnih podataka.

2.2.2. Pitzer-Kim-ov model

Pitzer i Kim ¹¹¹ su polazeći od osnovne definicije dopunske Gibbs-ove energije rastvora odnosno relacije (8) (uz zanemaren član $\sum_{ijkl} o_{ijkl} = 0$) izveli izraze za termodinamičke osobine mešanih rastvora elektrolita. Ovaj model se zasniva na tretiranju jona prisutnih elektrolita kao komponenti rastvora, za razliku od Scatchard-ovog modela.

Parametri λ i μ , ne mogu pojedinačno da se odrede, već samo u nekim od kombinacija. Pojedini zbrovi ovih parametara su određeni osobinama čistih rastvora elektrolita. Osobine mešanih rastvora su određene, pored ovih zbrova i dodatnim razlikama koje potiču od interakcija različitih kombinacija jona.

Ukoliko se model Pitzer-Kim-a primeni na mešani rastvor dva elektrolita sa zajedničkim katjonom, M, pri čemu su anjoni označeni sa X i Y, kada se uzme u

obzir zavisnost trećeg virijalnog člana od jonske jačine rastvora, tada izraz za osmotski koeficijent ovakvog rastvora glasi:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \left(\frac{m_M}{m^0} + \frac{m_X}{m^0} + \frac{m_Y}{m^0} \right)^{-1} \left[2 \left(\frac{I}{m^0} \right) f^\phi + \left[2 \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \right] (B_{MX}^\phi + ZC_{MX}^{T,\phi}) \right. \\ & \left. + \left[2 \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \right] (B_{MY}^\phi + ZC_{MY}^{T,\phi}) + \left[2 \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \right] \left[\Phi_{XY}^\phi + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \psi_{MXY} \right] \right] \end{aligned} \quad (57)$$

gde je:

$$f^\phi = -A^\phi \frac{\left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{1 + b \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}} \quad (58)$$

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp \left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] + \beta^{(2)} \exp \left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] \quad (59)$$

$$C^{T,\phi} = C^{(0)} + C^{(1)} \exp \left[-\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] \quad (60)$$

$$\Phi_{XY}^\phi = \theta_{XY} + \theta_{XY}^E(I) + \theta_{XY}^{E'}(I) \quad (61)$$

odnosno:

m_M , m_X , i m_Y - molalnost jona naznačenih u indeksu,

B^ϕ i C^ϕ - parametri čistih rastvora elektrolita koji čine mešani rastvor,

θ i ψ - parametri mešanja, koji predstavljaju interakcije između naznačenih jona u indeksu,

$\theta_{XY}^E(I)$ i $\theta_{XY}^{E'}(I)$ - članovi koji predstavljaju zavisnost parametra θ od jonske jačine.

Veličina Z se definiše na sledeći način:

$$\sum_i \left(\frac{m_i}{m^0} \right) z_i = \left(\frac{m_M}{m^0} \right) z_M = \left(\frac{m_X}{m^0} \right) |z_X| + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) |z_Y|. \quad (62)$$

Primena modela Pitzer-Kim-a za koeficijent aktivnosti jona M i X daje:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(2B_{MX} + ZC_{MX}^T \right) + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \left(2B_{MY} + ZC_{MY}^T \right) \\ & + \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \psi_{MXY} + z_M \left[\left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) C_{MX}^T + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) C_{MY}^T \right] \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(2B_{MX} + ZC_{MX}^T \right) + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \left[2\Phi_{XY} + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \Psi_{MXY} \right] \\ & + |z_X| \left[\left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) C_{MX}^T + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) C_{MY}^T \right] \end{aligned} \quad (64)$$

gde je:

$$\begin{aligned} F = & -A^\phi \left\{ \frac{\left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{\left[1 + b \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right]} + \left(\frac{2}{1.2} \right) \ln \left[1 + b \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] \right\} \\ & + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(B'_{MX} + 0,5ZC_{MX}^{T'} \right) + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \left(B'_{MY} + 0,5ZC_{MY}^{T'} \right) \\ & + \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \Phi'_{XY} \end{aligned} \quad (65)$$

drugi virijalni član definisan kao:

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} g \left(\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) + \beta^{(2)} g \left(\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \quad (66)$$

$$B' = \frac{\beta^{(1)}}{\left(\frac{I}{m^0} \right)} g' \left(\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) + \frac{\beta^{(2)}}{\left(\frac{I}{m^0} \right)} g' \left(\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \quad (67)$$

a treći virijalni član kao:

$$C^T = C^{(0)} + 4C^{(1)} g \left(\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \quad (68)$$

$$C^{T'} = \frac{4C^{(1)}}{\left(\frac{I}{m^0} \right)} h' \left(\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \quad (69)$$

dok su funkcije g i h i izvodi funkcija g' i h' date kao:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x)\exp(-x)] \quad (70)$$

$$g'(x) = \exp(-x) - g(x) \quad (71)$$

$$h(x) = \frac{1}{x^4} \{6 - [6 + x(6 + 3x + x^2)] \exp(-x)\} \quad (72)$$

$$h'(x) = \frac{1}{2} \exp(-x) - 2h(x) \quad (73)$$

$$\Phi_{XY} = \theta_{XY} + \theta_{XY}^E(I) \quad (74)$$

$$\Phi'_{XY} = \theta_{XY}^{E'}(I) \quad (75)$$

U slučaju mešanih rastvora elektrolita, radi što boljeg slaganja sa eksperimentalnim podacima Pitzer ¹¹² je uveo elektrostatičke članove višeg reda u funkciji jonske jačine rastvora. Ovo se pokazalo opravdanim u slučaju mešanih rastvora elektrolita tipa H₂O-HCl-MCl₂ (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni)¹¹³ gde je uvođenje ovih članova dalo značajno poboljšanje u fitovanju podataka. Naime, Pitzer je parametar θ u odnosu na kombinaciju različitih jona istog naelektrisanja ili kombinaciju istih jona istog naelektrisanja, i i j , definisao na sledeći način:

$$\Phi_{XY} = \theta_{XY}^s + \theta_{XY}^E(I), \quad (76)$$

gde θ_{XY}^s potiče od kombinovanog efekta sila kratkog dometa koje deluju direktno između jona ili preko rastvarača. Član $\theta_{XY}^E(I)$ se može izračunati iz odgovarajućih relacija za termodinamičke osobine rastvora. Najčešće se uzima da je:

$$\theta_{XY}^E = \frac{z_X z_Y}{4 \left(\frac{I}{m^0} \right)} [J(x_{XY}) - 0,5J(x_{XX}) - 0,5J(x_{YY})], \quad (77)$$

pri čemu se x definiše kao:

$$x_{XY} = 6z_X z_Y A^\phi \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}, \quad (78)$$

a za funkciju J se jednostavnosti radi, koriste aproksimativni izrazi:

$$J = x \left[4 + C_1 x^{C_2} \exp(C_3 x^{C_4}) \right]^{-1}. \quad (79)$$

Vrednosti konstanti C u prethodnoj jednačini iznose:

$$C_1 = 4,581; \quad C_2 = -0,7273; \quad C_3 = -0,0120; \quad i \quad C_4 = 0,5280.$$

Zavisnost parametra $\theta_{XY}^E(I)$ od jonske jačine se definiše na sledeći način:

$$\theta_{XY}^{E'}(I) = -\frac{\theta_{XY}^E}{\left(\frac{I}{m^0}\right)} + \left[\frac{z_X z_Y}{8\left(\frac{I}{m^0}\right)^2} \right] \left[x_{XY} J'(x_{XY}) - 0,5x_{XX} J'(x_{XX}) - 0,5x_{YY} J'(x_{YY}) \right] \quad (80)$$

$$J' = \frac{\partial J}{\partial X} \quad (81)$$

2.2.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ov model

Model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za mešane rastvore elektrolita se zasniva na izrazu za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora datu relacijom (26) u poglavlju o modelima za čiste rastvore elektrolita. Izrazi (22) i (23) za molske udele prisutnih vrsta u rastvoru, važe i za slučaj mešanih rastvora.

Za referentno stanje i kod razmatranja mešanih vodenih rastvora, je odabran beskonačno razblažen rastvor, te stoga koeficijent aktivnosti jonskih vrsta i u skali molskih udela,

u beskonačno razblaženom rastvoru,

$$\gamma_{x,i} \rightarrow 1 \text{ kad } x_1 \rightarrow 1,$$

a za rastvarač,

$$f_1 \rightarrow 1, \text{ kad } x_1 \rightarrow 1,$$

pri čemu je:

$$f_1 = \frac{a_1}{x_1} \quad \text{i} \quad y_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i},$$

gde a predstavlja aktivnost.

Veza izmedju koeficijenta aktivnosti rastvarača u mešanom rastvoru u skali molskih udela i osmotskog koeficijenta u skali molalnosti, ϕ , data je sledećom relacijom:

$$\ln a_1 = \ln(f_1 x_1) = -\left(\frac{M_1}{1000}\right) \phi \sum_i m_i, \quad (82)$$

gde je m_i molalnost prisutnih jonskih vrsta u rastvoru.

Model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a daje jednačine za proračun koeficijenta aktivnosti jonskih vrsta u rastvoru u skali molskih udela, $\gamma_{x,i}$, ali se do

koeficijenta aktivnosti jonskih vrsta u skali molalnosti, γ_i , može doći korišćenjem sledeće relacije:

$$\gamma_{x,i} = \gamma_i \left[1 + \left(\frac{M_1}{1000} \right) \sum_i m_i \right], \quad \text{gde je } i \equiv i^+; i \equiv i^- \quad (83)$$

pri čemu važi da je:

$$\gamma_{\pm}^{\nu_i} = \gamma_{i,+}^{\nu_{i,+}} \gamma_{i,-}^{\nu_{i,-}}, \quad (84)$$

gde je γ_{\pm} srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita u skali molalnosti, a $\nu_{i,+}$ i $\nu_{i,-}$ predstavljaju broj katjona i anjona redom, koji se formiraju potpunom disocijacijom jednog molekula elektrolita pri čemu je $\nu_i = \nu_{i,+} + \nu_{i,-}$.

Primena uslova neutralnosti (28) u jednačinu (26), uz definisanje veličina iz relacija (27), (29), (30), (33) i (34) za složen sistem, koji sadrži proizvoljan broj katjona $M \equiv M, M', M'', \dots$, anjona $X \equiv X, X', X'', \dots$ i neutralnih vrsta, $n \equiv n, n', n'', \dots$ daje uopšten izraz za g^{KD} , odnosno doprinos Gibbs-ovoj energiji rastvora koji potiče od interakcija kratkog dometa:

$$\begin{aligned} \frac{g^{KD}}{RT} = & 2 \sum_X E_X \sum_{M < M'} \sum_{X_M X_{M'}} W_{MM'X} + 2 \sum_M E_M \sum_{X < X'} \sum_{X_X X_{X'}} W_{XX'M} \\ & + 2 \sum_X E_X \sum_{M < M'} \sum_{X_M X_{M'}} \left(\frac{X_M}{\nu_{M(X)}} - \frac{X_{M'}}{\nu_{M'(X)}} \right) U_{MM'X} + 2 \sum_M E_M \sum_{X < X'} \sum_{X_X X_{X'}} \left(\frac{X_X}{\nu_{X(M)}} - \frac{X_{X'}}{\nu_{X'(M)}} \right) U_{XX'M} \\ & + \left(\frac{1}{F} \right) \sum_n X_n \sum_M \sum_X E_M E_X \frac{Z_M + Z_X}{Z_M Z_X} W_{nMX} + \sum_n X_n \sum_M \sum_X X_M X_X \frac{(Z_M + Z_X)^2}{Z_M Z_X} U_{nMX} + 4 \sum_n X_n^2 \sum_M \sum_X X_M X_X V_{nMX} \\ & + 4 \sum_n X_n \sum_X E_X \sum_{M < M'} \sum_{X_M X_{M'}} Q_{nMM'X} + 4 \sum_n X_n \sum_X E_M \sum_{X < X'} \sum_{X_X X_{X'}} Q_{nXX'M} \\ & + \left(\frac{1}{F} \right) \sum_{n < n'} \sum_X X_n X_{n'} \sum_M \sum_X E_M E_X \frac{Z_M + Z_X}{Z_M Z_X} Y_{nnMX} + \sum_X E_X \sum_{M < M'} \sum_{X < X'} \sum_{X_M X_{M'} X_{M''} X_{M'''}} X_{MM'M''X} \\ & + \sum_M E_M \sum_{X < X' < X''} \sum_{X_X X_{X'} X_{X''}} X_{XX'X''M} + F \sum_{M < M'} \sum_{X < X'} \sum_{X_X X_{X'}} X_{MM'XX'} \\ & + \sum_{n < n'} \sum_n X_n X_{n'} \left[W_{nn'} + u_{nn'} (X_n - X_{n'}) \right] + \sum_n \sum_{n'} \sum_{n''} X_n X_{n'} X_{n''} C_{nn'n''} + \frac{g^{KDR}}{RT}, \end{aligned} \quad (85)$$

gde g^{KDR}/RT takodje, kao i kod čistog rastvora, predstavlja deo doprinosa Gibbs-ovoj energiji koji se odnosi na prisutne jonske vrste u referentnom stanju, i jednak je nuli za neutralne vrste:

$$\frac{g^{\text{KDR}}}{RT} = \frac{1}{F} \sum_M \sum_X \left(\frac{E_M E_X}{Z_M Z_X} \right) \left[w_{\text{MX}} + \left(\frac{z_X - z_M}{z_M + z_X} \right) u_{\text{MX}} \right]. \quad (86)$$

U jednačini (85), W_{nMX} , U_{nMX} i V_{nMX} predstavljaju parametre čistih rastvora elektrolita; $W_{\text{MM}'X}$, $W_{\text{XX}'M}$, $U_{\text{MM}'X}$, $U_{\text{XX}'M}$, $Q_{\text{nMM}'X}$, $Q_{\text{nXX}'M}$ i $Z_{\text{MM}'XX'}$ predstavljaju parametre mešanja koji se mogu odrediti na osnovu eksperimentalnih podataka mešanih rastvora dva elektrolita; dok $X_{\text{MM}'M'X}$, $X_{\text{XX}'X'M}$, $Y_{\text{nn'MX}}$ i $C_{\text{nn'n}}$ predstavljaju parametre za interakcije koje se javljaju u sistemu sa više rastvarača.

Član u izrazu (26) za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora koji uzima u obzir uticaj sila dugačkog dometa, g^{DH} , se za slučaj složenijih sistema može predstaviti relacijom:

$$g^{\text{DH}} = g^{\text{DHM}} + g^{\text{DHE}}, \quad (87)$$

pri čemu je prvi član prethodnog izraza:

$$\frac{g^{\text{DHM}}}{RT} = -4 \left(\frac{A_x}{\rho} \right) I_x \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} \right) + \sum_M \sum_X x_M x_X B_{\text{MX}} g(\alpha I_x^{1/2}) + \sum_M \sum_X x_M x_X B_{\text{MX}}^1 g(\alpha' I_x^{1/2}) \quad (88)$$

a drugi član, g^{DHE} , je uveden po uzoru na model Pitzer-a ¹¹² koji je u relaciju za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora uveo elektrostatičke članove višeg reda, koji potiču od nesimetričnog mešanja jona istog znaka. Ovaj član, g^{DHE} , je funkcija prirode rastvarača, jonske jačine rastvora i ukupnog naelektrisanja. Tako se može napisati:

$$\frac{g^{\text{DHE}}}{RT} = 2 \sum_M \sum_{M'} x_M x_{M'} \mathcal{G}_{\text{MM}'} + 2 \sum_X \sum_{X'} x_X x_{X'} \mathcal{G}_{\text{XX}'}, \quad (89)$$

gde se parametri $\mathcal{G}_{MM'}$ i $\mathcal{G}_{XX'}$, definišu na sledeći način:

$$\mathcal{G}_{MM'} = \frac{z_M z_{M'}}{4I_x} [J(x_{MM'}) - 0,5J(x_{MM}) - 0,5J(x_{M'M'})], \quad (90)$$

$$\mathcal{G}_{XX'} = \frac{z_X z_{X'}}{4I_x} [J(x_{XX'}) - 0,5J(x_{XX}) - 0,5J(x_{X'X'})] \quad (91)$$

a x ne predstavlja udeo već relaciju:

$$x_{MM'} = 6z_M z_{M'} A_x I_x^{1/2}, \quad (92)$$

$$x_{XX'} = 6z_X z_{X'} A_x I_x^{1/2}. \quad (93)$$

Funkcija J predstavlja integral koji bi trebalo numerički rešiti, mada se može koristiti i aproksimativna jednačina:

$$J(x_{MM'}) = \left[\frac{x_{MM'}}{4 + C_1 x_{MM'}^{C_2} \exp(C_3 x_{MM'}^{C_4})} \right] \quad (94)$$

$$J(x_{XX'}) = \left[\frac{x_{XX'}}{4 + C_1 x_{XX'}^{C_2} \exp(C_3 x_{XX'}^{C_4})} \right] \quad (95)$$

gde konstante imaju sledeće vrednosti:

$$C_1 = 4,581, \quad C_2 = -0,7237, \quad C_3 = -0,012 \quad \text{i} \quad C_4 = 0,528.$$

Ako se primeni model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a na mešani rastvor dva elektrolita, gde su prisutne tri jonske vrste i: $M \equiv M$; $X \equiv X$; $X' \equiv Y$ kao i rastvarač $n \equiv 1$, onda se dobija relacija za koeficijent aktivnosti rastvarača u skali molских udela:

$$\begin{aligned}
\ln f_1 = & 2 \frac{A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} - x_M x_X B_{MX} \exp(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(\alpha'_{MX} I_x^{1/2}) \\
& - x_M x_Y B_{MY} \exp(\alpha_{MY} I_x^{1/2}) - x_M x_Y B_{MY}^1 \exp(\alpha'_{MY} I_x^{1/2}) - 2x_X x_Y (\mathcal{G}_{XY} + I_x \mathcal{G}'_{XY}) \\
& + (1 - x_1) \frac{1}{F} \left[E_X \frac{z_M + z_X}{z_M z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_M z_Y} W_{1,MY} \right] \\
& + (1 - 2x_1) x_M \left[x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} + x_Y \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \\
& + 4x_1 (2 - 3x_1) x_M (x_X V_{1,MX} + x_Y V_{1,MY}) - 2x_X x_Y W_{MXY} \\
& - 4x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} + 4(1 - 2x_1) x_X x_Y Q_{1,MXY}.
\end{aligned} \tag{96}$$

Parametri B , B^1 , W , U i V su specifični za čiste rastvore elektrolita i objašnjeni u Poglavlju 2.1.3. dok W_{MXY} , U_{MXY} i $Q_{1,MXY}$ predstavljaju parametre mešanja.

Model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za koeficijent aktivnosti jonske vrste M, u skali molskih udela daje:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{x,M} = & -z_M^2 A_x \left\{ \left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \left[1 + \rho I_x^{1/2} \frac{1 - \left(2 \frac{I_x}{z_M^2} \right)}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \right\} + x_X B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) + x_Y B_{MY} g(\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \\
& - x_M x_X B_{MX} \left\{ z_M^2 g \frac{\alpha_{MX} I_x^{1/2}}{2I_x} + \left[\frac{1 - z_M^2}{2I_x} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] \right\} - x_M x_Y B_{MY} \left\{ z_M^2 g \frac{\alpha_{MY} I_x^{1/2}}{2I_x} + \left[\frac{1 - z_M^2}{2I_x} \exp(-\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \right] \right\} \\
& - 2x_X x_Y \mathcal{G}_{XY} \\
& + x_1 E_X \left[\frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \left(\frac{1}{2} z_M + \frac{1}{F} \right) \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} \right] + x_1 E_Y \left[\frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} - \left(\frac{1}{2} z_M + \frac{1}{F} \right) \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right] \\
& + x_1 x_X \left[\frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} - 2x_M \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} \right] + x_1 x_Y \left[\frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} - 2x_M \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \\
& - 2x_X x_Y W_{MXY} - 4x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} - 8x_1 x_X x_Y Q_{1,MXY} - \frac{1}{2} \left[E_X \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right]
\end{aligned} \tag{97}$$

a za koeficijent jonske vrste X, sledeću relaciju:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{x,x} = & -z_x^2 A_x \left[\left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \frac{1 - \left(2 \frac{I_x}{z_x^2} \right)}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right] + x_M B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \\
& - x_M x_X B_{MX} \left[z_x^2 g \frac{g(\alpha_{MX} I_x^{1/2})}{2I_x} + \left(\frac{1 - z_x^2}{2I_x} \right) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] \\
& - x_M x_Y B_{MY} \left[z_x^2 g \frac{g(\alpha_{MY} I_x^{1/2})}{2I_x} + \left(\frac{1 - z_x^2}{2I_x} \right) \exp(-\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \right] \\
& - 2x_X x_Y \left[g_{XY} + g'_{XY} \left(I_x - \frac{z_x^2}{2} \right) \right] \\
& + x_1 \left[\frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \left(\frac{1}{2} z_X + \frac{1}{F} \right) - \left(E_X \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right) \right] \\
& + x_1 x_M \left\{ \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} - 2 \left[x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} + x_Y \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \right\} \\
& + 2(x_X W_{MX} - x_X x_Y W_{MX}) + 2 \left[x_Y \left(\frac{2x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MX} - 2x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MX} \right] \\
& + 4x_1 (x_Y Q_{1,MY} - 2x_X x_Y Q_{1,MY}) \\
& - \left[\left(1 - \frac{1}{2} E_X \right) \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \frac{1}{2} z_X E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right]
\end{aligned} \tag{98}$$

pri čemu se do srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti elektrolita MX, u skali molalnosti dolazi primenom relacija (83) i (84).

2.2.4. Pravilo Zdanovskii-og

Pravilo Zdanovskii-og pretpostavlja da za trokomponentne rastvore, u izopištičkoj ravnoteži sa binarnim rastvorima kao konstituentima, postoji linearna zavisnost molalnosti oba elektrolita pri konstantnoj aktivnosti rastvarača. Iz ovog uslova sledi da je dopunska Gibss-ova energija mešanja $\Delta G_M^E = 0$. Dakle, ukoliko se aktivnost rastvarača ne menja prilikom mešanja izopištičkih rastvora tada je $\Delta G_M^E = 0$, što može poslužiti kao kriterijum za primenu pravila Zdanovskii-og.

Za trokomponentni vodeni rastvor elektrolita MX i MY, ukupne molalnosti $m = m_{MX} + m_{MY}$ u izopiesticnoj ravnoteži sa rastvorima čistih elektrolita MX i MY, molalnosti $m_{MX,0}$ i $m_{MY,0}$ Zdanovskii⁶⁹ je postavio empirijsko pravilo:

$$\frac{1}{m} = \frac{x_{MX}}{m_{MX,0}} + \frac{x_{MY}}{m_{MY,0}} \quad (99)$$

gde je:

$$x_{MX} = m_{MX}(m_{MX} + m_{MY}) \quad (100)$$

$$x_{MY} = m_{MY}(m_{MX} + m_{MY}) \quad (101)$$

Veličina odstupanja mešanog rastvora od linearnosti u m_{MX} i m_{MY} koordinatama izražava se parametrom b , koji se izračunava iz izraza:

$$\frac{1}{m} = \frac{x_{MX}}{m_{MX,0}} + \frac{x_{MY}}{m_{MY,0}} + bx_{MX}x_{MY} \quad (102)$$

U izopiesticnim uslovima parametar b zavisi od sastava rastvora i zato se radi određivanja odstupanja od idealnih izopiesticnih rastvora koristi srednja vrednost b_{sr} . Na osnovu vrednosti b_{sr} , mešani rastvori dva elektrolita se mogu podeliti u tri grupe:

U prvu grupu spadaju sistemi kod kojih se javljaju mala odstupanja od idealnosti $0.0 < |b_{sr}| < 0.02$, pri čemu po ruskoj školi, dva elektrolita aktivno reaguju sa rastvaračem i slabo ili uopšte ne reaguju međusobno.

U drugu grupu spadaju sistemi kod kojih se javlja umereno odstupanje od idealnosti $0.02 < |b_{sr}| < 0.1$.

U treću grupu spadaju sistemi kod kojih se javlja značajno odstupanje od idealnosti $|b_{sr}| > 0.1$, gde se ovo odstupanje pripisuje formiranju kompleksa.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Izopiesticna (izotonična) eksperimentalna metoda

Izopiesticna metoda je metoda koja se koristi za određivanje vrednosti osmotskih koeficijenta u rastvorima elektrolita. U svojim radovima Scatchard¹² i Robinson²⁵ su detaljno opisali aparaturu za izopiesticna merenja kao i postupak izvođenja ove metode. Fizički izolovani uzorci vodenih rastvora elektrolita, poznate početne mase i poznatih početnih koncentracija se izotermiski uravnotežavaju preko parne faze. U izopiesticnoj ravnoteži svi rastvori imaju istu aktivnost rastvarača. Uravnotežavanjem ispitivanih rastvora sa referentnim rastvorom čija je aktivnost poznata u funkciji molalnosti, mogu se odrediti aktivnosti ostalih rastvora u ravnoteži. Nekoliko posuda poznate mase, u kojima je odmerena masa ispitivanih rastvora i referentnog rastvora poznatih sastava se smeštaju u eksikator ili sličan sud i ostave da se uravnoteže preko parne faze. Ako je rastvorak neisparljiv, svaka promena mase rastvora je posledica isparavanja rastvarača iz rastvora ili njegove kondenzacije u rastvor. Kada je dostignuta ravnoteža, aktivnost rastvarača u svim rastvorima je ista.

$$v_R m_R \phi_R = \sum_{MX} v_{MX} m_{MX} \phi \quad (103)$$

gde je:

v_R – broj jona na koji potpuno disosuje 1 mol elektrolita u referentnom rastvoru,

m_R – molalnost referentnog rastvora,

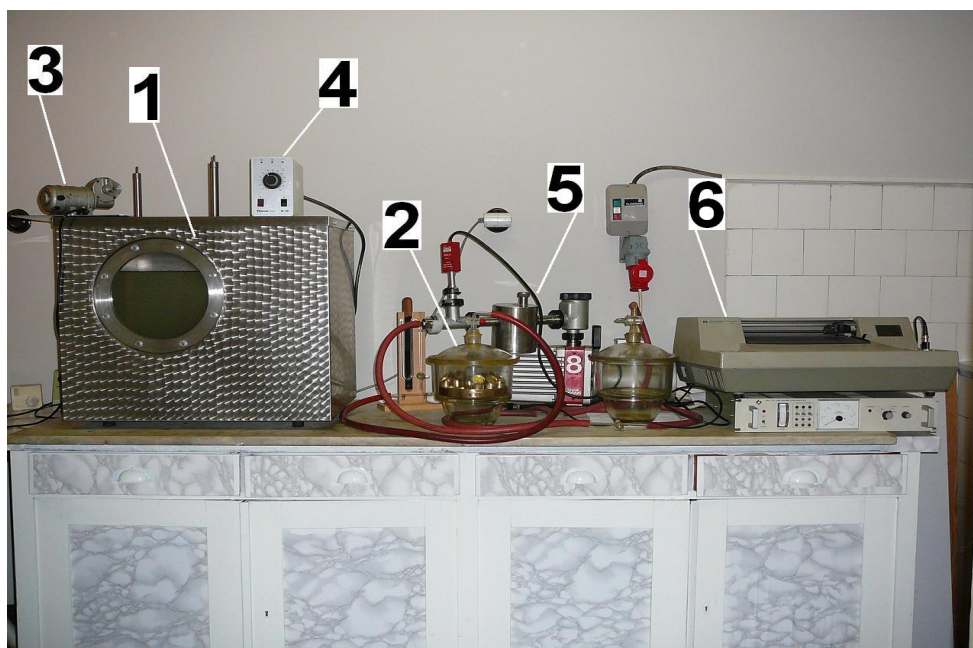
ϕ_R – osmotski koeficijent referentnog rastvora,

v_{MX} – broj jona na koji potpuno disosuje 1 mol elektrolita MX u ispitivanom rastvoru,

m_{MX} – molalnost ispitivanog rastvora,

ϕ – osmotski koeficijent ispitivanog rastvora.

Na Slici 11. prikazana je izopiestička aparatura koja se sastoji od: vodenog kupatila (60 l), eksikatora sa bakarnim blokom i pozlaćenim posudama od srebra, mehanizma za mešanje, regulatora temperature Haake, vakuum pumpe i pisača.



Slika 11. Izopiestička aparatura:

- | | |
|-------------------------------------|-----------------|
| 1. Vodeno kupatilo | 4. Termostat |
| 2. Eksikator sa pozlaćenim posudama | 5. Vakuum pumpa |
| 3. Mehanizam za mešanje | 6. Pisač |

U stakleni eksikator stavlja se pozlaćen bakarni blok (Slika 12.) po čijem obodu se nalazi 12 udubljenja u koje je moguće smestiti 12 posuda koje su napravljene od 99.99 % srebra i koje su pozlaćene. Posude poseduju poklopce sa šarkama. U centru bloka je udubljenje u kojem se oslanja mehanizam za zatvaranje posuda koji je napravljen od kalajisane bakarne žice i lima. Na početku eksperimenta, posude su otvorene i poklopci naslonjeni na gornju žicu. Eksikator se nakon unosa posuda sa rastvorima vakuumira do 24 mmHg što odgovara naponu pare vode na temperaturi 298.15 K. Na taj način se proces uravnotežavanja ubrzava. Tokom uravnotežavanja, potrebno je da posude budu otvorene da bi vodena para mogla da prelazi iz jednog rastvora u drugi. Tokom merenja, neophodno je zatvoriti

posude pomoću mehanizma za zatvaranje, u još uvek vakuumiranom eksikatoru. Vazduh se u eksikator pušta tek pošto se posude zatvore. Da bi sprečili isprskavanje rastvora, za vreme vakuumiranja, eksikator sa ispitivanim rastvorima se nikad direktno ne spaja sa vakuum pumpom, nego se vakuumira preko dodatnog eksikatora a onda povezuje sa eksikatorom u kome su rastvori. Ovaj postupak se ponavlja, sve do postizanja napona pare vode na temperaturi merenja.



Slika 12. Pozlaćen bakarni blok i pozlaćene posude od srebra.

Radi boljeg uklanjanja vazduha i ostvarivanja boljeg kontakta između dna posude i dna udubljenja u bloku, u svako udubljenje se pre stavljanja posude nakapaju 1-2 kapi vode. Na početku svakog eksperimenta doda se, nekoliko kapi vode na dno bloka oko centralnog dela ne samo radi lakšeg uklanjanja vazduha, već i zbog smanjenja isparavanja vode iz ispitivanih rastvora za vreme vakuumiranja. Uravnotežavanje rastvora na određenoj temperaturi izvodi se potapanjem eksikatora u vodeno kupatilo zapremine 60 litara sa termostatom. Centralni deo zida vodenog kupatila je ostakljen, kako bi se sve vreme imao uvid u potopljeni eksikator. Termostatiranje se izvodi Haake-ovim uranjajućem termostatom. Kapacitet pumpe termostata je $25 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Temperatura se održava konstantnom u granicama $\pm 0.01 \text{ K}$ pomoću regulatora temperature. Ako je zadata temperatura u termostatu niža od postojeće, tada se odmah automatski vodi u vodenom kupatilu odaje veća količina toplote. Trajanje i učestanost ponavljanja dovođenja toplote

zavisi od trenutnog termičkog opterećenja termostata. Radi sigurnosti održavanja temperature konstantom, u vodeno kupatilo se dodatno uranja senzor koji sve vreme trajanja procesa uravnotežavanja meri i registruje promene temperature. Mešanje rastvora se izvodi na taj način što se potopljen eksikator postavlja na mehanizam koji omogućava da se eksikator njiše za ugao od 15° svakih 5 sekundi. Period uravnotežavanja na temperaturama $T = (298,15 \pm 0,01)$ K je trajao od 2 do 46 dana. Eventualne promene temperature vode u vodenom kupatilu, u koju je uronjen vakuumirani eksikator sa ispitivanim rastvorima, su registrovane pomoću termopara tipa Agilent Digital Recorder HP 7090A. Nakon uspostavljanja ravnoteže izvodi se merenje mase i eksperiment se nastavlja dodatkom nove količine bidestilovane vode u ispitivane rastvore čime se razblažuju dati rastvori. Potom se eksikator ponovo vakumira na napon pare rastvarača na ispitivanoj temperaturi i vraća u sistem na ponovno uravnotežavanje.

3.1.1. Određivanje rastvorljivosti soli izopiesticom metodom

U cilju određivanja rastvorljivosti elektrolita u rastvaraču odnosno molalnosti zasićenog rastvora na nekoj temperaturi može se koristiti izopiesticna aparatura. Princip metode u ovakvim merenjima se zasniva na tome što se u pojedinim posudama na bakarnom bloku nalazi zasićen rastvor sa viškom kristala soli (rezervoar sa kristalima) čija se rastvorljivost određuje a u ostalim posudama se smeštaju nezasićeni rastvori elektrolita kako bi se sistem uravnotežio. Kako je rastvor u posudama nezasićen, deo rastvarača će upariti i nakon kondenzacije u rezervoaru, rastvoriti deo kristala kako bi rastvor u rezervoaru ostao zasićen na temperaturi merenja. Ako su ispitivani rastvori u posudama presićeni, tada će deo rastvarača iz rezervoara upariti i preći u u ispitivan rastvor a u rezervoaru će se javiti manja količina kristala. Kako u ispitivanim rastvorima nema kristala, nakon dostizanja fazne ravnoteže molalnost zasićenih rastvora će odgovarati rastvorljivosti soli na temperaturi merenja. Tokom merenja, pored rezervoara sa kristalima i ispitivanih rastvora se mogu naći i posude se odgovarajućim referentnim rastvorom, te je moguće odrediti i osmotski koeficijent zasićenog rastvora soli pomoću relacije za izopiesticnu ravnotežu. Očigledna prednost ove

metode je u tome, da se pored rastvorljivosti može odrediti i aktivnost rastvarača u zasićenom, ispitivanom rastvoru.

3.1.2. Elektrolitni sistemi ispitani izopiesticom metodom

Izopiesticna aparatura, je u ovom radu korišćena za određivanje osmotskih koeficijenata u sledećim sistemima: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$; $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$; $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ kao i za određivanje rastvorljivosti K_2HPO_4 u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K.

Period uravnotežavanja prilikom određivanja osmotskih koeficijenata u ispitivanim sistemima na temperaturi 298,15 K je u proseku trajao od 4 do 30 dana dok je za merenje rastvorljivosti trajao od 5 do 46 dana. Tokom merenja mase ispitivanih rastvora usvajane su one vrednosti molalnosti koje su se slagale u opsegu $\pm 0,003 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mešani rastvori sa različitim udelom jonske jačine elektrolita u jonskoj jačini mešanog rastvora pravljani su mešanjem odgovarajućih osnovnih rastvora u određenom odnosu.

Za sistem $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ urađene su dve serije merenja radi određivanja osmotskog koeficijenta na temperaturi 298,15 K. Kao referentni rastvor korišćen je $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. U trećoj i četvrtoj seriji merenja određivana je rastvorljivost K_2HPO_4 u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K. Period uravnotežavanja trajao je u prvoj i drugoj seriji merenja od 2 do 14 dana a u trećoj i četvrtoj seriji od 2 do 46 dana.

Za izopiesticna merenja u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K korišćena su dva referentna rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ različite molalnosti u dve serije merenja. Vreme uravnotežavanja rastvora je iznosilo od 3 do 16 dana.

Za izopiesticna merenja u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K korišćena su dva referentna rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$ u dve serije merenja. Vreme uravnotežavanja je iznosilo od 4 do 21 dan.

Za izopiesticna merenja u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K korišćena su dva referentna rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$ u dve serije merenja. Vreme uravnotežavanja je iznosilo od 13 do 28 dana.

3.2. Postupci određivanja molalnosti osnovnih rastvora

3.2.1. Molalnost osnovnih rastvora

Osnovni rastvori: $K_2HPO_4(aq)$, $CaCl_2(aq)$, $KCl(aq)$, $KNO_3(aq)$ i $KBr(aq)$, su pripremljeni od anhidrovanih soli: $K_2HPO_4(cr)$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O(cr)$, $KCl(cr)$, $KNO_3(cr)$, $KBr(cr)$, redom, porekla navedenog u Tabeli 3 i bidestilovane i dejonizovane vode.

Tabela 3. Čistoća, molarna masa i poreklo soli korišćenih za pripremu osnovnih rastvora za izopiestička merenja

so	proizvođač	Čistoća (maseni udeo)	Molarna masa ($g \cdot mol^{-1}$)
$K_2HPO_4(cr)$	Merck Darmstadt, Germany	0.99990	174.1759
$CaCl_2 \cdot 4H_2O(cr)$	Merck Darmstadt, Germany	0.99995	110.9860
$KCl(cr)$	Sigma-Aldrich, USA	0.99999	74.5513
$KNO_3(cr)$	Merck Darmstadt, Germany	0.99990	101.1033
$KBr(cr)$	Merck Darmstadt, Germany	0.99999	119.0024

Molalnost osnovnog rastvora $K_2HPO_4(aq)$ je određena gravimetrijskom metodom, dodavanjem $NH_4Cl(aq)$ i $MgCl_2(aq)$ u alikvot ispitivanog rastvora pri čemu se $HPO_4^{2-}(aq)$ taloži u obliku nerastvornog taloga kao $MgNH_4PO_4(cr)$ a zatim se žari na temperaturi 1273 K sve do formiranja $Mg_2P_2O_7(cr)$ ¹¹⁴. Srednja vrednost molalnosti $K_2HPO_4(aq)$ određena je iz tri probe. Vrednosti molalnosti osnovnog rastvora $K_2HPO_4(aq)$ prikazane su u Tabeli 4.

Postupak formiranja kristala za potrebe određivanja rastvorljivosti $K_2HPO_4(cr)$ u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K je sledeći: u bidestilovanoj i dejonizovanoj vodi je rastvorena so $K_2HPO_4(cr)$ do zasićenja. Rastvor je zagrevan do temperature 343 K a onda naglo ohlađen na sobnu temperaturu, kako je opisano u radu Rard-a i saradnika¹¹⁵, kada su formirani kristali soli, koji su korišćeni u daljem radu.

Molalnost osnovnog rastvora $CaCl_2(aq)$ je određena u tri probe⁹⁷. Odmerena je približno ista masa ispitivanog rastvora $CaCl_2(aq)$ a potom u rastvor dodat mali višak u odnosu na stehiometrijski proračunatu količinu rastvora

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ koncentracije $c \approx 2,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ista količina sumporne kiseline je sipana i u četvrti tigl da bi se izmerene mase taloga mogle biti korigovane za masu nečistoća koje potiču iz rastvora sumporne kiseline. Tiglovi sa ispitivanim rastvorom i sumpornom kiselinom su zagrevani do prestanka izdvajanja $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i $\text{HCl}(\text{g})$ i početka isparavanja $\text{SO}_3(\text{g})$. Potom su tiglovi prebačeni u prethodno zagrejanu peć, gde je temperatura postepeno povećavana do potpunog prestanka izdvajanja $\text{SO}_3(\text{g})$, a zatim na temperaturu 673 K. Nakon 3 h žarenja, tiglovi su premerenja hlađeni 1 h u eksikatoru. Nakon merenja mase tiglovi su ponovo vraćani u peć pri čemu se temperatura žarenja kretala u intervalu od 673 do 973 K. Prethodni postupak je ponavljan više puta do postizanja konstantne mase tiglova. Nije bilo značajnih odstupanja u izračunatim vrednostima molalnosti rastvora kada je talog žaren u navedenom temperaturnom opsegu. Molalnost osnovnog rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ prikazana je u Tabeli 4.

Molalnost osnovnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ je određena sušenjem tri masena alikvota na temperaturi od 523 do 573 K. Molalnost osnovnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ prikazana je u Tabeli 4.

Molalnost osnovnog rastvora $\text{KNO}_3(\text{aq})$ je određena sušenjem tri masena alikvota. U alikvote je dodat rastvor $\text{HCl}(\text{aq})$ u višku, a potom su rastvori prvo sušeni a potom žareni u opsegu temperature od 523 do 573 K ¹¹⁴. Molalnost osnovnog rastvora $\text{KNO}_3(\text{aq})$ prikazana je u Tabeli 4.

Molalnost osnovnog rastvora $\text{KBr}(\text{aq})$ je određena sušenjem tri masena alikvota $\text{KBr}(\text{aq})$ na temperaturi 333 K u vremenu 6 h a potom 12 h na temperaturi 393 K. Molalnost osnovnog rastvora $\text{KBr}(\text{aq})$ prikazana je u Tabeli 4.

Izopiesticnim merenjima su, u ovom radu, određeni osmotskih koeficijenti u sledećim sistemima: $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ kao i rastvorljivost K_2HPO_4 u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K.

Tabela 4. Molalnost osnovnih i referentnih rastvora, serija merenja i ispitivani dvo- i trokomponentni sistemi

ZA SISTEM K_2HPO_4 (aq)			
serija merenja	$m K_2HPO_4$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R CaCl_2$ (aq) mol·kg ⁻¹	
I	9.3792±0.0031	7.5438±0.0042	
II	9.3792±0.0031	3.7626±0.0011	
III	9.0832±0.0012	4.4350±0.0005	
IV	7.7274±0.0022	5.8142±0.0012	

ZA SISTEM $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}$ (aq)			
	$m K_2HPO_4$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m KCl$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R CaCl_2$ (aq) mol·kg ⁻¹
I	9.3792±0.0031	4.0797±0.0023	7.5438±0.0042
II	9.3792±0.0031	4.0258±0.0017	3.7626±0.0011

ZA SISTEM $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}$ (aq)				
	$m K_2HPO_4$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m KNO_3$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R CaCl_2$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R KCl$ (aq) mol·kg ⁻¹
I	8.7459±0.0030	3.7281±0.0025	3.6485±0.0021	
II	8.7459±0.0030	3.7281±0.0025		3.9653±0.0012

ZA SISTEM $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}$ (aq)				
	$m K_2HPO_4$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m KBr$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R CaCl_2$ (aq) mol·kg ⁻¹	$m_R KCl$ (aq) mol·kg ⁻¹
I	8.7459±0.0030	3.9457±0.0035		3.7528±0.0013
II	8.7459±0.0030	3.9457±0.0035	3.8474±0.0018	

4. EKSPERIMENTALNI PODACI

U Poglavlju 4. prikazani su eksperimentalni podaci određivanja osmotskih koeficijenata u ispitivanim sistemima $K_2HPO_4(aq)$; $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4(aq)\}$; $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4(aq)\}$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4(aq)\}$ kao i rezultati za rastvorljivost u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K.

4.1. Eksperimentalni rezultati za dvokomponentne sisteme

4.1. 1. Eksperimentalni rezultati za sistem $K_2HPO_4(aq)$

Primenom izopiesticke metode, urađene su dve serije eksperimentalnih merenja u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298.15 K. Određene su vrednosti osmotskog koeficijenta ϕ , u opsegu molalnosti ispitivanog rastvora $K_2HPO_4(aq)$ od $1.3846 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $13,939 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Kao referentni rastvor korišćen je $CaCl_2(aq)$. Molalnosti osnovnih rastvora $K_2HPO_4(aq)$ i $CaCl_2(aq)$ korišćenih za merenja u I i u II seriji su navedene u Tabeli 4. Vrednosti osmotskih koeficijenata za referentan rastvor $CaCl_2(aq)$ proračunate su primenom proširenog Pitzer-ovog modela i parametara iz rada Pitzer-a i saradnika ¹⁰⁰.

U Tabeli 5. su date vrednosti molalnosti referentnog rastvora $CaCl_2(aq)$ i ispitivanog rastvora $K_2HPO_4(aq)$, sa vrednostima osmotskog koeficijenta za sistem $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K.

Tabela 5. Molalnosti referentnog rastvora, m_R , molalnosti ispitivanog rastvora $K_2HPO_4(aq)$, m , i vrednosti osmotskog koeficijenta, ϕ , $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi $T = 298,15\text{ K}$

Serija I R = $CaCl_2(aq)$		
m_R [mol·kg ⁻¹]	m [mol·kg ⁻¹]	ϕ
1,5701	2,7898	0,6914
1,8413	3,3751	0,7218
2,0397	3,8226	0,7446
2,1174	4,0084	0,7524
2,2524	4,2594	0,7802
2,2926	4,3822	0,7799
2,7951	5,4667	0,8633
3,5851	7,2280	0,9978
4,5422	9,2723	1,1754
6,7476	13,939 ^a	1,4745
Serija II R = $CaCl_2(aq)$		
0,8973	1,3846	0,6608
0,9351	1,4792	0,6513
1,0145	1,6446	0,6496
1,1361	1,8891	0,6550
1,2699	2,1665	0,6626
1,4451	2,4665	0,6954
1,4729	2,5938	0,6792
1,9574	3,6221	0,7377

^aRastvor u ravnoteži sa $K_2HPO_4(cr)$

4.1.2. Rastvorljivost K_2HPO_4 u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ na $T = 298,15\text{ K}$

U cilju određivanja vrednosti rastvorljivosti K_2HPO_4 u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K urađena je III i IV serija izopiastičkih merenja. Molalnosti osnovnih rastvora $K_2HPO_4(aq)$ i $CaCl_2(aq)$ korišćenih u ovom eksperimentu su navedene u Tabeli 4. Vrednosti rastvorljivosti određene u ovom eksperimentu su navedene u Tabeli 6.

Tabela 6. Podaci za molalnost zasićenog rastvora $K_2HPO_4(aq)$, m , na $T = 298,15$ K, molalnost referentnog rastvora, m_R , i vrednosti osmotskog koeficijenta, ϕ , u zasićenom rastvoru

<i>III serija R = CaCl₂(aq)</i>		
$m_R[\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$m[\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	ϕ
5,2897	10,843	1,3051
5,2849	10,831	1,3045
5,3058	10,875	1,3079
5,2587	10,739	1,3048
5,2816	10,805	1,3063
5,2957	10,836	1,3084
5,2696	10,773	1,3052
5,2747	10,784	1,3060
5,3169	10,897	1,3098
5,2484	10,717	1,3032
5,2537	10,728	1,3040
5,2532	10,757	1,3003
5,2668	10,759	1,3057
5,2248	10,657	1,3006
<i>IV serija R = CaCl₂(aq)</i>		
$m[\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$m[\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	ϕ
4.7742	9.7740	1.2156
4.7796	9.7924	1.2157
4.7576	9.7408	1.2124
4.7595	9.7421	1.2131
4.7600	9.7457	1.2129

4.2. Eksperimentalni rezultati za trokomponentne sisteme

4.2.1. Eksperimentalni rezultati za sistem $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$

Primenom izopiesticke metode određeni su osmotski koeficijenti u sistemu $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi 298,15 K, u dve serije merenja sa dva referentna rastvora $CaCl_2(aq)$ u opsegu jonske jačine od 2.370 do 11.250 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, za udele jonske jačine KCl: $y=0,08777$; 0,09635; 0,21777; 0,22020; 0,45238; 0,46159; 1,0. Molalnosti osnovnih i referentnih rastvora prikazane su u Tabeli 4.

U Tabeli 7. navedene su eksperimentalne vrednosti izopištičkih merenja za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$: molalnost referentnog rastvora m_R gde je $R = \text{CaCl}_2(\text{aq})$, izopištički proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska jačina, I_m , u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i udeli jonske jačine KCl: $y = 0,08777$; $0,09635$; $0,21777$; $0,22020$; $0,45238$; $0,46159$; $1,0$ na temperaturi $298,15$ K. Vrednosti osmotskih koeficijenata za referentan rastvor $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ proračunati su primenom proširenog Pitzer-ovog modela i parametara iz rada Pitzer-a i saradnika¹⁰⁰.

Tabela 7. Eksperimentalne vrednosti molalnosti referentnog rastvora, m_R , izopištički proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska jačina sistema $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, I_m i udeo jonske jačine KCl, y , na temperaturi $298,15$ K^a

I serija					
Referentni rastvor $\text{CaCl}_2(\text{aq})$					
		$y = 0,08777$	$y = 0,21777$	$y = 0,45238$	$y = 1$
m_R/m^\ominus	$\nu_R m_R \phi_R/m^\ominus$	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus
2.2524	9.9681	1.2353	9.4588	7.4875	presićen
2.1174	9.0461	10.4349	8.8202	6.9065	presićen
2.0397	8.5370	9.9413	8.3888	6.5515	4.3970
1.8413	7.3075	8.7577	7.3655	5.6985	3.7947
1.7102	6.5497	8.0091	6.7153	5.1520	
1.5701	5.7866	7.2561	6.0497	4.6056	3.0703
1.3664	4.7602	6.1180	5.1313	3.8611	2.579
0.8973	2.7450		2.9973		
II serija					
Referentni rastvor $\text{CaCl}_2(\text{aq})$					
		$y = 0,09635$	$y = 0,22020$	$y = 0,46159$	$y = 1$
m_R/m^\ominus	$\nu_R m_R \phi_R/m^\ominus$	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus	I_m/m^\ominus
1.9574	8.0148	9.3903	7.9632	2.8336	4.1113
1.4729	5.2847	6.6471	5.6141	1.9455	2.8194
1.2699	4.3071	5.5309	4.6578	1.6135	2.3276
1.1361	3.7128	4.8235	4.0476	1.4026	2.0207
1.0145	3.2055	4.20100	3.5125	1.2113	1.7570
0.9351	2.8906	3.78930	3.1696	1.0940	1.5859

^a $m^\ominus = \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

4.2.2. Eksperimentalni rezultati za sistem $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Primenom izopištičke metode određeni su osmotski koeficijenti u sistemu $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, u dve serije merenja sa dva referenta rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$ u opsegu jonske jačine od 2.1973 do 6.0801 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, za udele jonske jačine KNO_3 : $y = 0,20581; 0,43631; 0,61099; 0,83170; 1,0$. Molalnost osnovnih rastvora kao i referentnih, prikazana je u Tabeli 4.

U Tabeli 8. navedene su eksperimentalne vrednosti izopištičkih merenja za sistem $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$: molalnost referentnog rastvora, m_R , gde je R = $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$, izopištički proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska jačina sistema $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, I_m , i udele jonske jačine KNO_3 : $y=0,20581; 0,43631; 0,61099; 0,83170; 1,0$ na temperaturi 298.15 K.

Tabela 8. Eksperimentalne vrednosti molalnosti referentnog rastvora, m_R , izopištički proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska ječina I_m sistema $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, i i udeo jonske jačine KNO_3 , y , na temperaturi 298.15 K. ^a

Referentni rastvor $\text{CaCl}_2(\text{aq})$						
		$y = 0,20581$	$y = 0,43631$	$y = 0,61099$	$y = 0,83170$	$y = 1$
m_R/m^θ	$\nu_R m_R \phi_R/m^\theta$	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ
1.1507	3.7753	5.0753	4.4627	4.0564	3.6063	3.2348
1.3070	4.4785	6.0801	5.4104	5.0011	4.5056	4.1295
1.2826	4.3652	5.9147	5.2513	4.8495	4.3465	3.9432
1.2350	4.1479	5.5921	4.9464	4.5170	4.0232	3.7078
1.2072	4.0233	5.4456	4.7958	4.3757	3.8808	3.5749
1.1933	3.9617	5.3477	4.7038	4.2868	3.7897	3.4399
1.1099	3.6004	4.8155	4.2088	3.7849	3.3251	2.9850
1.0753	3.4548	4.5982	4.0001	3.6029	3.1513	2.8287
1.0513	3.3553	4.4726	3.8845	3.4895	3.0437	2.7353
1.0212	3.2322	4.2662	3.6893	3.3104	2.8842	2.5946
0.9839	3.0822	4.1280	3.5637	3.1987	2.7264	2.4474
0.9542	2.9593	3.8941	3.3303	2.9728	2.5626	
Referentni rastvor $\text{KCl}(\text{aq})$						
m_R/m^θ	$\nu_R m_R \phi_R/m^\theta$	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ	I_m/m^θ
2.3323	4.3055	5.9103	5.2208	4.8340	4.3289	presićen
2.0014	3.6644	4.9274	4.2827	3.8939	3.4240	3.0436
1.7741	3.2131	4.2882	3.6910	3.3169	2.8841	2.5344
1.5832	2.8723	3.8014	3.2481	2.8947	2.4958	2.1973

^a $m^\theta = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Vrednosti osmotskih koeficijenata za referentan rastvor $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ proračunati su primenom proširenog Pitzer-ovog modela i parametara iz rada Pitzer-a i saradnika ¹⁰⁰. Osmotski koeficijenti referentnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ proračunati su proširenim modelom Pitzer-a sa parametrima iz rada Archera ³³.

4.2.3. Eksperimentalni rezultati za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Primenom izopiesticke metode određeni su osmotski koeficijenti u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, u dve serije merenja sa dva referentna rastvora $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$ u opsegu jonske jačine od 2.5452 do 10,0418 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, za udele jonske jačine KBr: $y = 0,18328; 0,38241; 0,58031; 0,79186; 1,0$. Molalnost osnovnih rastvora kao i referentnih, prikazana je u Tabeli 4.

U Tabeli 9. navedene su eksperimentalne vrednosti izopiestickih merenja za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$: molalnost referentnog rastvora, m_R , gde je $R = \text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{KCl}(\text{aq})$, izopiesticki proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska jačina sistema $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, I_m , i udeli jonske jačine KBr $y = 0,18328; 0,38241; 0,58031; 0,79186; 1,0$. na temperaturi 298.15 K.

Tabela 9. Eksperimentalne vrednosti molalnosti referentnog rastvora, m_R , izopiestički proizvod za referentan rastvor, $\nu_R m_R \phi_R$, ukupna jonska jačina, I_m , sistema $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, i i udeo jonske jačine KBr, y , na temperaturi 298.15 K. ^a

Referentni rastvor CaCl ₂ (aq)						
I serija						
m_R/m^θ	$\nu_R m_R \phi_R/m^\theta$	$y = 0.18328$ I_m/m^θ	$y = 0.38241$ I_m/m^θ	$y = 0.58031$ I_m/m^θ	$y = 0.79186$ I_m/m^θ	$y = 1$ I_m/m^θ
4.0888	7.9307	8.3648	6.5801	5.4061	4.5890	4.0263
3.8298	7.3727	7.8812	6.1818	5.0802	4.3111	3.7782
3.5022	6.6783	7.2539	5.6768	4.6661	3.9471	3.4601
3.2120	6.0742	6.6763	5.2178	4.2894	3.6279	3.1705
2.9926	5.6242	6.2364	4.8744	3.9951	3.3878	2.9466
2.7432	5.1199	5.7361	4.4638	3.6685	3.1115	2.7025
2.5843	4.8025	5.4088	4.2092	3.4581	2.9379	2.5452
Referentni rastvor KCl(aq)						
II serija						
m_R/m^θ	$\nu_R m_R \phi_R/m^\theta$	$y = 0.38241$ I_m/m^θ	$y = 0.58031$ I_m/m^θ	$y = 0.79186$ I_m/m^θ	$y = 1$ I_m/m^θ	
2.6743	13.1600	10.0418	8.3950	presićen	presićen	
2.4183	11.1670	8.8039	7.2677	6.2051	5.4104	
2.1757	9.4384	7.6651	6.2994	5.3761	4.6937	
2.0111	8.3535	6.9148	5.6630	4.8152	4.2143	

^a $m^\theta = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Vrednosti osmotskih koeficijenata za referentan rastvor CaCl₂(aq) proračunati su primenom proširenog Pitzer-ovog modela i parametara iz rada Pitzer-a i saradnika ¹⁰⁰. Osmotski koeficijenti referentnog rastvora KCl(aq) proračunati su proširenom modelom Pitzer-a i parametrima iz rada Archera ³³.

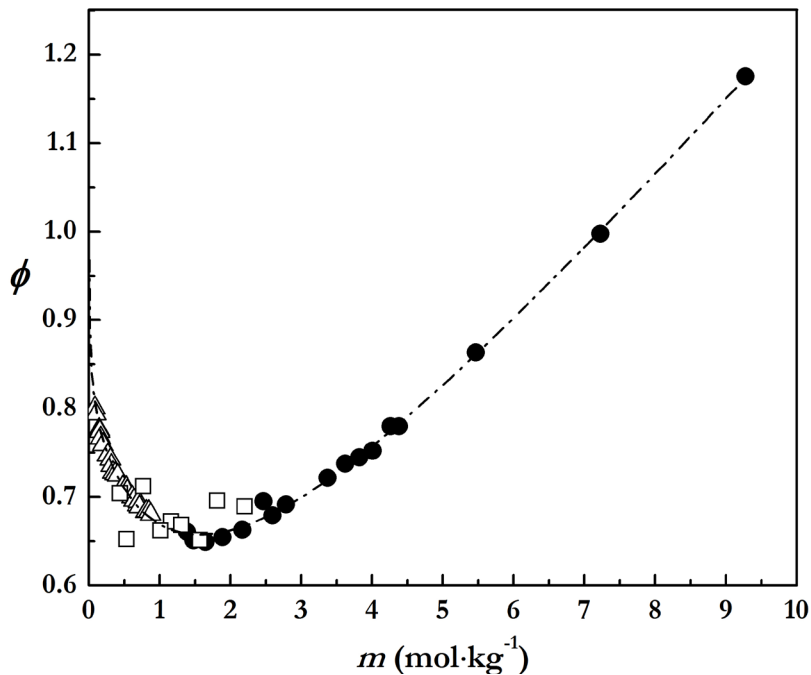
5. OBRADA I DISKUSIJA

Eksperimentalni rezultati prikazani u Poglavlju 4. kako za čiste tako i za mešane rastvore elektrolita: $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$; $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K su obrađeni primenom različitih modela. Proširen Pitzer-ov model i model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a su korišćeni u obradi osmotskih koeficijenata za čiste rastvore elektrolita dok za mešane rastvore, pored navedena dva modela je korišćen i model Scatchard-a. Primenom parametara modela kako čistih tako i mešanih rastvora elektrolita su proračunate vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita u ispitivanim sistemima za različite opsege jonske jačine sistema i različite udele jonske jačine elektrolita. Proverena je i primena pravila Zdanovskii-og na izopiestičke rezultate mešanih rastvora elektrolita. Na osnovu vrednosti srednjih jonskih koeficijenat aktivnosti elektrolita razmatrana je i moguća struktura ispitivanih rastvora.

5.1. Obrada i diskusija rezultata dvokomponentnih sistema

5.1.1. Sistem $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K

Eksperimentalni rezultati izopiestičkih merenja u sistemu $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K prikazani su u Tabeli 5. Zavisnost osmotskog koeficijenata, ϕ , od molalnosti rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, na temperaturi 298,15 K je prikazana na Slici 13.



Slika 13. Zavisnost osmotskog koeficijenta ϕ od molalnosti $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi $T = 298,15$ K: \bullet eksperimentalni podaci iz Tabele 5, \square Kabri-Badri i Zafarani-Moattar¹³, Δ Scatchard i Breckenridge¹² isprekidana kriva vrednosti ϕ proračunate korišćenjem proširenog modela Pitzer-a

Na Slici 13. su prikazane i vrednosti osmotskog koeficijenta iz literaturnih izvora: Scatchard i Breckenridge¹², u opsegu molalnosti od 0,12018 do 1,25414 mol·kg⁻¹, i Kabri-Badri i Zafarani-Moattar¹³, u opsegu molalnosti rastvora od 0,0895 do 9,2723 mol·kg⁻¹.

U obradi eksperimentalnih podataka i vrednosti osmotskog koeficijenta iz literature^{12,13} za sistem $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K, korišćena su dva modela: proširen Pitzer-ov model, relacija (18), i model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, relacija (40). Vrednosti osmotskog koeficijenta iz rada Scatchard-a i Breckenridge-a su korigovane u odnosu na Archer-ove parametre za referentan rastvor $NaCl(aq)$ ⁹⁹ koji je korišćen u izopiestičkim merenjima, dok vrednosti iz rada Zafarani-Moattar nisu mogle biti korigovane, jer autori ne navode molalnost referentnog rastvora. Na osnovu preliminarne analize primene modela na eksperimentalne rezultate, vrednost osmotskog koeficijenta za molalnost rastvora $K_2HPO_4(aq)$ $m = 2,4665$ mol·kg⁻¹ iz Tabele 5. je zanemarena u daljoj obradi.

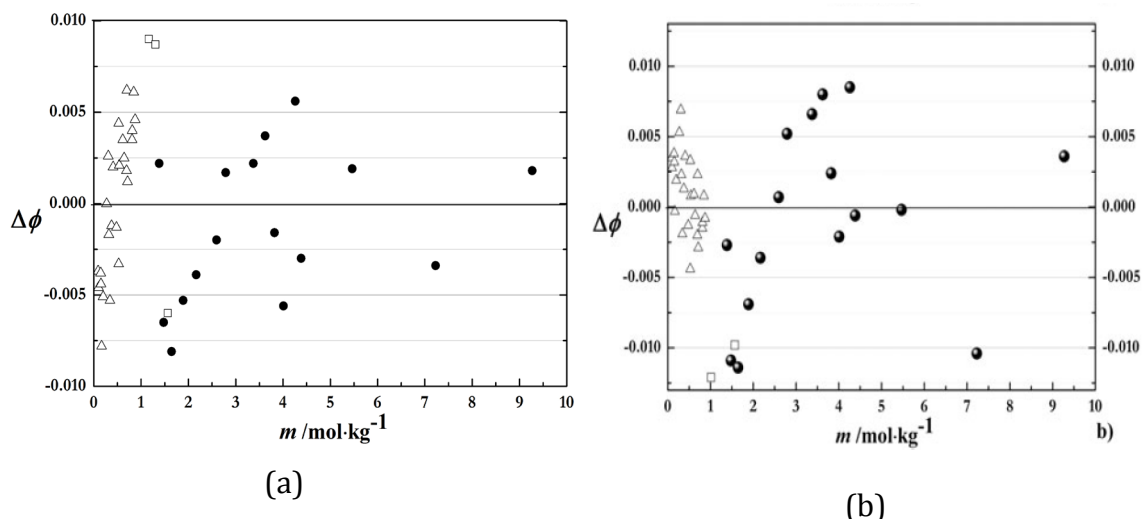
Vrednosti parametara proširenog modela Pitzer-a i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za sistem $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K određene su primenom metode najmanjeg kvadrata i prikazane su u Tabeli 10.

Tabela 10. Parametri proširenog modela Pitzer-a i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za rastvor $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi $T = 298,15$ K, u opsegu molalnosti od 0,0895 do 9,2723 mol·kg⁻¹ i standardna devijacija, s .

Prošireni model Pitzer-a	Model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
$\alpha_1 = 2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$	$\alpha_1^x = 8$
$\omega = 1.0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$	$\alpha_2^x = 0,0$
$\beta_{K_2HPO_4}^{(0)} = 0,066149 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{K_2HPO_4} = 27,917$
$\beta_{K_2HPO_4}^{(1)} = 1,1116 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{K_2HPO_4}^{(1)} = 0,0$
$C_{K_2HPO_4}^{(0)} = -3,9535 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$	$W_{W, K_2HPO_4} = -4,7329$
$C_{K_2HPO_4}^{(1)} = -0,027022 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$	$U_{W, K_2HPO_4} = -5,9685$
$s = 0,0041$	$s = 0,0051$

Na osnovu vrednosti standardnih devijacija, $s = 0.0041$ (Pitzer-ov model) i $s = 0.0051$ (Clegg-Pitzer-Brimblecombe model) se zaključuje da oba modela daju zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti osmotskog koeficijenta u sistemu $K_2HPO_4(aq)$ u opsegu molalnosti od 0,09 do 9,3 mol·kg⁻¹.

Na Slici 14. su prikazane razlike eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskog koeficijenta, $\Delta\phi$, u funkciji molalnosti rastvora $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K: Slika 14a) $\Delta\phi$ za Pitzer-ov model, 14b) $\Delta\phi$ za model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a.

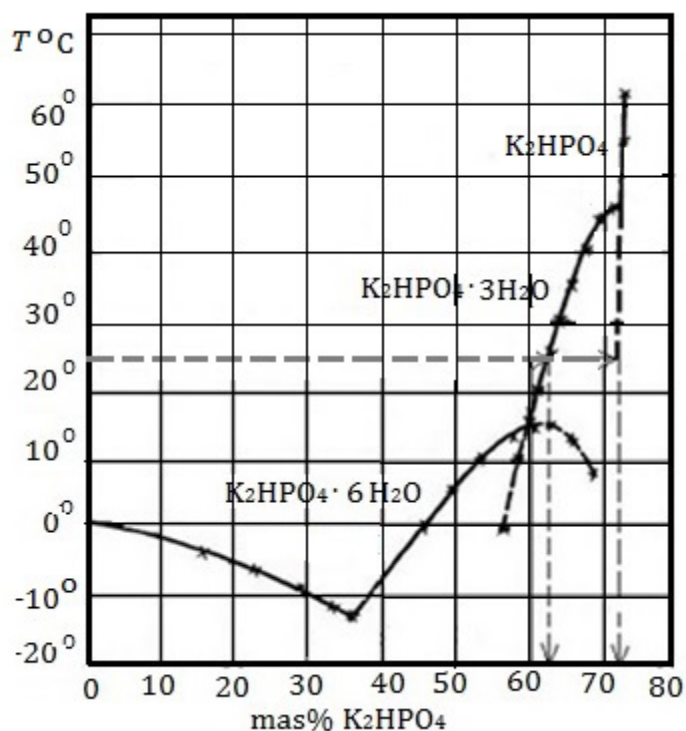


Slika 14. Razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata, $\Delta\phi$, za rastvor $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi $T = 298,15$ K primenom: (a) proširenog Pitzer-ovog modela, (b) Clegg-Pitzer- Brimblecombe-ovog modela: ●– eksperimentalne vrednosti, □– Kabiri-Badri i Zafarani-Moattar ¹³, Δ– Scatchard i Breckenridge ¹².

Sa Slike 14. se može uočiti da se razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskog koeficijenta primenom navedenih modela za obrađene podatke iz Tabele 5. i iz radova Scatchard– i Breckenridge–a ¹² i Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar ¹³ kreću u intervalu $\Delta\phi = \pm 0.008$ (Pitzer–ov model) i $\Delta\phi = \pm 0.010$ (Clegg–Pitzer–Brimblecombe–ov model).

5.1.2. Rastvorljivost K_2HPO_4 u $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K

Na Slici 15. je prikazana rastvorljivost K_2HPO_4 u vodi u funkciji temperature Gmelin¹¹⁶. Sa dijagrama se vidi da je hidratizovana so $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O(cr)$ termodinamički stabilna faza na temperaturi 298.15 K, dok je metastabilna faza, na ovoj temperaturi, anhidrovana so $K_2HPO_4(cr)$.



Slika 15. Dijagram rastvorljivosti za sistem $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ (preuzeto iz Gmelin-a¹¹⁷)

U literaturi⁶ se mogu naći vrednosti molalnosti zasićenog rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ u ravnoteži sa $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ na temperaturi 298,15 K koje iznose: $m_{\text{sat}} = 9,667$ i $9,379 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Noviji podaci za rastvorljivost³³ ukazuju na vrednosti $m_{\text{sat}} = 9.66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $8.68 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a Luff i Reed¹⁷ procenjuju da vrednost rastvorljivosti iznosi $9.988 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Očigledno je da K_2HPO_4 može, pored termodinamički stabilnog oblika $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ oformiti i metastabilne oblike sa promenljivim brojem molova vode, tipa $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$.

U radu Marshall i saradnika¹¹⁷ se navodi podatak o molalnosti rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ u ravnoteži sa $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ koja iznosi $m_{(\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{satd.})} = 18.1806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na temperaturi 318 K i vrednost $m_{(\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{satd.})} = (14,4 \pm 0,4) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na temperaturi $(297 \pm 0.5) \text{ K}$. Kako je navedena vrednost molalnosti rastvora $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ u ovom radu u Tabeli 5. (I serija) na temperaturi 298.15 K bliska vrednosti molalnosti iz rada Marshall-a i saradnika, može se pretpostaviti da vrednost $m_{(\text{K}_2\text{HPO}_4)} = 13.939 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ odgovara rastvoru u ravnoteži sa anhidridom $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$, na temperaturi 298,15 K.

Marshall i saradnici nadalje, ukazuju na mogućnost postojanja kristalohidrata koji sadrži malu količinu vode $K_2HPO_4 \cdot xH_2O(cr)$ ($0 \leq x \leq 0,5$) i pretpostavljaju da je kristalohidrat $K_2HPO_4 \cdot xH_2O(cr)$ u metastabilnom obliku na sobnoj temperaturi.

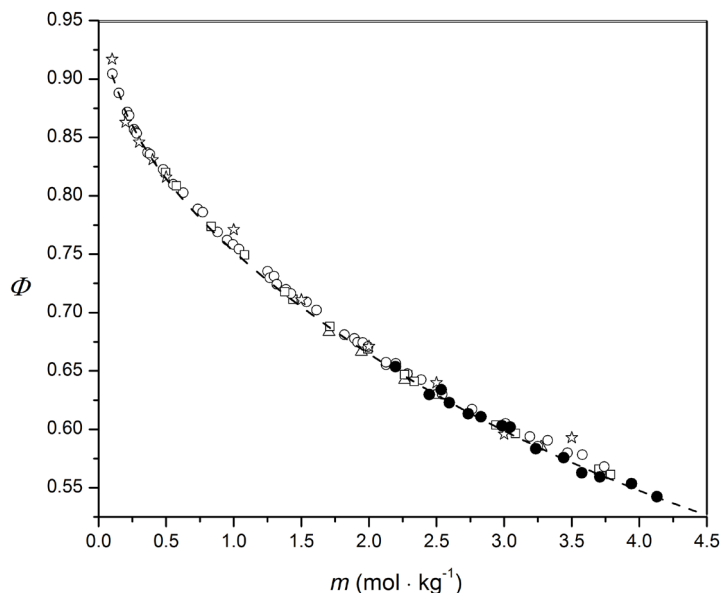
Način na koji prisustvo ovako metastabilnog oblika može da se utvrdi, prema Rard-u¹¹⁵ je da se za različita vremena izopiestičkih uravnotežavanja, dobijaju različite vrednosti molalnosti zasićenog rastvora sa tendencijom opadanja vrednosti molalnosti sa vremenom. Razlika u Gibbsovoj energiji rastvora koja vodi ka prelasku metastabilnog oblika u stabilan oblik je vrlo mala i duga vremena uravnotežavanja su neophodna za dostizanje stabilne ravnoteže ovakvog sistema.

Na osnovu podataka za merenja rastvorljivosti (Tabele 6. III serija) se jasno vidi da je bilo neophodno izvesti niz merenja sa različitim vremenima uravnotežavanja od 2 do 12 dana a da se pri tom molalnost zasićenog rastvora vrlo malo menjala (od $m \sim 10,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $m \sim 10,65 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) i da maksimalno kumulativno vreme uravnotežavanja (46 dana) nije bilo dovoljno da se uspostavi stabilan oblik hidrata. Rezultati iz Tabele 6. ukazuju da je granica zasićenja rastvora u odnosu na $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O(cr)$ $m < 10,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ i da rezultati ukazuju na postojanje čvrste faze $K_2HPO_4 \cdot xH_2O(s)$ sa $x < 3$.

Kako u literaturi postoje izvesne razlike u vrednosti rastvorljivosti K_2HPO_4 u vodi na temperaturi 298,15 K urađena je i IV serija merenja (Tabela 6.). Tokom ponovljenog eksperimenta, vrednosti rastvorljivosti su se slagale u opsegu $\pm 10^{-2}$ a srednja vrednost molalnosti zasićenog rastvora u ravnoteži sa kristalohidratom $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O(cr)$ je iznosila $m_{(K_2HPO_4)} = 9,7509 \pm 0,0023 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ova vrednost je bliža podacima iz literature tako da se predlaže da $m_{(sat)} = 9,7509 \pm 0,0023 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, za sistem $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K, može da se koristi za proračun proizvoda rastvorljivosti i standardne Gibbsove energije rastvora.

5.1.3. Sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K

U Tabeli 8. su prikazani su rezultati izopiastičkih merenja u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15$ K. Podaci za udeo jonske jačine KNO_3 $y = 1$ se odnose na vrednosti osmotskog koeficijenta u sistemu $\text{KNO}_3(\text{aq})$, u opsegu molalnosti od $m = 2.1973$ do $m = 4.1295$ mol·kg⁻¹. Pored ovih vrednosti, u literaturi se mogu naći eksperimentalni rezultati za osmotski koeficijent $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K u radovima: Robinson-a¹¹⁸, u opsegu molalnosti rastvora od $m = 0.1023$ do $m = 3.740$ mol·kg⁻¹, Kirgintsev-a i Lyk'ianov-e⁷⁸, od $m = 1.704$ do $m = 3.710$ mol·kg⁻¹, Bezboruah-a i saradnika⁷⁶, od $m = 1.2719$ do $m = 3.7866$ mol·kg⁻¹ i Zeng-a i saradnika⁸⁰, od $m = 0.4953$ do $m = 3.0825$ mol·kg⁻¹. Izopiastički rezultati su dobijeni korišćenjem $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{KCl}(\text{aq})$ i $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ kao referentnih rastvora, a vrednosti osmotskih koeficijenta iz navedenih radova^{76,78,80,119} su korigovane korišćenjem parametara modela Pitzer-a iz radova: Archer-a⁹⁹ za $\text{NaCl}(\text{aq})$ kao referentan rastvor, Pitzer-a¹⁰⁰ za $\text{CaCl}_2(\text{aq})$, i Archer-a³³ za $\text{KCl}(\text{aq})$. El Guendouzi i Marouani¹¹⁹ su u radu naveli vrednosti osmotskog koeficijenta za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ dobijene higrometrijskom metodom u opsegu molalnosti od $m = 0,1$ do $m = 3,5$ mol·kg⁻¹.



Slika 16.: Osmotski koeficijent u rastvoru $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na $T = 298,15$ K u funkciji molalnosti rastvora: \square – Bezboruah i saradnici⁷⁶; Δ – Kirgintsev i Luk'ianov⁷⁸; \star – Zeng i saradnici⁸⁰; \circ – Robinson¹¹⁸, \diamond – El Guendouzi i Marouani¹¹⁹; \bullet – eksperimentalni podaci.

Eksperimentalni rezultati zajedno sa podacima za osmotske koeficijente iz literature su korišćeni u obradi Proširenim modelom Pitzer-a i modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a. Podaci za osmotske koeficijente u sistemu $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ u funkciji molalnosti rastvora su prikazani na Slici 16.

U Tabeli 11. su date vrednosti parametara proširenog Pitzer-ovog modela i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ sa standardnim devijacijama dobijenim na osnovu proračuna sa tri parametra modela i sa četiri parametra modela.

Tabela 11. Parametri proširenog Pitzer-ovog modela i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ i standardna devijacija, s .

Parametri Pitzer-ovog modela	Parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
$\text{KNO}_3(\text{aq})$ ^a sa tri parametra mešanja	
$\alpha_{\text{KNO}_3}^{\text{EP}} (m^\theta)^{1/2} = 2$	$\alpha_{\text{KNO}_3}^{\text{X}} = 13.0$
$\beta_{\text{KNO}_3}^{(0)} (m^\theta) = -7.4887 \cdot 10^{-2}$	$B_{\text{KNO}_3} = -4.0053$
$\beta_{\text{KNO}_3}^{(1)} (m^\theta) = 3.3809 \cdot 10^{-2}$	
$c_{\text{KNO}_3}^{(0)} (m^\theta)^2 = 2.4106 \cdot 10^{-3}$	$W_{\text{W,KNO}_3} = 0.66127$
	$U_{\text{W,KNO}_3} = -1.9017$
$s = 0.0026$	$s = 0.0032$
$\text{KNO}_3(\text{aq})$ ^a sa četiri parametra mešanja	
$\alpha_{\text{KNO}_3}^{\text{EP}} (m^\theta)^{1/2} = 2$	$\alpha_{\text{KNO}_3}^{\text{X}} = 13.0$
$\omega_{\text{KNO}_3}^{\text{EP}} (m^\theta)^{1/2} = 2.5$	
$\beta_{\text{KNO}_3}^{(0)} (m^\theta) = -9.0443 \cdot 10^{-2}$	$B_{\text{KNO}_3} = -7.0339$
$\beta_{\text{KNO}_3}^{(1)} (m^\theta) = 2.5245 \cdot 10^{-2}$	
$c_{\text{KNO}_3}^{(0)} (m^\theta)^2 = 3.8167 \cdot 10^{-3}$	$W_{\text{W,KNO}_3} = -1.7881$
$c_{\text{KNO}_3}^{(1)} (m^\theta)^2 = 9.0145 \cdot 10^{-2}$	$U_{\text{W,KNO}_3} = -7.7894$
	$V_{\text{W,KNO}_3} = 3.652$
$s = 0.0025$	$s = 0.0029$

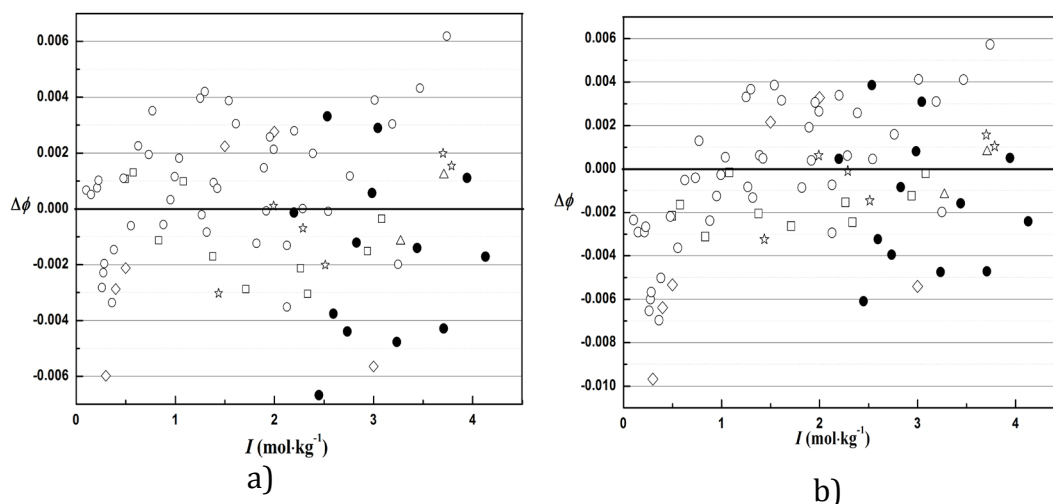
$m^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

^a parametri za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ važe za $m = I_m \leq 4.1295 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Na osnovu podataka za standardne devijacije iz Tabele 11. može se zaključiti da oba modela pokazuju zadovoljavajuće slaganje eksperimentalnih i proračunatih

vrednosti koeficijenta u oba slučaja, sa tri i četiri parametra modela. Nešto bolji rezultati fitovanja se dobijaju modelom Pitzer-a ($s = 0,0026$ sa tri parametra i $s = 0,0025$ sa četiri parametra). Clegg-ov model takođe daje zadovoljavajuće rezultate fitovanja ($s = 0,0032$ sa tri parametra i $s = 0,0029$ sa četiri parametra).

Na Slikama 17.a) i 17.b) su prikazane razlike eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenta u funkciji jonske jačine rastvora, modelima Pitzer-a i Clegg-a, redom sa tri parametra.



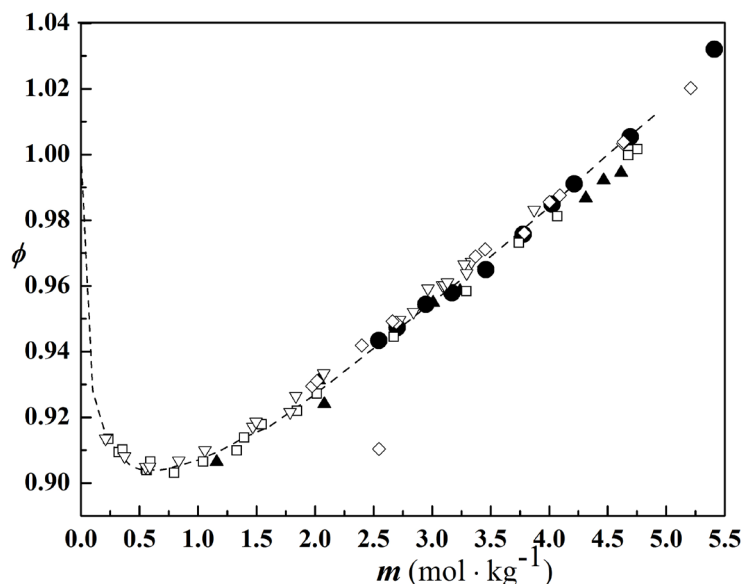
Slika 17. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i izračunatih vrednosti osmotskih koeficijenta primenom a) proširenog Pitzer-ovog modela sa tri parametra čije su vrednosti navedene u prvoj koloni Tabele 11., b) primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a sa tri parametra čije su vrednosti navedene u drugoj koloni Tabele 11. za sistem $\text{KNO}_3(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine I , na temperaturi 298,15 K: \square –Bezboruah i saradnici⁷⁶; Δ – Kirgintsev i Lyk'ianov⁷⁸; \star – Zeng i saradnici⁸⁰; \circ – Robinson¹¹⁸; \diamond – El Guendouzi i Marouani¹¹⁹; \bullet – eksperimentalni podaci.

Najveće razlike u osmotskim koeficijentima, veće od ± 0.005 , se mogu uočiti za podatke El Guendouzi-ja i Marouani-ja, što se može objasniti činjenicom da su autori koristili higrometrijsku metodu i da eksperimentalni podaci nisu mogli biti korigovani na način kako je to objašnjeno za rezultate izopiesticčkih merenja u radovima^{76,78, 80,118}.

5.1.4. Sistem KBr(aq) na temperaturi 298,15 K

U Tabeli 9. su prikazani rezultati izopiastičkih merenja u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15$ K. Podaci za udeo jonske jačine KBr $y = 1$ se odnose na vrednosti osmotskog koeficijenta u sistemu KBr(aq), u opsegu molalnosti od $m = 2.5452$ do $m = 4.6937$ mol·kg⁻¹. Pored ovih vrednosti, u literaturi se mogu naći eksperimentalni rezultati za osmotski koeficijent u sistemu KBr(aq) u sledećim radovima: Frolov-a i saradnika⁶², u opsegu molalnosti od $m = 1,975$ mol·kg⁻¹ do $m = 6,045$ mol·kg⁻¹; Covington-a⁶¹, za opseg molalnosti rastvora od $m = 1.1598$ mol·kg⁻¹ do $m = 4.6142$ mol·kg⁻¹ i Robinson-a^{70,71} u opsegu molalnosti od 0.2347 do 4.755 mol·kg⁻¹ i u opsegu od 0.2104 do 3.872 mol·kg⁻¹.

U obradi rezultata za osmotski koeficijent iz Tabele 9. nije uzeta u obzir eksperimentalna tačka za molalnost KBr(aq) $m = 5.4104$ mol·kg⁻¹ jer se radi o presićenom rastvoru, kao ni za molalnost $m = 2.547$ mol·kg⁻¹ iz rada Frolov-a i saradnika⁶² koja je značajno odstupala u odnosu na vrednosti osmotskog koeficijenta pri bliskoj molalnosti rastvora.



Slika 18: Osmotski koeficijent, ϕ , u funkciji molalnosti rastvora KBr(aq) na $T = 298,15$ K: \blacktriangle – Covington i saradnici⁶¹; \diamond – Frolov i saradnici⁶²; \square – Robinson⁷⁰; ∇ – Robinson⁷¹; \bullet – eksperimentalni podaci.

Na Slici 18. su prikazani eksperimentalni rezultati iz doktorske disertacije (Tabela 9.) i literaturni podaci za osmotski koeficijent KBr(aq) u funkciji molalnosti rastvora na temperaturi 298,15 K.

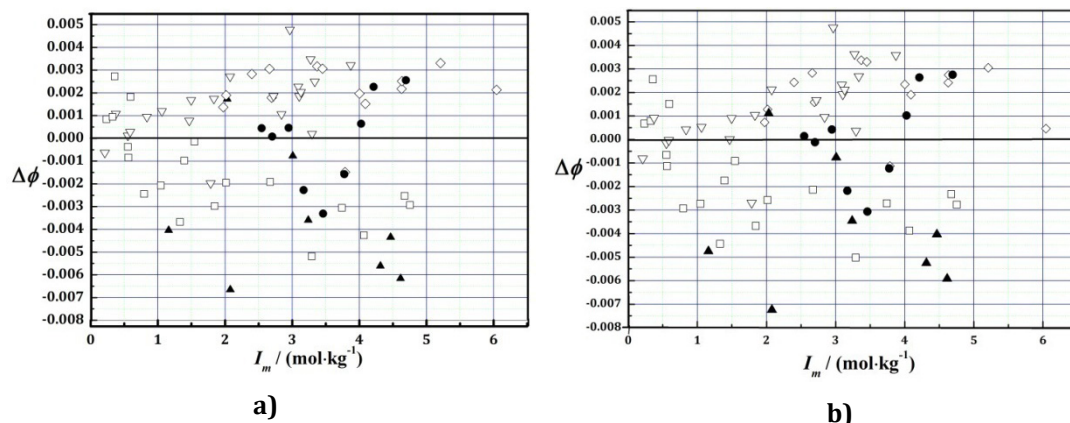
Vrednosti osmotskog koeficijenta su obrađene proširenim modelom Pitzer-a i modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a. Parametri modela za rastvor KBr(aq) su prikazani u Tabeli 3.

Tabela 12. Parametri proširenog modela Pitzer- i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za sistem KBr(aq) na temperaturi 298.15 K i standardna devijacija, s .

Proširen Pitzer-ov model	Clegg-Pitzer-Brimblecombe model
KBr(aq)	
$\alpha_{\text{K,Br}}^{\text{EP}} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2$	$\alpha_{\text{KBr}}^x = 8.0$
$\omega_{\text{K,Br}}^{\text{EP}} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2.5$	
$\beta_{\text{K,Br}}^{(0)} \cdot (m^\circ) = 5.6403 \cdot 10^{-2}$	$B_{\text{KBr}} = 7.4576$
$\beta_{\text{K,Br}}^{(1)} \cdot (m^\circ) = 2.1104 \cdot 10^{-1}$	
$C_{\text{K,Br}}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = -9.6837 \cdot 10^{-4}$	$W_{\text{w,KBr}} = -2.9204$
$C_{\text{K,Br}}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 1.7231 \cdot 10^{-2}$	$U_{\text{w,KBr}} = -1.8217$
$s = 0.0026$	$s = 0.0026$

Za oba modela, vrednost standardne devijacije fitovanja eksperimentalnih podataka za osmotski koeficijent iznosi $s = 0.0026$. Očigledno je da oba modela mogu podjednako uspešno da prikažu osmotski koeficijent u funkciji molalnosti rastvora KBr(aq) na temperaturi 298.15 K.

Na Slikama 18.a) i 18.b) prikazane su razlike u vrednostima osmotskih koeficijenata proračunatih proširenim modelom Pitzer-a (Slika 18.a) i modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a (Slika 18.b) i eksperimentalnih podataka.



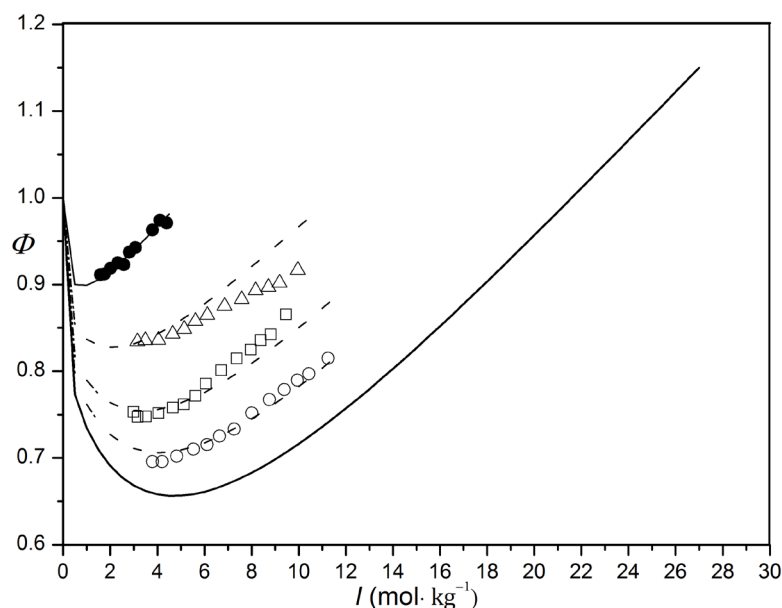
Slika 18. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i izračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata primenom: a) proširenog Pitzer-ovog modela i b) modela Clegg–Pitzer–Brimblecombe-a za sistem KBr(aq) u funkciji jonske jačine I , na temperaturi 298,15 K: ▲– Covington i saradnici⁶¹; ◇–Frolov i saradnici⁶²; □–Robinson⁷⁰; ▽–Robinson⁷¹; ●–eksperimentalni podaci.

Eksperimentalni rezultati iz radova Covington-a i saradnika⁶¹ ($\Delta\phi > 0,006$) kao i Robinson-a⁷⁰ ($\Delta\phi > 0,004$), pokazuju najveće odstupanje od proračunatih vrednosti osmotskog koeficijenta modelima Pitzer-a i Clegg-a.

5.2. Obrada i diskusija rezultata za trokomponentne sisteme

5.2.1. Sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K

Osmotski koeficijenti određeni izopiesticom metodom u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K za udele jonske jačine KCl: $y = 0,08777; 0,09635; 0,21777; 0,22020; 0,45238$ i $0,46159$ (Tabela 7.) prikazani su na Slici 19. Krive zavisnosti osmotskog koeficijenta, ϕ , od jonske jačine rastvora se nalaze u oblasti ograničenoj krivama za osmotske koeficijente čistih rastvora elektrolita KCl(aq) i $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.



Slika 19. Osmotski koeficijenti, ϕ , u funkciji jonske jačine sistema, I , $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K, za različite udele jonske jačine KCl: \circ – $y = (0,08777$ i $0,09635)$; \square – $y = (0,21777$ i $0,22020)$; Δ – $y = (,45238$ i $0,46159)$; \bullet – $y = (1,000)$ gornja kriva-osmotski koeficijent u rastvoru KCl(aq); donja kriva-osmotski koeficijent u rastvoru K_2HPO_4 (aq).

Eksperimentalni rezultati za osmotske koeficijente u ispitivanom sistemu su obrađeni sledećim modelima: prošireni model Pitzer-a, model Scatchard-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a. Obradom eksperimentalnih rezultata za ovaj sistem određeni su parametri mešanja modela, koji su neophodni za proračun srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita. Vrednosti parametara modela za čiste rastvore elektrolita, koji čine mešani rastvor, su za KCl(aq) preuzeti iz rada Archer-a³³ i Clegg-a¹⁰⁷, a za $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ iz Tabele 10.

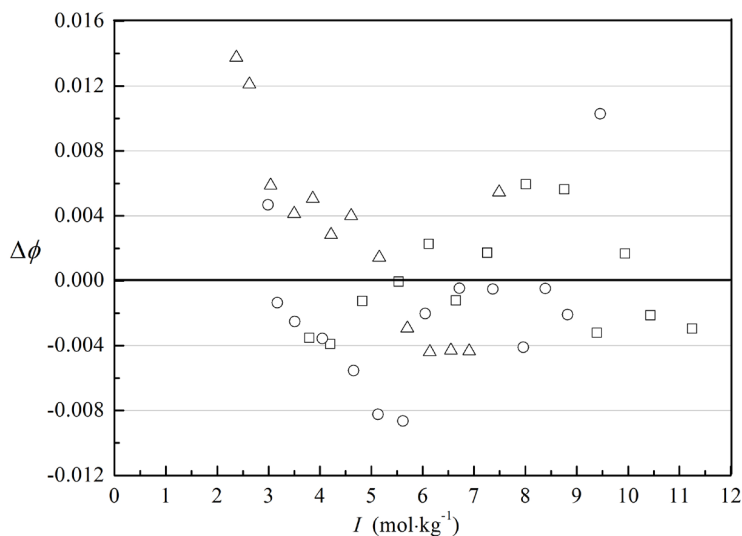
U Tabeli 13. su prikazane vrednosti parametara mešanja Scatchard-ovog modela, b_{ij} , dobijene primenom relacije (55) na eksperimentalne podatke za osmotske koeficijente u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$. Iz Tabele 13. se može videti da se vrednosti standardne devijacije kreću od $s = 9,6 \cdot 10^{-3}$ (jedan parametar mešanja) do $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$ (šest parametara mešanja). Zadovoljavajući rezultati fitovanja podataka se mogu dobiti primenom tri ili četiri parametra mešanja kada standardna devijacija iznosi oko $s \sim 6,0 \cdot 10^{-3}$. Slika 20. prikazuje razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu

{ $y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4$ }(aq) Scatchard-ovim modelom sa šest parametara mešanja iz Tabele 13.

Tabela 13. Parametri mešanja modela Scatchard-a, b_{ij} , za sistem { $y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4$ }(aq) na temperaturi $T = 298,15$ K i standardna devijacija, s .

$b_{01} \cdot (m^0)$	$b_{02} \cdot (m^0)^2$	$b_{03} \cdot (m^0)^3$	$b_{12} \cdot (m^0)^2$	$b_{13} \cdot (m^0)^3$	$b_{23} \cdot (m^0)^3$	$s \cdot 10^3$
$-5,786 \cdot 10^{-4}$						9,6
$-3,724 \cdot 10^{-2}$	$4,7634 \cdot 10^{-3}$					7,8
	$-4,9978 \cdot 10^{-3}$	$6,0050 \cdot 10^{-4}$				8,0
$-5,618 \cdot 10^{-2}$	$1,0360 \cdot 10^{-2}$	$3,7660 \cdot 10^{-4}$				8,0
$-4,6830 \cdot 10^{-2}$	$7,7086 \cdot 10^{-2}$		$2,6941 \cdot 10^{-3}$			7,1
$-1,9719 \cdot 10^{-2}$		$5,1008 \cdot 10^{-4}$	$2,7800 \cdot 10^{-3}$			6,7
		$1,0897 \cdot 10^{-4}$	$9,3684 \cdot 10^{-3}$	$-9,1370 \cdot 10^{-4}$		6,8
			$9,9373 \cdot 10^{-3}$	$-1,5712 \cdot 10^{-3}$	$-5,8185 \cdot 10^{-4}$	6,6
$-5,2094 \cdot 10^{-2}$	$9,2572 \cdot 10^{-3}$	$-1,1359 \cdot 10^{-4}$	$2,5681 \cdot 10^{-3}$			7,2
$-9,7375 \cdot 10^{-2}$	$3,3511 \cdot 10^{-2}$	$-2,6531 \cdot 10^{-3}$	$1,9019 \cdot 10^{-2}$	$-2,3728 \cdot 10^{-3}$		5,9
$-1,0946 \cdot 10^{-1}$	$4,2212 \cdot 10^{-2}$	$-3,8585 \cdot 10^{-3}$	$2,7106 \cdot 10^{-2}$	$-4,7009 \cdot 10^{-3}$	$-1,1847 \cdot 10^{-3}$	5,0

$m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$



Slika 20. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu { $y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4$ }(aq) u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom Scatchard-ovog modela sa šest parametara mešanja { $s = 5.0 \cdot 10^{-3}$ } za udele jonske jačine KCl: ○- $y = (0,08777 \text{ i } 0,09635)$; □- $y = (0,21777 \text{ i } 0,22020)$; Δ- $y = (0,45238 \text{ i } 0,46159)$.

Sa Slike 20. se može uočiti da se najveće razlike u osmotskom koeficijentu javljaju za udeo jonske jačine KCl $y = (0,45238 \text{ i } 0,46159)$ pri jonskoj jačini mešanog rastvora $I \sim 2,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ i za udeo $y = (0,21777 \text{ i } 0,22020)$ pri jonskim jačinama mešanog rastvora $I \sim 5,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $I \sim 9,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Značajne razlike pri većoj jonskoj jačini sistema $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ se mogu objasniti činjenicom da su vrednosti jonske jačine mešanog rastvora veće od granice rastvorljivosti za čist rastvor KCl(aq) koja iznosi $I \sim 5,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

U Tabeli 14. su dati parametri mešanja proširenog Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15 \text{ K}$ dobijeni primenom relacije (57) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da su u relaciji (57) zanemareni elektrostatički članovi višeg reda, definisani jednačinama od (77) do (81), i kada su isti članovi uzeti u obzir.

Tabela 14. Parametri mešanja Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15 \text{ K}$ i standardna devijacija, s .

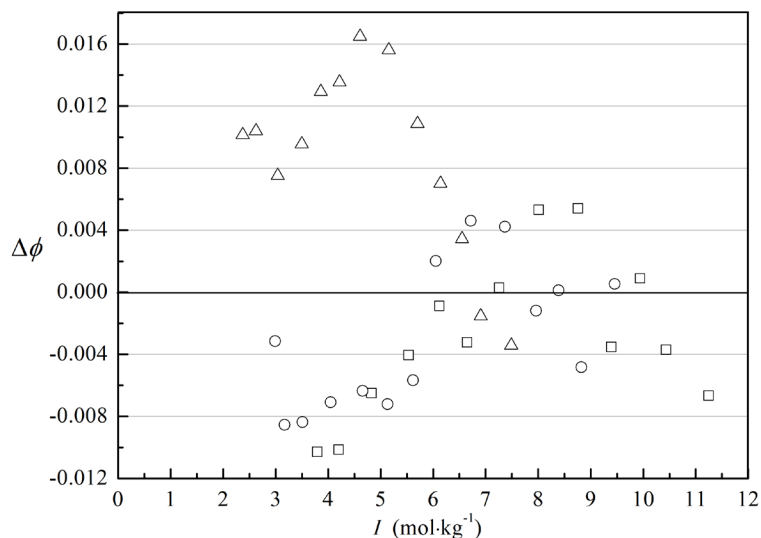
$\theta_{\text{Cl,HPO}_4} (m^\theta)$	$\psi_{\text{Cl,HPO}_4} (m^\theta)^2$	s
bez elektrostatičkih članova višeg reda		
		$14,2 \cdot 10^{-3}$
$1,3057 \cdot 10^{-2}$		$9,5 \cdot 10^{-3}$
	$3,5181 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$-2,4853 \cdot 10^{-2}$	$8,4285 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
sa elektrostatičkim članovima višeg reda		
${}^s\theta_{\text{Cl,HPO}_4} (m^\theta)$	${}^s\psi_{\text{Cl,HPO}_4} (m^\theta)^2$	s
		$27,9 \cdot 10^{-3}$
$4,4782 \cdot 10^{-2}$		$8,2 \cdot 10^{-3}$
	$9,3490 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$2,2454 \cdot 10^{-2}$	$4,5008 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$

$m^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Proširen Pitzer-ov model nije dao zadovoljavajuće rezultate fitovanja u obradi eksperimentalnih podataka ispitivanog sistema što se ogleda u vrednostima standardne devijacije koje se kreću u opsegu od $s = 9,5 \cdot 10^{-3}$ do $s = 7,5 \cdot 10^{-3}$. Slične razlike proračunatih i eksperimentalnih vrednosti osmotskih koeficijenata se dobijaju kada se u proračun uvrste elektrostatički članovi višeg reda kao i kada se

zanemare. Kada se u model Pitzer-a (sa i bez elektrostatičkih članova) uvrste dva parametra mešanja (Tabela 14.) ne dobijaju se bolja slaganja između proračunatih i eksperimentalnih osmotskih koeficijenata ispitivanog sistema.

Razlika (${}^s\theta_{\text{Cl,HPO}_4} - \theta_{\text{Cl,HPO}_4}$) (gde ${}^s\theta_{\text{Cl,HPO}_4}$ predstavlja parametar dobijen primenom modela sa elektrostatičkim članovima višeg reda a $\theta_{\text{Cl,HPO}_4}$ parametar dobijen bez istih članova) kod fitovanja samo sa jednim ili dva parametra mešanja iznosi 0,032 i 0,047 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, redom. Za sistem koji sadrži jone Cl^- i SO_4^{2-} , Pitzer¹⁹ navodi da vrednost razlike u parametru θ dobijene Pitzer-ovim modelom sa elektrostatičkim članovima višeg reda, ${}^s\theta_{\text{Cl,SO}_4}$, i bez istih članova, $\theta_{\text{Cl,SO}_4}$ iznosi (${}^s\theta_{\text{Cl,SO}_4} - \theta_{\text{Cl,SO}_4}$) = 0,050 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bliska vrednost razlike parametra θ za oba sistema može se objasniti pretpostavkom da je $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ jon približno iste veličine kao i jon $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ iz sistema $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$. Model Pitzer-a sa samo dva parametra mešanja ne može u potpunosti da prikaže ponašanje osmotskih koeficijenata u sistemima sa jonima $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ i $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$.



Slika 21. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a sa dva parametra mešanja $\{s = 7.5 \cdot 10^{-3}\}$ bez elektrostatičkih članova višeg reda, za udele jonske jačine KCl: o- $y = (0,08777$ i $0,09635)$; □- $y = (0,21777$ i $0,22020)$; Δ- $y = (0,45238$ i $0,46159)$.

Na Slici 21. su prikazane razlike u eksperimentalnim i proračunatim vrednostima osmotskih koeficijenata proširenim modelom Pitzer-a za sistem $\{y\text{KCl}+(1-$

$y\text{K}_2\text{HPO}_4\text{(aq)}$ u funkciju jonske jačine rastvora na temperaturi $T = 298,15$ K. Najveće razlike osmotskih koeficijenata su dobijene za udeo jonske jačine KCl, $y = (0,45238 \text{ i } 0,46159)$, kada je $\Delta\phi \sim 10^{-2}$.

U Tabeli 15. su prikazani parametri mešanja modela Clegg–Pitzer–Brimblecombe–a, $W_{\text{KCl,HPO}_4}$, $U_{\text{KCl,HPO}_4}$ i $Q_{\text{w,KCl,HPO}_4}$, za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\text{(aq)}$ na temperaturi $T = 298,15$ K dobijeni primenom relacije (96) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da se u relaciji (96) zanemare elektrostatički članovi višeg reda, definisani jednačinama od (90) do (95), i kada se isti članovi uvrste u proračun.

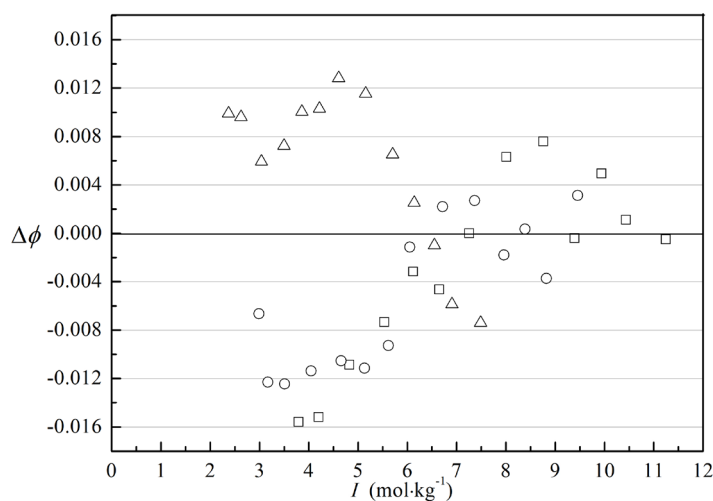
Tabela 15. Parametri mešanja modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\text{(aq)}$ na temperaturi $T = 298,15$ K i standardna devijacija, s .

$W_{\text{KCl,HPO}_4}$	$U_{\text{KCl,HPO}_4}$	$Q_{\text{w,KCl,HPO}_4}$	s
bez elektrostatičkih članova višeg reda			
-0.30996			$9,5 \cdot 10^{-3}$
	0.15947		$8,9 \cdot 10^{-3}$
		-0.2323	$9,5 \cdot 10^{-3}$
-0.3795	-1.3132		$8,8 \cdot 10^{-3}$
3.9702		-3.026	$9,0 \cdot 10^{-3}$
	-1.3111	-0.2792	$8,0 \cdot 10^{-3}$
3.7087	-0.5164	-2.8605	$8,8 \cdot 10^{-3}$
			$8,1 \cdot 10^{-3}$
sa elektrostatičkim članovima višeg reda			
			$12,2 \cdot 10^{-3}$
1,3299			$8,5 \cdot 10^{-3}$
	-5,2213		$12,2 \cdot 10^{-3}$
		0,93068	$8,7 \cdot 10^{-3}$
1,3259	-0,0758		$8,5 \cdot 10^{-3}$
2,8850		-1,0995	$8,3 \cdot 10^{-3}$
	-0,3926	0,9166	$8,8 \cdot 10^{-3}$
3,0135	0,2530	-1,1806	$8,3 \cdot 10^{-3}$

Poređenjem vrednosti standardnih devijacija dobijenih proračunom osmotskih koeficijenata ispitivanog sistema sa jednim parametrom mešanja, sa i bez elektrostatičkih članova višeg reda, može se zaključiti da se modelom Clegg–a ne mogu dobiti bolji rezultati fitovanja kada se u proračun uvrste ili ne uvrste elektrostatički članovi višeg reda. Standardna devijacija sa jednim parametrom

mešanja, u oba slučaja, iznosi $s \sim 9 \cdot 10^{-3}$, a sa dva parametra mešanja $s \sim 8,5 \cdot 10^{-3}$. Kada se za procenu koeficijenata aktivnosti koriste tri parametra mešanja, ne dobija se bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima a standardna devijacija iznosi $s \sim 8,0 \cdot 10^{-3}$.

Slika 22. prikazuje razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a¹⁰⁷ sa dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda ($s = 8,0 \cdot 10^{-3}$) za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine sistema na temperaturi $T = 298,15$ K.



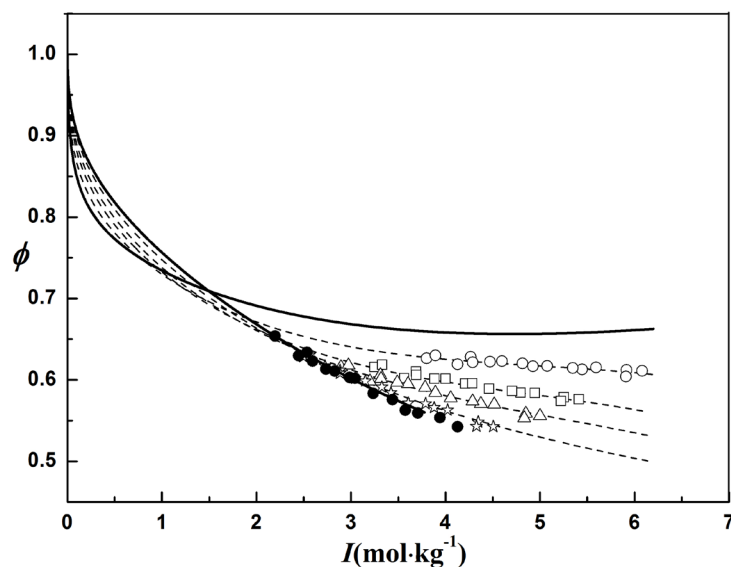
Slika 22. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom modela Clegg-Pitzer—Brimblecombe—a sa dva parametra mešanja $\{s = 8,0 \cdot 10^{-3}\}$ bez elektrostatičkih članova višeg reda za udele jonske jačine KCl: \circ - $y = (0,08777$ i $0,09635)$; \square - $y = (0,21777$ i $0,22020)$; Δ - $y = (0,45238$ i $0,46159)$.

Najveće razlike u osmotskim koeficijentima, $\Delta\phi \sim 10^{-2}$, se javljaju za udeo jonske jačine KCl: $y = (0,45238$ i $0,46159)$. Na osnovu vrednosti standardnih devijacija, iz Tabela 13, 14 i 15, dobijenih fitovanjem eksperimentalnih rezultata primenom sva tri modela može se zaključiti sledeće: kada se u proračun osmotskih koeficijenata uvrste dva parametra mešanja u svakom od modela, dobijaju se vrednosti standardne devijacije u intervalu od $s = 7,5 \cdot 10^{-3}$ do $s = 8,0 \cdot 10^{-3}$.

Primenom modela Scatchard-a sa tri parametra mešanja dobija se vrednost standardne devijacije $s=6,6 \cdot 10^{-3}$ a primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, $s = 8,1 \cdot 10^{-3}$. Najbolje slaganje eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata se dobija modelom Scatchard-a sa šest parametara mešanja kada vrednost standardne devijacije iznosi $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$.

5.2.2. Sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K

Osmotski koeficijenti određeni izopiesticom metodom u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K u funkciji jonske jačine sistema, za udele jonske jačine KNO_3 : $y = 0,20581$; $0,43631$; $0,61099$; $0,83170$ i 1 (Tabela 8.) prikazani su na Slici 23. Vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ opadaju sa porastom jonske jačine rastvora.



Slika 23. Osmotski koeficijenti, ϕ u funkciji jonske jačine sistema, I , $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K, za različite udele jonske jačine KNO_3 : \circ - $y = 0,20581$; \square - $y = 0,43631$; Δ - $y = 0,61099$; \star - $y = 0,83170$; \bullet - $y = 1$; gornja kriva-osmotski koeficijent u rastvoru $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ i donja kriva-osmotski koeficijent u rastvoru $\text{KNO}_3(\text{aq})$.

Eksperimentalni rezultati za osmotske koeficijente u ispitivanom sistemu su obrađeni sledećim modelima: prošireni model Pitzer-a, model Scatchard-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a. Obradom eksperimentalnih rezultata za ovaj sistem određeni su parametri mešanja modela, koji su neophodni za proračun srednjih

jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita. Vrednosti parametara modela za čiste rastvore elektrolita, koji čine mešani rastvor, su za $\text{KNO}_3(\text{aq})$ preuzeti iz Tabele 11. a za $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ iz Tabele 10.

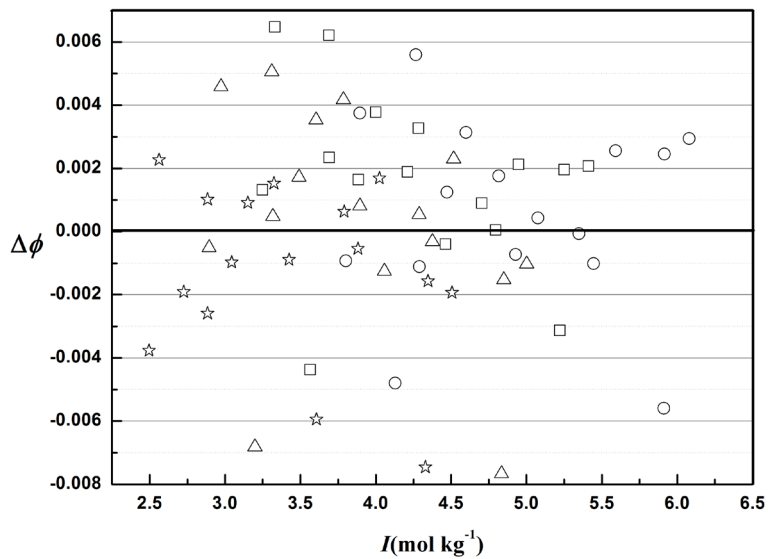
U Tabeli 16. su prikazane vrednosti parametara mešanja Scatchard-ovog modela, b_{ij} , dobijeni primenom relacije (55) na eksperimentalne podatke za osmotske koeficijente u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ kao i standardne devijacije za različite kombinacije parametara mešanja. Iz Tabele 16. se može videti da se vrednosti standardne devijacije kreću od $s = 6,3 \cdot 10^{-3}$ (tri parametra mešanja) do $s = 2,8 \cdot 10^{-3}$ (šest parametara mešanja). Zadovoljavajući rezultati fitovanja podataka se mogu dobiti primenom dva ili tri parametra mešanja kada se standardna devijacija kreće oko $s \sim 4,0 \cdot 10^{-3}$. Slika 24. prikazuje razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ Scatchard-ovim modelom sa tri parametra mešanja (Tabela 16).

Tabela 16. Parametri mešanja modela Scatchard-a, b_{ij} , za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K i standardne devijacije, s .

$b_{01} (m^\theta)$	$b_{02} (m^\theta)^2$	$b_{03} (m^\theta)^3$	$b_{12} (m^\theta)^2$	$b_{13} (m^\theta)^3$	$b_{23} (m^\theta)^3$	$s \cdot 10^3$
$8.4066 \cdot 10^{-3}$						5.2
$-2.8196 \cdot 10^{-2}$	$8.1518 \cdot 10^{-3}$					4.2
	$-3.0681 \cdot 10^{-3}$	$1.0744 \cdot 10^{-3}$				4.4
$-1.4602 \cdot 10^{-1}$	$6.0294 \cdot 10^{-2}$	$-6.1345 \cdot 10^{-3}$				3.1
$-2.4110 \cdot 10^{-2}$	$7.1590 \cdot 10^{-3}$		$-6.4696 \cdot 10^{-4}$			4.1
$-6.0655 \cdot 10^{-3}$		$6.6724 \cdot 10^{-4}$	$-9.2417 \cdot 10^{-4}$			4.3
			$-1.5157 \cdot 10^{-2}$	$2.8395 \cdot 10^{-3}$	$1.4315 \cdot 10^{-3}$	6.3
$-1.7273 \cdot 10^{-1}$	$7.8051 \cdot 10^{-2}$	$-8.0809 \cdot 10^{-3}$	$4.7110 \cdot 10^{-3}$	$-1.4635 \cdot 10^{-3}$	$7.0849 \cdot 10^{-4}$	2.8

$m^\theta = 1 \text{ mol}^\circ \text{ kg}^{-1}$.

Najniža standardna devijacija za model Scatchard-a sa tri parametra mešanja b_{01} , b_{02} i b_{03} iznosi $s = 3,1 \cdot 10^{-3}$. Primenom Scatchard-ovog modela sa dva parametra mešanja takođe se mogu dobiti relativno male razlike proračunatih od eksperimentalnih vrednosti osmotskih koeficijenata kada je standardna devijacija $s \sim 4,2 \cdot 10^{-3}$ i $s \sim 4,4 \cdot 10^{-3}$.



Slika 24. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom Scatchard-ovog modela sa tri parametra mešanja b_{01} , b_{02} , b_{03} $\{s = 3.1 \cdot 10^{-3}\}$ za udele jonske jačine KNO_3 : o – $y = 0,20581$; \square – $y = 0,43631$; Δ – $y = 0,61099$; \star – $y = 0,83170$.

Razlike u osmotskim koeficijentima, $|\Delta\phi| > 0,004$ se javljaju za sve udele jonske jačine KNO_3 u čitavom opsegu jonske jačine mešanog rastvora. Nešto veća odstupanja proračunatih od eksperimentalnih osmotskih koeficijenata, $|\Delta\phi| > 0,006$, su prisutne kod nekoliko eksperimentalnih tačaka za udele jonske jačine KNO_3 $y = (0,436310; 0,61099 \text{ i } 0,83170)$.

U Tabeli 17. su dati parametri mešanja proširenog Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K dobijeni primenom relacije (57) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da se u relaciji (57) za osmotski koeficijent mešanog rastvora zanemare elektrostatički članovi višeg reda, definisani jednačinama od (77) do (81), i kada se isti članovi uvrste u proračun.

Tabela 17. Parametri mešanja proširenog Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K i standardne devijacije, s .

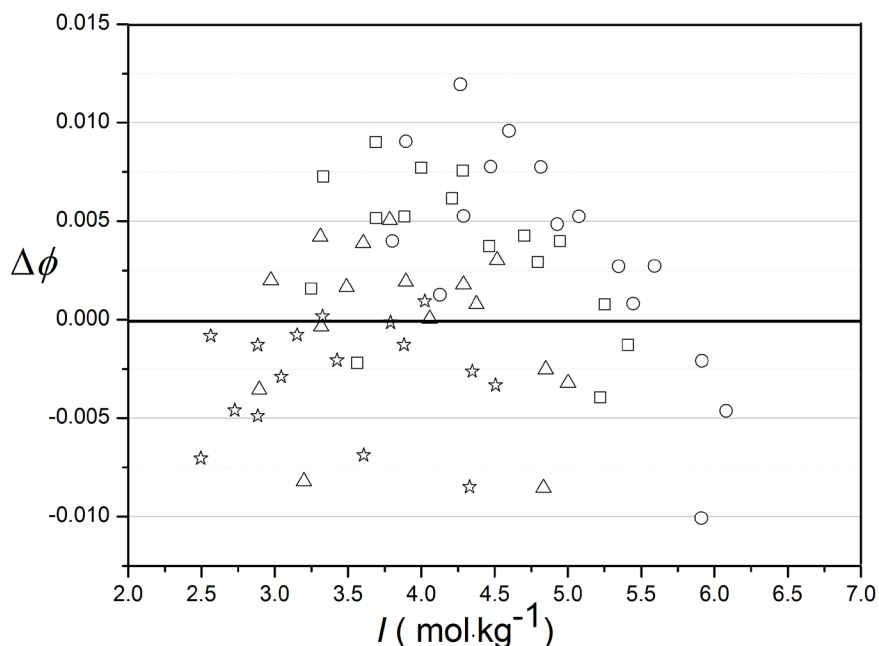
$\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4} (m^\theta)$	$\psi_{\text{K,NO}_3,\text{HPO}_4} (m^\theta)^2$	s
bez elektrostatičkih članova višeg reda		
-4.5207·10 ⁻²		14.9 ·10 ⁻³
	-1.1776 ·10 ⁻²	9.0 ·10 ⁻³
-1.7089·10 ⁻²	3.6606·10 ⁻²	10.5 ·10 ⁻³
		5.4 ·10 ⁻³
${}^s\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4} (m^\theta)$	$\psi_{\text{K,NO}_3,\text{HPO}_4} (m^\theta)^2$	s
sa elektrostatičkim članovima višeg reda		
-8.3856·10 ⁻³		6.4 ·10 ⁻³
	-1.523 ·10 ⁻³	7.7 ·10 ⁻³
-1.1294 ·10 ⁻¹	-3.0453 ·10 ⁻²	7.3 ·10 ⁻³
		5.0 ·10 ⁻³

$m^\theta = 1 \text{ mol}^\circ \text{ kg}^{-1}$

Proširen Pitzer-ov model nije dao zadovoljavajuće rezultate fitovanja u obradi eksperimentalnih podataka ispitivanog sistema što se ogleda u vrednostima standardne devijacije koje se kreću u opsegu od $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$ do $s = 10,5 \cdot 10^{-3}$. Nešto niže razlike proračunatih i eksperimentalnih vrednosti osmotskih koeficijenata se dobijaju kada se u proračun uvrste elektrostatički članovi višeg reda. Tada vrednost standardne devijacije opada sa $s = 10,5 \cdot 10^{-3}$ na $s = 7,7 \cdot 10^{-3}$. Najniže vrednosti standardne devijacije se dobijaju sa dva parametra mešanja, kada se zanemare i kada se u proračun koeficijenata uvrste elektrostatički članovi višeg reda, $s = 5,4 \cdot 10^{-3}$ i $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$, redom.

Razlike (${}^s\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4} - \theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4}$) (gde ${}^s\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4}$ predstavlja parametar dobijen primenom elektrostatičkih članova višeg reda a $\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4}$ parametar dobijen bez istih članova) kod fitovanja podataka samo sa jednim ili dva parametra mešanja iznose 0,037 i 0,058 kg·mol⁻¹, redom. Razlike u vrednostima ovih parametara za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ iznose $\Delta\theta = {}^s\theta_{\text{Cl,HPO}_4} - \theta_{\text{Cl,HPO}_4} = (0,032 \text{ i } 0,047) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, a za sistem sa jonima Cl⁻ i SO₄²⁻, iz rada Pitzer-a¹⁹, (${}^s\theta_{\text{Cl,SO}_4} - \theta_{\text{Cl,SO}_4}$) = 0,050 kg·mol⁻¹. Poređenjem vrednosti razlika u parametrima koje su istog reda veličine, može se zaključiti da se u navedenim rastvorima javljaju slične interakcije među anjonima.

Na Slici 25. su prikazane razlike u eksperimentalnim i proračunatim vrednostima osmotskih koeficijenata dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ sa dva parametra mešanja iz Tabele 17. ($s = 5.0 \cdot 10^{-3}$) sa elektrostatičkim članovima višeg reda, u funkciju jonske jačine rastvora na temperaturi $T = 298,15$ K. Najveće razlike u osmotskim koeficijentima su dobijene za udele jonske jačine KNO_3 $y = (0,20581 \text{ i } 0,43631)$, kada je $\Delta\phi \sim 10^{-2}$, za jonske jačine rastvora od $I \sim 3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $I \sim 5,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Slika 25. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a sa dva parametra mešanja i elektrostatičkim članovima višeg reda $\{s = 5,0 \cdot 10^{-3}\}$ za udele jonske jačine KNO_3 : o- $y = 0,20581$; □- $y = 0,43631$; Δ- $y = 0,61099$; ☆- $y = 0,83170$.

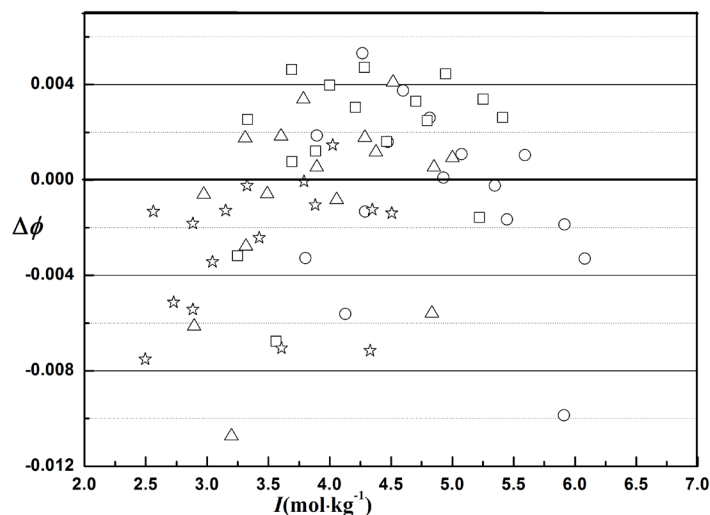
U Tabeli 18. su prikazani parametri mešanja modela Clegg–Pitzer–Brimblecombe-a, $W_{\text{KCl,HPO}_4}$, $U_{\text{KCl,HPO}_4}$ i $Q_{\text{KCl,HPO}_4}$, za sistem $\{y \text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K dobijeni primenom relacije (96) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da se u relaciji (96) uvrste i zanemare elektrostatički članovi višeg reda.

Tabela 18. Parametri mešanja Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ovog modela za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K i standardne devijacije, s , bez elektrostatičkih članova višeg reda

$W_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$	$U_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$	$Q_{\text{W,KNO}_3,\text{HPO}_4}$	s
- 7,1407			$42,8 \cdot 10^{-3}$
	- 40,547		$6,9 \cdot 10^{-3}$
		- 4,55	$38,6 \cdot 10^{-3}$
- 6,9563	- 4,922		$6,0 \cdot 10^{-3}$
10,649		- 11,316	$6,5 \cdot 10^{-3}$
	- 5,751	- 4,416	$5,3 \cdot 10^{-3}$
16,405	-8,0674	- 14,784	$5,4 \cdot 10^{-3}$
			$3,8 \cdot 10^{-3}$
sa elektrostatičkim članovima višeg reda			
$W_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$	$U_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$	$Q_{\text{W,KNO}_3,\text{HPO}_4}$	s
			$31,1 \cdot 10^{-3}$
- 5,1259			$6,0 \cdot 10^{-3}$
	- 29,322		$27,9 \cdot 10^{-3}$
		- 3,2676	$5,3 \cdot 10^{-3}$
- 4,9835	- 3,801		$5,7 \cdot 10^{-3}$
9,5257		- 9,3194	$4,7 \cdot 10^{-3}$
	- 4,3797	- 3,1655	$4,9 \cdot 10^{-3}$
14,068	- 6,366	- 12,057	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka ispitivanog sistema modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a ukazuju na činjenicu da se najveća odstupanja proračunatih vrednosti dobijaju sa jednim parametrom mešanja, naročito sa parametrom $U_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$, kada standardna devijacija iznosi $s = 38,6 \cdot 10^{-3}$ i $s = 27,9 \cdot 10^{-3}$ (Tabela 18.). Parametar $Q_{\text{W,KNO}_3,\text{HPO}_4}$, koji opisuje interakcije jona u rastvoru sa rastvaračem, značajno utiče na bolje rezultate fitovanja koeficijenata jer u ovom slučaju standardna devijacija iznosi $s = 6,0 \cdot 10^{-3}$ (sa članovima višeg reda) i $s = 5,3 \cdot 10^{-3}$ (bez članova višeg reda). Ovaj parametar utiče na sniženje vrednosti standardne devijacije kada se proračun koeficijenata izvede u kombinaciji sa još jednim parametrom, bilo da je reč o parametru $W_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$ ili $U_{\text{KNO}_3,\text{HPO}_4}$. Kada se u proračun koeficijenata uvrste sva tri parametra mešanja, slaganja proračunatih i eksperimentalnih vrednosti koeficijenata su znatno bolja i iznose $s \sim 4 \cdot 10^{-3}$.

Slika 26. prikazuje razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a¹⁰⁷ sa tri parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda ($s = 3,8 \cdot 10^{-3}$) za sistem $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine sistema na temperaturi $T = 298,15$ K.



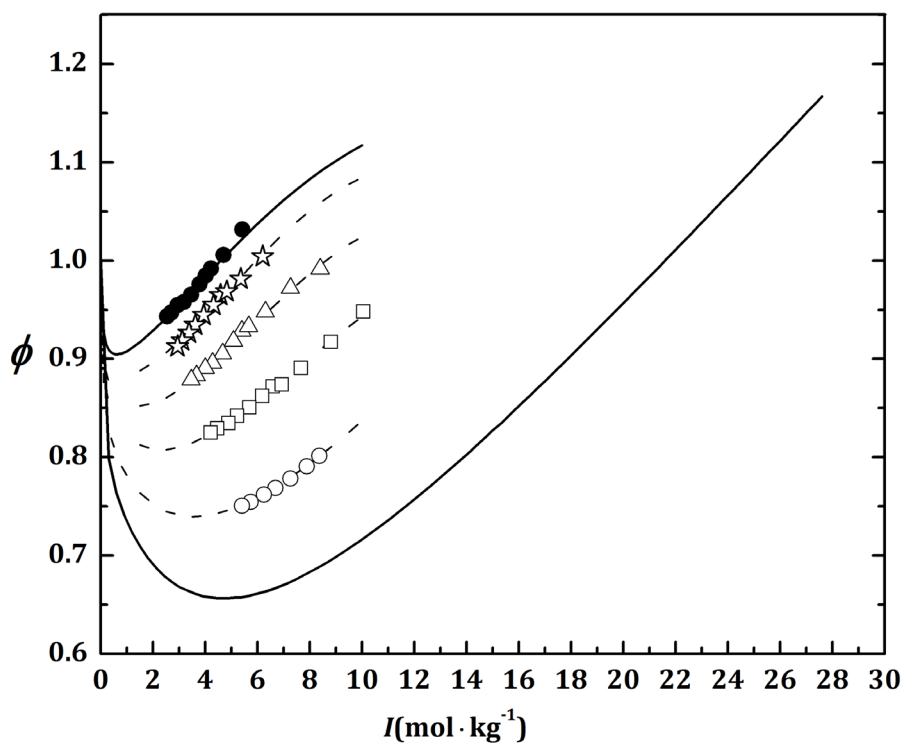
Slici 26. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom modela Clegg-Pitzer—Brimblecombe—a sa 3 parametra mešanja $\{s = 3,8 \cdot 10^{-3}\}$ bez elektrostatičkih članova višeg reda za udele jonske jačine KNO_3 : o- $y = 0,20581$; □- $y = 0,43631$; Δ- $y = 0,61099$; ☆- $y = 0,83170$.

Najveće razlike u osmotskim koeficijentima, $\Delta\phi > -0,006$, se javljaju za udeo jonske jačine KNO_3 koji iznosi $y = 0,83170$. Pregledom vrednosti standardnih devijacija, iz Tabela 16, 17 i 18, dobijenih fitovanjem eksperimentalnih rezultata primenom sva tri modela može se zaključiti sledeće: kada se u proračun osmotskih koeficijenata uvrste dva parametra mešanja u svakom od modela, dobijaju se vrednosti standardne devijacije u opsegu od $s = 4,2 \cdot 10^{-3}$ (Scatchard) do $s = 4,7 \cdot 10^{-3}$ (Clegg) i $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$ (Pitzer); najniža vrednost standardne devijacije dobijena primenom modela Scatchard-a sa tri parametra mešanja iznosi $s = 3,1 \cdot 10^{-3}$ a primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, $s = 3,7 \cdot 10^{-3}$; najbolje slaganje eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata se dobija

modelom Scatchard–a sa šest parametara mešanja kada vrednost standardne devijacije iznosi $s = 2,8 \cdot 10^{-3}$.

5.2.3. Sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K

Osmotski koeficijenti određeni izopiesticom metodom u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15\text{ K}$ u funkciji jonske jačine sistema, za udele jonske jačine KBr: $y = 0,18328; 0,38241; 0,58031; 0,79168$ i 1 (Tabela 9.) prikazani su na Slici 27. Na Slici su prikazane i krive zavisnosti osmotskih koeficijenata od jonske jačine čistih rastvora KBr(aq) i $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ dobijene proširenim modelom Pitzer–a sa parametrima iz Tabela 10. i 19., redom.



Slici 27. Zavisnost osmotskih koeficijenata, ϕ , od jonske jačine, I , za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298.15 K, za udele jonske jačine KBr: \circ – $y = 0.18328$; \square – $y = 0.38241$; \triangle – $y = 0.58031$; \star – $y = 0.79168$; \bullet – $y = 1$; gornja kriva – osmotski koeficijent u rastvoru KBr(aq); donja kriva – osmotski koeficijent u rastvoru $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

Vrednosti osmotskih koeficijenata ispitivanog sistema za različite udele jonske jačine KBr, y , se nalaze između vrednosti koeficijenata za čiste rastvore koji su

konstituenti mešanog. Sa porastom udela jonske jačine KBr od $y \sim 0,2$ do $y = 1$ i porastom ukupne jonske jačine rastvora, rastu vrednosti osmotskih koeficijenata u rastvoru.

Eksperimentalni rezultati za osmotske koeficijente u ispitivanom sistemu su obrađeni sledećim modelima: prošireni model Pitzer-a, model Scatchard-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a. Obradom eksperimentalnih rezultata za ovaj sistem određeni su parametri mešanja modela, koji su neophodni za proračun srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita. Vrednosti parametara modela za čiste rastvore elektrolita, koji čine mešani rastvor, su za KBr(aq) preuzeti iz Tabele 12. a za K₂HPO₄(aq) iz Tabele 10.

U Tabeli 19. su prikazane vrednosti parametara mešanja Scatchard-ovog modela, b_{ij} , dobijeni primenom relacije (55) na eksperimentalne podatke za osmotske koeficijente u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) kao i standardne devijacije za različite kombinacije parametara mešanja.

Tabela 19. Parametri mešanja modela Scatchard-a, b_{ij} , za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) na temperaturi $T = 298.15$ K i standardne devijacije, s .

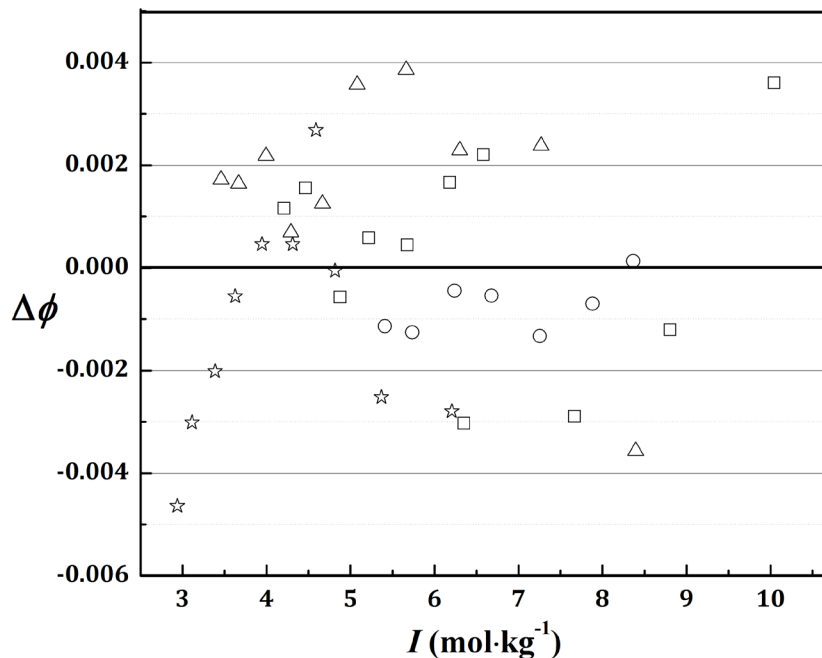
$b_{01} \cdot (m^\circ)$	$b_{02} \cdot (m^\circ)^2$	$b_{03} \cdot (m^\circ)^3$	$b_{12} \cdot (m^\circ)^2$	$b_{13} \cdot (m^\circ)^3$	$b_{23} \cdot (m^\circ)^3$	$s \cdot 10^3$
$-6.5080 \cdot 10^{-3}$						9.0
$-2.0035 \cdot 10^{-2}$	$2.0422 \cdot 10^{-3}$					8.0
	$-4.2945 \cdot 10^{-3}$	$4.6711 \cdot 10^{-4}$				7.9
$-3.1410 \cdot 10^{-3}$	$-3.3458 \cdot 10^{-3}$	$3.9982 \cdot 10^{-4}$				7.9
$-3.5206 \cdot 10^{-2}$	$5.0782 \cdot 10^{-3}$		$4.4394 \cdot 10^{-3}$			3.1
$-1.8553 \cdot 10^{-2}$		$3.5712 \cdot 10^{-4}$	$4.2629 \cdot 10^{-3}$			3.4
		$-1.4517 \cdot 10^{-5}$	$8.3930 \cdot 10^{-3}$	$-7.4030 \cdot 10^{-4}$		7.0
			$1.0518 \cdot 10^{-2}$	$-1.2364 \cdot 10^{-3}$	$-5.3748 \cdot 10^{-4}$	6.5
$-4.2218 \cdot 10^{-2}$	$7.2939 \cdot 10^{-3}$	$-1.6181 \cdot 10^{-4}$	$4.4907 \cdot 10^{-3}$			3.1
$-6.2915 \cdot 10^{-2}$	$1.3985 \cdot 10^{-2}$	$-7.0355 \cdot 10^{-4}$	$1.1034 \cdot 10^{-2}$	$-9.5916 \cdot 10^{-4}$		2.3
$-7.2930 \cdot 10^{-2}$	$1.7711 \cdot 10^{-2}$	$-1.0021 \cdot 10^{-3}$	$1.3164 \cdot 10^{-2}$	$-1.3567 \cdot 10^{-3}$	$-2.676 \cdot 10^{-4}$	2.2

$m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Iz Tabele 19. se može videti na osnovu vrednosti standardnih devijacija, da se modelom Scatchard-a sa jednim ili sa dva parametra mešanja dobijaju veća odstupanja proračunatih vrednosti koeficijenata u odnosu na eksperimentalne ($s \sim 8.0 \cdot 10^{-3}$). Scatchard-ovim modelom sa tri parametra mešanja, b_{01} , b_{02} i b_{12} , se dobija standardna devijacija $s = 0.0031$, dok sa kombinacijom parametara b_{01} ,

b_{03} i b_{12} standardna devijacija $s = 0.0034$. Model Scatchard-a sa četiri ili više parametara mešanja daje znatno manja odstupanja proračunatih od eksperimentalnih vrednosti koeficijenata i standardne devijacije od $s = 0.0031$ do $s = 0.0022$. Najnižu vrednost standardne devijacije $s = 0.0022$ moguće je dobiti kada se u jednačinu Scatchard-a uvrsti svih šest parametara mešanja.

Slika 28. prikazuje razlike između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ Scatchard-ovim modelom sa pet parametara mešanja i standardnom devijacijom $s = 0,0023$ (Tabela 19).



Slika 28. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom Scatchard-ovog modela sa pet parametara mešanje $\{s = 2,3 \cdot 10^{-3}\}$ za udele jonske jačine KBr, y : \circ - $y = 0.18328$; \square - $y = 0.38241$; \triangle - $y = 0.58031$; \star - $y = 0.79186$.

Sa Slike 28. se može uočiti da se razlike u vrednostima osmotskih koeficijenata kreću u intervalu $|\Delta\phi| \sim 0,004$, te je očigledno da se modelom Scatchard-a mogu uspešno fitovati podaci za osmotske koeficijente ovog sistema.

U Tabeli 20. su dati parametri mešanja proširenog Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K dobijeni primenom

relacije (57) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da se u relaciji (57) uvrste i zanemare elektrostatički članovi višeg reda, definisani jednačinama od (77) do (81).

Tabela 20. Parametri mešanja proširenog Pitzer-ovog modela za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K i standardne devijacije, s .

$\theta_{\text{Br,HPO}_4} \cdot (m^\circ)$	$\psi_{\text{K,Br,HPO}_4} \cdot (m^\circ)^2$	s
bez elektrostatičkih članova višeg reda		
		$11.4 \cdot 10^{-3}$
$1.5243 \cdot 10^{-2}$		$7.9 \cdot 10^{-3}$
	$3.2517 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
$3.4055 \cdot 10^{-3}$	$2.5632 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$
sa elektrostatičkim članovima višeg reda		
${}^s\theta_{\text{Br,HPO}_4} (m^\circ)$	$\psi_{\text{K,Br,HPO}_4} \cdot (m^\circ)^2$	s
		$26.1 \cdot 10^{-3}$
$4.7391 \cdot 10^{-2}$		$8.5 \cdot 10^{-3}$
	$9.507 \cdot 10^{-3}$	$12.3 \cdot 10^{-3}$
$5.248 \cdot 10^{-2}$	$-1.1018 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$

$m^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

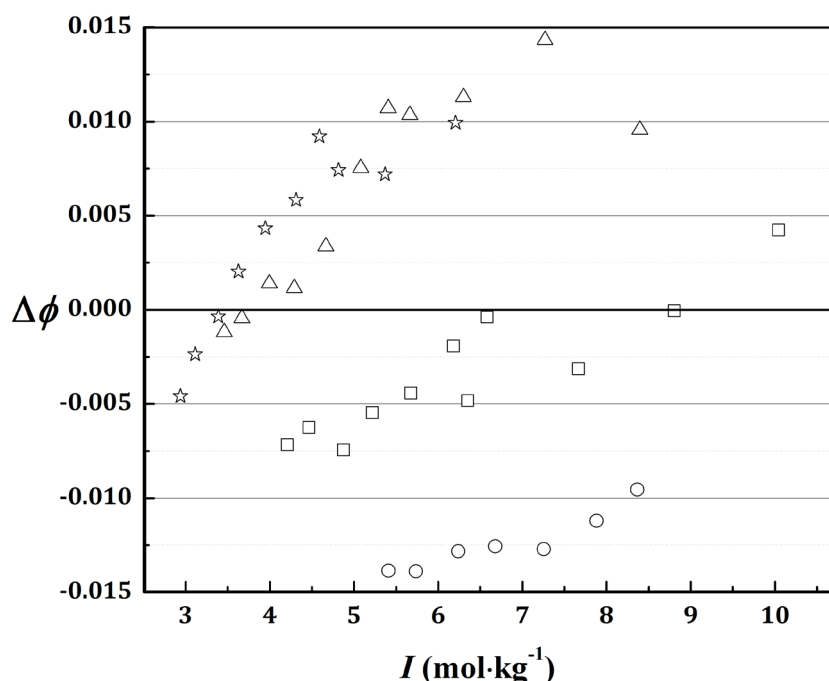
Na osnovu vrednosti standardnih devijacija iz Tabele 20. se može zaključiti da se proširenim Pitzer-ovim modelom ne mogu uspešno fitovati eksperimentalni podaci za osmotske koeficijente ispitivanog sistema. Korišćenjem elektrostatičkih članova višeg reda, u relaciji za proračun osmotskih koeficijenata Pitzer-ovog modela, ne dobijaju se značajna poboljšanja u fitovanju. Standardne devijacije dobijene primenom jednog ili dva parametra mešanja, imaju približno istu vrednost koja iznosi $s \sim 8,0 \cdot 10^{-3}$ sem u slučaju primene parametra $\psi_{\text{K,Br,HPO}_4}$ sa elektrostatičkim članovima višeg reda kada je standardna devijacija $s = 12,3 \cdot 10^{-3}$. Najbolje slaganje eksperimentalnih i proračunatih osmotskih koeficijenata se dobija kada se u proračun uvrste oba parametra mešanja i izostave elektrostatički članovi višeg reda ($s = 7,8 \cdot 10^{-3}$).

Razlike (${}^s\theta_{\text{Br,HPO}_4} - \theta_{\text{Br,HPO}_4}$) (gde ${}^s\theta_{\text{Br,HPO}_4}$ predstavlja parametar dobijen modelom sa elektrostatičkim članovima višeg reda a $\theta_{\text{Br,HPO}_4}$ parametar dobijen bez istih članova) kod fitovanja samo sa jednim ili dva parametra mešanja iznose 0,032 i 0,049 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, redom. Razlike u vrednostima ovih parametara za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ iznose $\Delta\theta = {}^s\theta_{\text{Cl,HPO}_4} - \theta_{\text{Cl,HPO}_4} = (0,032 \text{ i } 0,047) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, a za sistem

$$\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq}) \Delta\theta = {}^s\theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4} - \theta_{\text{NO}_3,\text{HPO}_4} = (0.037 \text{ and } 0.058) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Slične vrednosti razlika u parametru, naročito za sisteme $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ ukazuje na sličan tip interakcija medju anjonima.

Na Slici 29. su prikazane razlike u eksperimentalnim i proračunatim vrednostima osmotskih koeficijenata dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ sa jednim parametrom mešanja iz Tabele 20. ($s = 7,9 \cdot 10^{-3}$) bez elektrostatičkih članova višeg reda, u funkciju jonske jačine rastvora na temperaturi $T = 298,15 \text{ K}$.



Slika 29. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15 \text{ K}$, dobijene primenom proširenog modela Pitzer-a sa jednim parametrom mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda $\{s = 7,9 \cdot 10^{-3}\}$ za udele jonske jačine KBr, \circ - $y = 0.18328$; \square - $y = 0.38241$; \triangle - $y = 0.58031$; \star - $y = 0.79186$.

Sa Slike 29. se može uočiti da su razlike u osmotskim koeficijentima grupisane u zavisnosti od podataka za različite udele jonske jačine KBr u jonskoj jačini mešanog rastvora i da se najmanje razlike javljaju za udeo $y = 0.38241$. Očigledno je da se Pitzer-ovim modelom ne mogu uspešno prikazati eksperimentalni rezultati za koeficijente aktivnosti u ovom sistemu.

U Tabeli 21. su prikazani parametri mešanja modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, W_{K,Cl,HPO_4} , U_{K,Cl,HPO_4} i Q_{K,Cl,HPO_4} , za sistem $\{y KBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi $T = 298,15$ K dobijeni primenom relacije (96) na eksperimentalne rezultate za osmotske koeficijente. Obrada podataka je izvedena na način da se u relaciji (96) uvrste i zanemare elektrostatički članovi višeg reda, definisani jednačinama od (90) do (95).

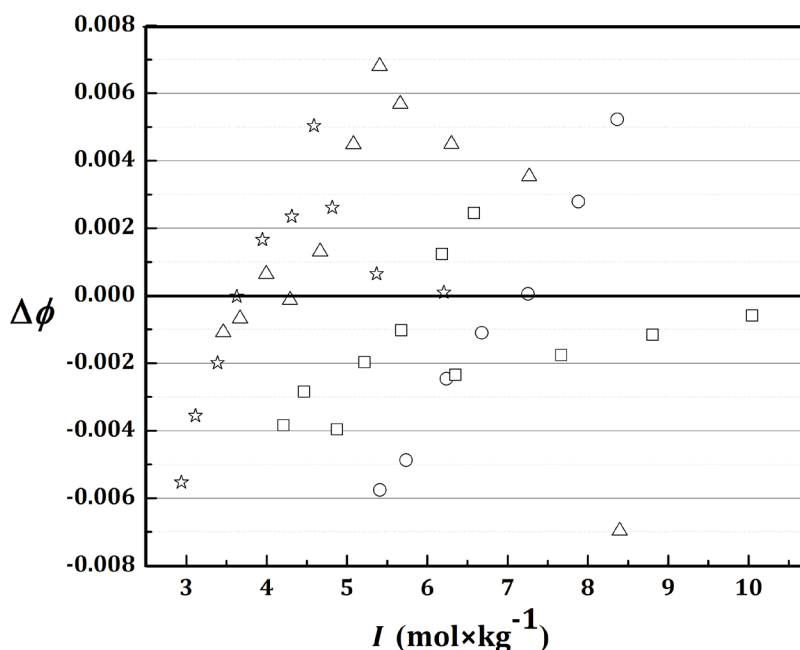
Tabela 21. Parametri mešanja Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ovog modela za sistem $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi 298,15 K i standardne devijacije, s .

W_{K,Br,HPO_4}	U_{K,Br,HPO_4}	Q_{w,K,Br,HPO_4}	s
bez elektrostatičkih članova višeg reda			
			$13.8 \cdot 10^{-3}$
-1.4499			$7.3 \cdot 10^{-3}$
	-0.94779		$13.8 \cdot 10^{-3}$
		-1.0597	$7.1 \cdot 10^{-3}$
-1.9201	8.7299		$3.3 \cdot 10^{-3}$
0.085391		-1.1216	$7.1 \cdot 10^{-3}$
	8.0874	-1.3629	$3.5 \cdot 10^{-3}$
-2.6992	8.938	0.56098	$3.4 \cdot 10^{-3}$
sa elektrostatičkim članovima višeg reda			
			$8.0 \cdot 10^{-3}$
0.2206			$7.8 \cdot 10^{-3}$
	7.8312		$4.0 \cdot 10^{-3}$
		0.16165	$7.8 \cdot 10^{-3}$
-0.27612	9.2229		$3.6 \cdot 10^{-3}$
-0.084202		0.22266	$7.8 \cdot 10^{-3}$
	8.9955	-0.17563	$3.7 \cdot 10^{-3}$
-3.201	10.004	2.1059	$3.3 \cdot 10^{-3}$

Primenom jednog parametra mešanja u modelu Clegg-a bez elektrostatičkih članova višeg reda se dobijaju standardne devijacije reda veličine $s \sim 7,0 \cdot 10^{-3}$, sem u slučaju parametra U_{K,Br,HPO_4} kada standardna devijacija iznosi $s = 13,8 \cdot 10^{-3}$. Kada se proračun izvodi sa elektrostatičkim članovima višeg reda, standardna devijacija sa jednim parametrom iznosi $s \sim 8,0 \cdot 10^{-3}$ dok sa parametrom U_{K,Br,HPO_4} $s = 4,0 \cdot 10^{-3}$. Uticaj istog parametra se ogleda i u proračunu koeficijenata modelom Clegg-a sa dva parametra mešanja u oba slučaja sa i bez elektrostatičkih članova

višeg reda ($s \sim 3,0 \cdot 10^{-3}$). Najniže standardne devijacije se dobijaju primenom sva tri parametra mešanja za proračun koeficijenata aktivnosti i iznose $s = 3,4 \cdot 10^{-3}$ i $s = 3,3 \cdot 10^{-3}$.

Slika 30. prikazuje razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a¹⁰⁷ sa dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda ($s = 3,3 \cdot 10^{-3}$) za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine sistema na temperaturi 298,15 K.



Slika 30. Razlike, $\Delta\phi$, eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u funkciji jonske jačine, I , na temperaturi $T = 298,15$ K, dobijene primenom modela Clegg-Pitzer—Brimblecombe-a sa 2 parametra mešanja ($s = 3,3 \cdot 10^{-3}$) bez elektrostatičkih članova višeg reda za udele jonske jačine KBr y : $\circ - y = 0.18328$; $\square - y = 0.38241$; $\triangle - y = 0.58031$; $\star - y = 0.79186$.

Najveće razlike u osmotskim koeficijentima ispitivanog sistema su reda veličine

$|\Delta\phi| \sim 0,006$. Najviše odstupaju vrednosti proračunatih i eksperimentalnih osmotskih koeficijenata za udeo jonske jačine KBr koji iznosi $y = 0.58031$.

Pregledom vrednosti standardnih devijacija, iz Tabela 19, 20 i 21 dobijenih fitovanjem eksperimentalnih rezultata primenom sva tri modela može se zaključiti sledeće: kada se u proračun osmotskih koeficijenata uvrste dva parametra mešanja

u svakom od modela, dobijaju se vrednosti standardne devijacije u opsegu od $s \sim 8,0 \cdot 10^{-3}$ (Scatchard i Pitzer) do $s = 3,0 \cdot 10^{-3}$ (Clegg); najniža vrednost standardne devijacije dobijena primenom modela Scatchard-a sa tri parametra mešanja iznosi $s = 3,1 \cdot 10^{-3}$ dok primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, $s = 3,3 \cdot 10^{-3}$; najbolje slaganje eksperimentalnih i proračunatih vrednosti osmotskih koeficijenata se dobija modelom Scatchard-a sa šest parametara mešanja kada vrednost standardne devijacije iznosi $s = 2,2 \cdot 10^{-3}$.

5.3. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita

Na osnovu obrade eksperimentalnih podataka za osmotske koeficijente, primenom parametara modela Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a za čist rastvor elektrolita $K_2HPO_4(aq)$ proračunate su vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti elektrolita, $\gamma_{\pm}(K_2HPO_4)$ a primenom modela Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, određeni su srednji jonski koeficijenata aktivnosti elektrolita,

$\gamma_{\pm}(K_2HPO_4)$ i $\gamma_{\pm}(KCl)$ u sistemu $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$,

$\gamma_{\pm}(K_2HPO_4)$ i $\gamma_{\pm}(KNO_3)$ u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, i

$\gamma_{\pm}(K_2HPO_4)$ i $\gamma_{\pm}(KBr)$ u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$,

za udele jonske jačine elektrolita, y , od 0.0 do 1.0 sa korakom 0.2, i različite ukupne jonske jačine sistema na temperaturi 298,15 K.

Osmotski koeficijenti su proračunati na temperaturi 298,15 K u opsegu jonske jačine mešanog rastvora i to:

od $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $10,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ za sistem $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$,

od $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ za sistem $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i

od $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $9,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ za sistem $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

Primenom modela Scatchard-a i relacija (55) i (56) proračunate su vrednosti osmotskih koeficijenata, ϕ i srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} redom, sa parametrima mešanja navedenim u Tabeli 13. za sistem

$\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, u Tabeli 16. za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i u Tabeli 19. za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$. Vrednosti osmotskih koeficijenata i srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti čistih rastvora elektrolita pri jonskoj jačini mešanog rastvora, su dobijene primenom relacija (12) i (13) redom, sa parametrima za čiste rastvove.

Primenom proširenog modela Pitzer-a i relacija (57), (63) i (64) proračunate su vrednosti osmotskih koeficijenata, ϕ i srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , sa parametrima mešanja navedenim u Tabeli 14. za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, u Tabeli 17. za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i u Tabeli 20. za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

Primenom modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a i relacija (96), (97) i (98) proračunate su vrednosti osmotskih koeficijenata, ϕ i srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , sa parametrima mešanja navedenim u Tabeli 15. za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, u Tabeli 18. za sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i u Tabeli 21. za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

Parametri čistih rastvora elektrolita neophodni za proračun koeficijenata aktivnosti sistema su za rastvor $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ uzeti iz Tabele 10., za $\text{KCl}(\text{aq})$ iz rada Archer-a⁹⁹, za $\text{KNO}_3(\text{aq})$ iz Tabele 11. i za $\text{KBr}(\text{aq})$ iz Tabele 12.

U Tabelama koje slede (Tabele od 22. do 30.), vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , za udele jonske jačine elektrolita $y = 1$ odnose se na koeficijent aktivnosti tog elektrolita u čistom rastvoru kao komponente mešanog, dok se za drugi elektrolit ova vrednost odnosi na srednji jonski koeficijent aktivnosti u tragovima.

5.3.1. Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Proračunate vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$, $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, i osmotskih koeficijenata, ϕ , primenom modela Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a su za sistem $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K prikazane u Tabelama 22. 23. i 24., redom.

Za proračun koeficijenata aktivnosti, modelom Scatchard-a korišćeno je svih šest parametara mešanja (Tabela 13.) sa standardnom devijacijom $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$, za proračun Pitzer-ovim modelom, dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 14.) sa standardnom devijacijom $s = 7,5 \cdot 10^{-3}$ i Clegg-ovim modelom, dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 15.) sa standardnom devijacijom $s = 8,0 \cdot 10^{-3}$.

Tabela 22. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , i osmotski koeficijenti, ϕ , za sistem $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K proračunati modelom Scatchard-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KCl, y .

I_m/m^θ	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$					
0,5	0,6228	0,6285	0,6339	0,6390	0,6437	0,6481
1,0	0,5555	0,5674	0,5782	0,5877	0,5962	0,6036
1,5	0,5153	0,5336	0,5495	0,5631	0,5745	0,5838
2,0	0,4872	0,5121	0,5331	0,5503	0,5639	0,5745
2,5	0,4665	0,4981	0,5240	0,5443	0,5597	0,5711
3,0	0,4506	0,4892	0,5198	0,5428	0,5595	0,5714
3,5	0,4385	0,4840	0,5190	0,5443	0,5618	0,5744
4,0	0,4291	0,4816	0,5208	0,5477	0,5657	0,5794
4,5	0,4219	0,4816	0,5244	0,5523	0,5705	0,5858
5,0	0,4167	0,4833	0,5291	0,5573	0,5754	0,5935
6,0	0,4107	0,4907	0,5402	0,5662	0,5836	0,6113
7,0	0,4096	0,5016	0,5504	0,5698	0,5863	0,6315
8,0	0,4125	0,5140	0,5560	0,5642	0,5801	0,6532
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0,5	0,4014	0,3995	0,3978	0,3962	0,3948	0,3935
1,0	0,3256	0,3239	0,3225	0,3216	0,3211	0,3211
1,5	0,2837	0,2824	0,2819	0,2822	0,2832	0,2851
2,0	0,2555	0,2550	0,2556	0,2573	0,2602	0,2643
2,5	0,2350	0,2353	0,2371	0,2404	0,2452	0,2517
3,0	0,2193	0,2206	0,2237	0,2285	0,2353	0,2442
3,5	0,2070	0,2093	0,2136	0,2199	0,2286	0,2397
4,0	0,1970	0,2004	0,2059	0,2136	0,2240	0,2371
4,5	0,1889	0,1933	0,1999	0,2089	0,2206	0,2353
5,0	0,1822	0,1877	0,1953	0,2052	0,2178	0,2334
6,0	0,1720	0,1795	0,1886	0,1993	0,2119	0,2265
7,0	0,1648	0,1743	0,11839	0,1933	0,2025	0,2113
8,0	0,1599	0,1711	0,1797	0,1853	0,1872	0,1854
	ϕ					
0,5	0,7733	0,8091	0,8378	0,8618	0,8823	0,9000
1,0	0,7345	0,7780	0,8156	0,8480	0,8757	0,8992
1,5	0,7092	0,7599	0,8058	0,8455	0,8788	0,9057
2,0	0,6910	0,7489	0,8029	0,8492	0,8868	0,9154
2,5	0,6778	0,7430	0,8048	0,8570	0,8977	0,9271
3,0	0,6684	0,7410	0,8103	0,8674	0,9102	0,9399
3,5	0,6620	0,7421	0,8183	0,8794	0,9236	0,9534
4,0	0,6582	0,7457	0,8281	0,8921	0,9368	0,9673
4,5	0,6565	0,7514	0,8391	0,9047	0,9492	0,9814
5,0	0,6565	0,7587	0,8506	0,9165	0,9602	0,9956
6,0	0,6610	0,7767	0,8728	0,9346	0,9755	1,0235
7,0	0,6702	0,7973	0,8907	0,9412	0,9781	1,0504
8,0	0,6830	0,8186	0,9006	0,9313	0,9635	1,0757
9,0	0,6985	0,8387	0,8989			
10,0	0,7163	0,8559				

$m^\theta = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 23. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , i osmotski koeficijenti, ϕ , za sistem $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi $T = 298,15$ K proračunati proširenim modelom Pitzer-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KCl, y .

I_m/m^θ	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$					
0,5	0,6410	0,6419	0,3643	0,6445	0,6461	0,6481
1,0	0,5836	0,5867	0,5903	0,5943	0,5987	0,6036
1,5	0,5505	0,5560	0,5622	0,5688	0,5760	0,5838
2,0	0,5281	0,5362	0,5448	0,5541	0,5640	0,5745
2,5	0,5120	0,5226	0,5338	0,5456	0,5580	0,5711
3,0	0,5002	0,5133	0,5270	0,5412	0,5560	0,5714
3,5	0,4915	0,5071	0,5232	0,5398	0,5569	0,5744
4,0	0,4852	0,5033	0,5218	0,5407	0,5599	0,5794
4,5	0,4808	0,5014	0,5224	0,5435	0,5647	0,5858
5,0	0,4781	0,5012	0,5245	0,5478	0,5708	0,5935
6,0	0,4765	0,5048	0,5328	0,5601	0,5864	0,6113
7,0	0,4791	0,5127	0,5454	0,5766	0,6055	0,6315
8,0	0,4853	0,5244	0,5618	0,5965	0,6272	0,6532
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0,5	0,4014	0,4033	0,4055	0,4081	0,4110	0,4142
1,0	0,3256	0,3287	0,3322	0,3362	0,3408	0,3459
1,5	0,2837	0,2876	0,2921	0,2973	0,3031	0,3096
2,0	0,2555	0,2603	0,2657	0,2718	0,2786	0,2861
2,5	0,2350	0,2405	0,2468	0,2537	0,2613	0,2697
3,0	0,2193	0,2256	0,2326	0,2403	0,2487	0,2578
3,5	0,2070	0,2140	0,2217	0,2302	0,2393	0,2491
4,0	0,1970	0,2048	0,2133	0,2225	0,2323	0,2427
4,5	0,1889	0,1975	0,2067	0,2166	0,2271	0,2382
5,0	0,1822	0,1916	0,2016	0,2123	0,2234	0,2351
6,0	0,1720	0,1831	0,1948	0,2070	0,2196	0,2325
7,0	0,1648	0,1778	0,1913	0,2053	0,2194	0,2336
8,0	0,1599	0,1749	0,1904	0,2063	0,2222	0,2378
	ϕ					
0,5	0,7733	0,8149	0,8449	0,8676	0,8855	0,9000
1,0	0,7345	0,7865	0,8250	0,8548	0,8790	0,8992
1,5	0,7092	0,7696	0,8151	0,8510	0,8806	0,9057
2,0	0,6910	0,7588	0,8104	0,8518	0,8861	0,9154
2,5	0,6778	0,7523	0,8095	0,8556	0,8941	0,9271
3,0	0,6684	0,7491	0,8114	0,8618	0,9039	0,9399
3,5	0,6620	0,7486	0,8157	0,8699	0,9150	0,9534
4,0	0,6582	0,7504	0,8218	0,8794	0,9271	0,9673
4,5	0,6565	0,7540	0,8295	0,8902	0,9400	0,9814
5,0	0,6565	0,7593	0,8386	0,9019	0,9534	0,9956
6,0	0,6610	0,7740	0,8603	0,9280	0,9815	1,0235
7,0	0,6702	0,7931	0,8857	0,9566	1,0105	1,0504
8,0	0,6830	0,8158	0,9141	0,9872	1,0400	1,0757
9,0	0,6985	0,8415	0,9450			
10,0	0,7163	0,8696				

$m^\theta = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 24. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , i osmotski koeficijenti, ϕ , za sistem $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) na temperaturi $T = 298,15$ K proračunati modelom Clegg–Pitzer–Brimblecombe-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KCl, y .

I_m/m^0	y					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$						
0.5	0,6333	0,6367	0,6401	0,6435	0,6468	0,6501
1.0	0,5750	0,5810	0,5870	0,5929	0,5987	0,6044
1.5	0,5420	0,5506	0,5591	0,5674	0,5755	0,5835
2.0	0,5198	0,5310	0,5420	0,5527	0,5632	0,5734
2.5	0,5038	0,5177	0,5312	0,5443	0,5571	0,5694
3.0	0,4920	0,5086	0,5246	0,5401	0,5551	0,5695
3.5	0,4832	0,5025	0,5211	0,5390	0,5561	0,5725
4.0	0,4768	0,4989	0,5200	0,5402	0,5595	0,5778
4.5	0,4723	0,4971	0,5208	0,5433	0,5647	0,5849
5,0	0,4694	0,4970	0,5232	0,5480	0,5714	0,5934
6,0	0,4675	0,5007	0,5320	0,5613	0,5886	0,6139
7,0	0,4698	0,5088	0,5451	0,5787	0,6096	0,6379
8,0	0,4756	0,5203	0,5617	0,5994	0,6337	0,6646
$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$						
0,5	0,3930	0,3943	0,3955	0,3968	0,3980	0,3993
1,0	0,3188	0,3208	0,3228	0,3248	0,3268	0,3288
1,5	0,2787	0,2815	0,2843	0,2871	0,2899	0,2928
2,0	0,2521	0,2556	0,2593	0,2629	0,2666	0,2704
2,5	0,2325	0,2370	0,2415	0,2460	0,2507	0,2554
3,0	0,2174	0,2228	0,2282	0,2337	0,2392	0,2449
3,5	0,2054	0,2116	0,2180	0,2244	0,2310	0,2377
4,0	0,1956	0,2028	0,2100	0,2174	0,2250	0,2327
4,5	0,1875	0,1956	0,2038	0,2122	0,2208	0,2296
5,0	0,1808	0,1898	0,1990	0,2083	0,2179	0,2278
6,0	0,1704	0,1812	0,1923	0,2037	0,2154	0,2275
7,0	0,1630	0,1757	0,1888	0,2023	0,2162	0,2306
8,0	0,1578	0,1725	0,1876	0,2032	0,2194	0,2362
ϕ						
0,5	0,7661	0,8085	0,8397	0,8640	0,8837	0,9000
1,0	0,7312	0,7824	0,8210	0,8515	0,8766	0,8978
1,5	0,7101	0,7685	0,8130	0,8487	0,8782	0,9033
2,0	0,6950	0,7600	0,8101	0,8504	0,8840	0,9124
2,5	0,6837	0,7551	0,8105	0,8552	0,8924	0,9238
3,0	0,6751	0,7529	0,8134	0,8623	0,9028	0,9367
3,5	0,6688	0,7529	0,8184	0,8712	0,9146	0,9507
4,0	0,6645	0,7548	0,8251	0,8815	0,9276	0,9655
4,5	0,6620	0,7583	0,8333	0,8930	0,9415	0,9809
5,0	0,6610	0,7633	0,8426	0,9055	0,9560	0,9965
6,0	0,6632	0,7771	0,8645	0,9328	0,9864	1,0283
7,0	0,6702	0,7950	0,8895	0,9621	1,0177	1,0600
8,0	0,6813	0,8161	0,9169	0,9927	1,0494	1,0909
9,0	0,6957	0,8398	0,9458			
10,0	0,7129	0,8655				

$m^0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Na osnovu podataka iz prethodnih tabela može se zaključiti da srednji jonski koeficijent aktivnosti KCl, $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$, raste sa porastom udela jonske jačine KCl i opada sa porastom jonske jačine sistema, dok srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 , $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, raste sa porastom udela KCl a opada sa porastom jonske jačine sistema.

Vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ i $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ proračunate primenom proširenog Pitzer-ovog modela i modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe, sa dva parametra mešanja bez elektrolitističkih članova višeg reda (Tabele 23. i 24.) se međusobno bolje slažu u odnosu na vrednosti dobijene primenom modela Scatchard-a sa šest parametara mešanja. Srednje odstupanje u vrednostima srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti dobijenim modelom Scatchard-a u odnosu na model Pitzer-a i Clegg-a, za $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ iznose, 0,011 i 0,006 redom, a za $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ 0,015 i 0,009, redom. S obzirom na činjenicu da se modelom Scatchard-a najbolje moglo opisati ponašanje koeficijenata aktivnosti u sistemu $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i da je standardna devijacija fitovanja podataka iznosila $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$, proračunate vrednosti koeficijenata aktivnosti ovim modelom se mogu smatrati pouzdanim.

5.3.2. Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti za sistem $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Proračunate vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, $\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$, $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, i osmotskih koeficijenata, ϕ , primenom modela Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-a su za sistem $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ prikazane u Tabelama 25. 26. i 27.

Za proračun koeficijenata aktivnosti, modelom Scatchard-a korišćena su tri parametara mešanja (Tabela 16.) sa standardnom devijacijom $s = 3,1 \cdot 10^{-3}$, za proračun Pitzer-ovim modelom, dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 17.) sa standardnom devijacijom $s = 5,0 \cdot 10^{-3}$ i Clegg-

ovim modelom, tri parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 18.) sa standardnom devijacijom $s = 3,8 \cdot 10^{-3}$.

Tabela 25. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) na temperaturi 298,15 K, proračunati modelom Scatchard-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KNO_3, y .

		$\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$				
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.5617	0.5580	0.5542	0.5502	0.5462	0.5419
1.0	0.4640	0.4601	0.4558	0.4511	0.4459	0.4403
1.5	0.4034	0.3997	0.3952	0.3898	0.3837	0.3768
2.0	0.3605	0.3570	0.3523	0.3463	0.3391	0.3308
2.5	0.3284	0.3249	0.3198	0.3131	0.3049	0.2954
3.0	0.3033	0.2998	0.2943	0.2869	0.2777	0.2670
3.5	0.2833	0.2796	0.2736	0.2655	0.2555	0.2438
4.0	0.2669	0.2629	0.2564	0.2476	0.2369	0.2244
4.5	0.2533	0.2487	0.2417	0.2324	0.2211	(0.2081)
5.0	0.2417	0.2365	0.2289	0.2191	(0.2074)	(0.1942)
5.5	0.2315	0.2256	0.2174	(0.2073)	(0.1955)	(0.1824)
6.0	0.225	0.2157	(0.2070)	(0.1966)	(0.1850)	(0.1723)
		$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$				
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.4014	0.3859	0.3708	0.3561	0.3418	0.3278
1.0	0.3256	0.3057	0.2863	0.2676	0.2496	0.2323
1.5	0.2837	0.2618	0.2405	0.2199	0.2002	0.1815
2.0	0.2555	0.2329	0.2108	0.1893	0.1688	0.1493
2.5	0.2350	0.2124	0.1899	0.1680	0.1471	0.1274
3.0	0.2193	0.1970	0.1745	0.1525	0.1314	0.1117
3.5	0.2070	0.1851	0.1627	0.1407	0.1196	0.1000
4.0	0.1970	0.1756	0.1534	0.1315	0.1106	0.0912
4.5	0.1889	0.1678	0.1459	0.1242	0.1035	(0.0844)
5.0	0.1822	0.1611	0.1394	0.1180	(0.0976)	(0.0791)
5.5	0.1766	0.1553	0.1337	(0.1126)	(0.0927)	(0.0748)
6.0	0.1720	0.1501	(0.1283)	(0.1076)	(0.0884)	(0.0712)
		ϕ				
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.7733	0.7805	0.7890	0.7982	0.8080	0.8181
1.0	0.7345	0.7299	0.7318	0.7377	0.7462	0.7566
1.5	0.7092	0.6959	0.6921	0.6941	0.7001	0.7088
2.0	0.6910	0.6715	0.6627	0.6605	0.6628	0.6682
2.5	0.6778	0.6538	0.6405	0.6340	0.6318	0.6329
3.0	0.6684	0.6412	0.6239	0.6127	0.6057	0.6016
3.5	0.6620	0.6323	0.6112	0.5956	0.5836	0.5741
4.0	0.6582	0.6261	0.6014	0.5814	0.5645	0.5498
4.5	0.6565	0.6216	0.5934	0.5693	0.5480	(0.5286)
5.0	0.6565	0.6180	0.5861	0.5584	(0.5334)	(0.5104)
5.5	0.6581	0.6144	0.5786	(0.5478)	(0.5202)	(0.4950)
6.0	0.6610	0.6101	(0.5700)	(0.5367)	(0.5079)	(0.4823)

$m = 1 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Vrednosti u zagradama se odnose na ekstrapolisane vrednosti za jonske jačine sistema koje prelaze max. eksperimentalnu vrednost jonske jačine

Tabela 26. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, proračunati proširenim modelom Pitzer-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KNO_3 , y .

$\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.5730	0.5673	0.5613	0.5551	0.5486	0.5419
1.0	0.4823	0.4742	0.4659	0.4575	0.4490	0.4403
1.5	0.4246	0.4153	0.4059	0.3963	0.3866	0.3768
2.0	0.3824	0.3725	0.3624	0.3521	0.3415	0.3308
2.5	0.3495	0.3394	0.3289	0.3180	0.3069	0.2954
3.0	0.3229	0.3128	0.3022	0.2909	0.2792	0.2670
3.5	0.3010	0.2911	0.2804	0.2688	0.2566	0.2438
4.0	0.2827	0.2731	0.2624	0.2506	0.2378	0.2244
4.5	0.2672	0.2580	0.2473	0.2353	0.2222	(0.2081)
5.0	0.2540	0.2453	0.2348	0.2225	(0.2089)	(0.1942)
5.5	0.2427	0.2346	0.2242	(0.2118)	(0.1977)	(0.1824)
6.0	0.2330	0.2256	(0.2153)	(0.2028)	(0.1883)	(0.1723)
$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.4014	0.3893	0.3773	0.3652	0.3532	0.3413
1.0	0.3256	0.3097	0.2944	0.2796	0.2653	0.2515
1.5	0.2837	0.2654	0.2482	0.2319	0.2165	0.2020
2.0	0.2555	0.2357	0.2173	0.2002	0.1843	0.1694
2.5	0.2350	0.2142	0.1950	0.1774	0.1612	0.1463
3.0	0.2193	0.1978	0.1782	0.1604	0.1441	0.1292
3.5	0.2070	0.1851	0.1653	0.1473	0.1310	0.1163
4.0	0.1970	0.1750	0.1551	0.1372	0.1210	0.1064
4.5	0.1889	0.1670	0.1472	0.1293	0.1132	(0.0988)
5.0	0.1822	0.1605	0.1409	0.1232	(0.1073)	(0.0930)
5.5	0.1766	0.1554	0.1361	(0.1186)	(0.1029)	(0.0887)
6.0	0.1720	0.1513	(0.1325)	(0.1153)	(0.0997)	(0.0856)
ϕ						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.7733	0.7865	0.7968	0.8051	0.8121	0.8181
1.0	0.7345	0.7383	0.7427	0.7473	0.7520	0.7566
1.5	0.7092	0.7040	0.7029	0.7039	0.7060	0.7088
2.0	0.6910	0.6776	0.6712	0.6685	0.6679	0.6682
2.5	0.6778	0.6569	0.6456	0.6393	0.6355	0.6329
3.0	0.6684	0.6409	0.6251	0.6151	0.6080	0.6016
3.5	0.6620	0.6289	0.6090	0.5955	0.5846	0.5741
4.0	0.6582	0.6204	0.5970	0.5800	0.5651	0.5498
4.5	0.6565	0.6151	0.5887	0.5684	0.5493	(0.5286)
5.0	0.6565	0.6128	0.5839	0.5604	(0.5369)	(0.5104)
5.5	0.6581	0.6131	0.5824	(0.5559)	(0.5279)	(0.4950)
6.0	0.6610	0.6159	(0.5841)	(0.5548)	(0.5221)	(0.4823)

$m = 1 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Vrednosti u zagradama se odnose na ekstrapolisane vrednosti za jonske jačine sistema koje prelaze max. eksperimentalnu vrednost jonske jačine

Tabela 27. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, proračunati modelom Clegg–Pitzer–Brimblecombe-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KNO_3 , y .

$\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.5842	0.5769	0.5697	0.5627	0.5560	0.5493
1.0	0.4952	0.4848	0.4747	0.4649	0.4554	0.4462
1.5	0.4382	0.4262	0.4145	0.4032	0.3921	0.3815
2.0	0.3962	0.3833	0.3707	0.3584	0.3464	0.3347
2.5	0.3633	0.3499	0.3367	0.3238	0.3111	0.2988
3.0	0.3367	0.3230	0.3095	0.2961	0.2830	0.2702
3.5	0.3145	0.3009	0.2871	0.2734	0.2600	0.2468
4.0	0.2960	0.2823	0.2684	0.2545	0.2408	0.2273
4.5	0.2802	0.2666	0.2526	0.2385	0.2245	(0.2108)
5.0	0.2667	0.2532	0.2392	0.2249	(0.2107)	(0.1967)
5.5	0.2551	0.2417	0.2276	(0.2131)	(0.1987)	(0.1845)
6.0	0.2450	0.2317	(0.2175)	(0.2029)	(0.1883)	(0.1740)
$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.3930	0.3904	0.3881	0.3860	0.3842	0.3826
1.0	0.3188	0.3161	0.3139	0.3122	0.3109	0.3102
1.5	0.2787	0.2765	0.2750	0.2742	0.2742	0.2748
2.0	0.2521	0.2506	0.2502	0.2507	0.2521	0.2545
2.5	0.2325	0.2321	0.2330	0.2350	0.2381	0.2425
3.0	0.2174	0.2183	0.2205	0.2242	0.2293	0.2360
3.5	0.2054	0.2076	0.2114	0.2169	0.2242	0.2334
4.0	0.1956	0.1992	0.2047	0.2122	0.2219	0.2340
4.5	0.1875	0.1926	0.1999	0.2096	0.2220	(0.2373)
5.0	0.1808	0.1874	0.1966	0.2087	(0.2240)	(0.2430)
5.5	0.1751	0.1833	0.1946	(0.2093)	(0.2278)	(0.2508)
6.0	0.1704	0.1803	(0.1937)	(0.2111)	(0.2332)	(0.2608)
ϕ						
I_m/m^{θ}	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.7661	0.7838	0.7968	0.8068	0.8148	0.8213
1.0	0.7312	0.7382	0.7441	0.7493	0.7539	0.7580
1.5	0.7101	0.7068	0.7059	0.7063	0.7074	0.7088
2.0	0.6950	0.6827	0.6756	0.6715	0.6691	0.6677
2.5	0.6837	0.6635	0.6508	0.6425	0.6366	0.6323
3.0	0.6751	0.6482	0.6306	0.6182	0.6089	0.6014
3.5	0.6688	0.6364	0.6142	0.5980	0.5851	0.5743
4.0	0.6645	0.6274	0.6012	0.5812	0.5647	0.5504
4.5	0.6620	0.6211	0.5912	0.5674	0.5473	(0.5294)
5.0	0.6610	0.6172	0.5838	0.5564	(0.5325)	(0.5108)
5.5	0.6615	0.6154	0.5789	(0.5478)	(0.5200)	(0.4943)
6.0	0.6632	0.6156	(0.5760)	(0.5413)	(0.5096)	(0.4799)

$m = 1 \text{ kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Vrednosti u zagradama se odnose na ekstrapolisane vrednosti za jonske jačine sistema koje prelaze max. eksperimentalnu vrednost jonske jačine

Srednji jonski koeficijent aktivnosti KNO_3 , $\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$, opadaju i sa porastom udela jonske jačine KNO_3 i sa porastom jonske jačine sistema, kao i srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 , $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$.

Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, i $\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$ kao i osmotski koeficijenti u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ proračunati primenom sva tri modela se generalno dobro slažu, pri čemu se razlike između vrednosti dobijenih modelom Scatchard-a i Pitzer-a manje u odnosu na razlike između Scatchard-a i Clegg-a. Srednje odstupanje u vrednostima koeficijenata aktivnosti elektrolita dobijenim modelom Scatchard-a u odnosu na model Pitzer-a i Clegg-a, za $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ iznose, 0.017 i 0.060 redom, a za $\gamma_{\pm}(\text{KNO}_3)$ 0,012 i 0.032, redom. Modeli Pitzer-a i Clegg-a slabije fituju eksperimentalne podatke dok nasuprot tome, model Scatchard-a veoma uspešno fituje eksperimentalne podatke sa tri parametra mešanja i standardnom devijacijom $s = 3,1 \cdot 10^{-3}$, stoga se vrednosti za srednje jonske koeficijente aktivnosti elektrolita u ispitivanom sistemu dobijene modelom Scatchard-a mogu smatrati pouzdanim.

5.3.3. Srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Proračunate vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita, $\gamma_{\pm}(\text{KBr})$ i $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$, i osmotskih koeficijenata primenom modela Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-a su za sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ prikazane u Tabelama 28. 29. i 30., redom.

Za proračun koeficijenata aktivnosti, modelom Scatchard-a korišćeno je pet parametara mešanja (Tabela 19.) sa standardnom devijacijom $s = 2,3 \cdot 10^{-3}$, za proračun Pitzer-ovim modelom, jedan parametar mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 20.) sa standardnom devijacijom $s = 7,9 \cdot 10^{-3}$ i Clegg-ovim modelom, dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda (Tabela 21.) sa standardnom devijacijom $s = 3,3 \cdot 10^{-3}$.

Tabela 28. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KBr} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, proračunati modelom Scatchard-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KBr, y .

I_m/m°	y					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	$\gamma_{\pm}(\text{KBr})$					
0.5	0.6331	0.6377	0.6422	0.6466	0.6509	0.6550
1.0	0.5728	0.5821	0.5910	0.5994	0.6075	0.6152
1.5	0.5378	0.5517	0.5648	0.5771	0.5885	0.5990
2.0	0.5138	0.5323	0.5495	0.5653	0.5798	0.5927
2.5	0.4962	0.5193	0.5405	0.5598	0.5769	0.5918
3.0	0.4828	0.5105	0.5358	0.5583	0.5779	0.5943
3.5	0.4725	0.5049	0.5341	0.5598	0.5815	0.5992
4.0	0.4644	0.5016	0.5348	0.5634	0.5871	0.6058
4.5	0.4852	0.5002	0.5373	0.5688	0.5943	0.6136
5.0	0.4536	0.5003	0.5412	0.5755	0.6025	0.6224
5.5	0.4501	0.5016	0.5464	0.5833	0.6117	0.6318
6.0	0.4478	0.5041	0.5526	0.5919	0.6214	0.6417
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0.5	0.4014	0.4019	0.4025	0.4032	0.4040	0.4048
1.0	0.3256	0.3272	0.3289	0.3309	0.3332	0.3357
1.5	0.2837	0.2860	0.2888	0.2921	0.2959	0.3003
2.0	0.2555	0.2586	0.2624	0.2669	0.2722	0.2785
2.5	0.2350	0.2387	0.2434	0.2490	0.2560	0.2644
3.0	0.2193	0.2236	0.2291	0.2359	0.2445	0.2552
3.5	0.2070	0.2118	0.2180	0.2260	0.2362	0.2493
4.0	0.1970	0.2024	0.2093	0.2184	0.2303	0.2460
4.5	0.1889	0.1948	0.2024	0.2125	0.2262	0.2446
5.0	0.1822	0.1886	0.1968	0.2080	0.2233	0.2447
5.5	0.1766	0.1835	0.1923	0.2045	0.2215	0.2460
6.0	0.1720	0.1793	0.1887	0.2017	0.2206	0.2482
	ϕ					
0.5	0.7733	0.8133	0.8437	0.8680	0.8881	0.9051
1.0	0.7345	0.7849	0.8247	0.8574	0.8848	0.9079
1.5	0.7092	0.7680	0.8160	0.8560	0.8893	0.9171
2.0	0.6910	0.7573	0.8127	0.8591	0.8976	0.9288
2.5	0.6778	0.7507	0.8129	0.8652	0.9081	0.9417
3.0	0.6684	0.7473	0.8158	0.8736	0.9202	0.9554
3.5	0.6620	0.7464	0.8209	0.8835	0.9333	0.9694
4.0	0.6582	0.7477	0.8276	0.8947	0.9470	0.9835
4.5	0.6565	0.7507	0.8357	0.9067	0.9612	0.9975
5.0	0.6565	0.7552	0.8448	0.9193	0.9754	1.0112
5.5	0.6581	0.7610	0.8547	0.9322	0.9896	1.0246
6.0	0.6610	0.7678	0.8652	0.9451	1.0034	1.0374
6.5	0.6651	0.7756	0.8760	0.9580		
7.0	0.6702	0.7842	0.8872	0.9706		
7.5	0.6762	0.7935	0.8984	0.9827		
8.0	0.6830	0.8033	0.9096	0.9942		
8.5	0.6904	0.8137	0.9207	1.0050		
9.0	0.6985	0.8245	0.9314	1.0148		

$m^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 29. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KBr} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, proračunati proširenim modelom Pitzer-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KBr, y .

I_m/m^θ	$\gamma_{\pm}(\text{KBr})$					
	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.6474	0.6483	0.6496	0.6511	0.6529	0.6550
1.0	0.5946	0.5977	0.6013	0.6054	0.6100	0.6152
1.5	0.5654	0.5707	0.5767	0.5834	0.5909	0.5990
2.0	0.5464	0.5539	0.5622	0.5715	0.5817	0.5927
2.5	0.5333	0.5429	0.5536	0.5653	0.5780	0.5918
3.0	0.5241	0.5358	0.5487	0.5628	0.5780	0.5943
3.5	0.5177	0.5315	0.5466	0.5629	0.5804	0.5992
4.0	0.5135	0.5293	0.5464	0.5649	0.5847	0.6058
4.5	0.5110	0.5287	0.5479	0.5684	0.5903	0.6136
5.0	0.5099	0.5295	0.5506	0.5731	0.5971	0.6224
5.5	0.5099	0.5314	0.5543	0.5788	0.6046	0.6318
6.0	0.5110	0.5342	0.5590	0.5852	0.6128	0.6417
I_m/m^θ	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.4014	0.4048	0.4085	0.4126	0.4171	0.4219
1.0	0.3256	0.3309	0.3367	0.3430	0.3500	0.3576
1.5	0.2837	0.2902	0.2975	0.3055	0.3143	0.3238
2.0	0.2555	0.2632	0.2716	0.2809	0.2910	0.3021
2.5	0.2350	0.2436	0.2530	0.2634	0.2746	0.2869
3.0	0.2193	0.2287	0.2390	0.2503	0.2625	0.2758
3.5	0.2070	0.2171	0.2282	0.2402	0.2534	0.2675
4.0	0.1970	0.2078	0.2196	0.2324	0.2463	0.2612
4.5	0.1889	0.2003	0.2128	0.2263	0.2408	0.2564
5.0	0.1822	0.1942	0.2073	0.2214	0.2366	0.2528
5.5	0.1766	0.1892	0.2029	0.2176	0.2334	0.2501
6.0	0.1720	0.1851	0.1994	0.2146	0.2309	0.2481
I_m/m^θ	ϕ					
	$y = 0$	$y = 0.2$	$y = 0.4$	$y = 0.6$	$y = 0.8$	$y = 1.0$
0.5	0.7733	0.8177	0.8491	0.8726	0.8907	0.9051
1.0	0.7345	0.7915	0.8326	0.8636	0.8881	0.9079
1.5	0.7092	0.7764	0.8252	0.8626	0.8924	0.9171
2.0	0.6910	0.7669	0.8225	0.8654	0.8999	0.9288
2.5	0.6778	0.7613	0.8228	0.8706	0.9093	0.9417
3.0	0.6684	0.7587	0.8255	0.8775	0.9198	0.9554
3.5	0.6620	0.7585	0.8299	0.8856	0.9311	0.9694
4.0	0.6582	0.7602	0.8357	0.8948	0.9429	0.9835
4.5	0.6565	0.7634	0.8426	0.9046	0.9550	0.9975
5.0	0.6565	0.7680	0.8504	0.9148	0.9672	1.0112
5.5	0.6581	0.7736	0.8590	0.9255	0.9794	1.0246
6.0	0.6610	0.7802	0.8681	0.9364	0.9915	1.0374
6.5	0.6651	0.7875	0.8776	0.9474	1.0034	1.0498
7.0	0.6702	0.7956	0.8875	0.9584	1.0150	1.0615
7.5	0.6762	0.8042	0.8977	0.9694	1.0263	1.0726
8.0	0.6830	0.8132	0.9080	0.9803	1.0372	1.0831
8.5	0.6904	0.8227	0.9185	0.9910	1.0476	1.0928
9.0	0.6985	0.8326	0.9291	1.0016	1.0576	1.1017

$m^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Tabela 30. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita, γ_{\pm} , osmotski koeficijenti, ϕ , sistema $\{y\text{KBr} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, proračunati modelom Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, jonska jačina sistema, I_m , udeli jonske jačine KBr, y .

I_m/m°	y					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
	$\gamma_{\pm}(\text{KBr})$					
0.5	0.6356	0.6397	0.6438	0.6479	0.6519	0.6559
1.0	0.5795	0.5872	0.5948	0.6022	0.6094	0.6164
1.5	0.5480	0.5594	0.5703	0.5808	0.5908	0.6005
2.0	0.5269	0.5418	0.5560	0.5694	0.5822	0.5942
2.5	0.5114	0.5300	0.5475	0.5638	0.5790	0.5932
3.0	0.4997	0.5220	0.5427	0.5619	0.5795	0.5956
3.5	0.4905	0.5167	0.5408	0.5627	0.5825	0.6003
4.0	0.4834	0.5135	0.5409	0.5655	0.5874	0.6068
4.5	0.4778	0.5120	0.5427	0.5700	0.5939	0.6147
5.0	0.4735	0.5119	0.5460	0.5759	0.6016	0.6236
5.5	0.4703	0.5129	0.5504	0.5829	0.6104	0.6335
6.0	0.4680	0.5149	0.5560	0.5909	0.6201	0.6441
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0.5	0.3930	0.3951	0.3972	0.3992	0.4013	0.4033
1.0	0.3188	0.3222	0.3254	0.3285	0.3315	0.3343
1.5	0.2787	0.2832	0.2874	0.2912	0.2947	0.2980
2.0	0.2521	0.2575	0.2625	0.2669	0.2708	0.2742
2.5	0.2325	0.2390	0.2446	0.2495	0.2537	0.2571
3.0	0.2174	0.2248	0.2312	0.2365	0.2407	0.2440
3.5	0.2054	0.2137	0.2207	0.2264	0.2306	0.2337
4.0	0.1956	0.2049	0.2125	0.2184	0.2226	0.2243
4.5	0.1875	0.1977	0.2059	0.2120	0.2161	0.2183
5.0	0.1808	0.1919	0.2006	0.2069	0.2108	0.2125
5.5	0.1751	0.1871	0.1963	0.2028	0.2064	0.2076
6.0	0.1704	0.1833	0.1930	0.1995	0.2029	0.2034
	ϕ					
0.5	0.7661	0.8101	0.8426	0.8680	0.8884	0.9053
1.0	0.7312	0.7854	0.8267	0.8595	0.8862	0.9085
1.5	0.7101	0.7723	0.8206	0.8595	0.8914	0.9178
2.0	0.6950	0.7641	0.8188	0.8633	0.8997	0.9294
2.5	0.6837	0.7589	0.8197	0.8693	0.9097	0.9421
3.0	0.6751	0.7561	0.8226	0.8770	0.9209	0.9554
3.5	0.6688	0.7551	0.8270	0.8859	0.9329	0.9692
4.0	0.6645	0.7557	0.8328	0.8959	0.9457	0.9831
4.5	0.6620	0.7577	0.8397	0.9067	0.9589	0.9972
5.0	0.6610	0.7609	0.8475	0.9182	0.9725	1.0112
5.5	0.6615	0.7652	0.8562	0.9303	0.9864	1.0252
6.0	0.6632	0.7705	0.8657	0.9428	1.0004	1.0390
6.5	0.6662	0.7767	0.8757	0.9557		
7.0	0.6702	0.7837	0.8863	0.9688		
7.5	0.6753	0.7913	0.8974	0.9822		
8.0	0.6813	0.7996	0.9088	0.9957		
8.5	0.6881	0.8084	0.9206	1.0093		
9.0	0.6957	(0.8177)	0.9326	(1.0230)		

$m^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Srednji jonski koeficijent aktivnosti KBr, $\gamma_{\pm}(\text{KBr})$, i K_2HPO_4 , $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ rastu sa porastom udela jonske jačine KBr a opadaju sa porastom jonske jačine sistema.

Srednji jonski koeficijenti aktivnosti $\gamma_{\pm}(\text{KBr})$ i $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ dobijeni proračunom modelom Scatchard-a i Clegg-a se dobro slažu sa razlikama koje se javljaju na trećoj značajnoj cifri u većini slučajeva i sa većim odstupanjima za $\gamma_{\pm}(\text{KBr})$ pri većim jonskim jačinama, a za $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ za udele jonske jačine KBr u rastvoru $y \geq 0,8$. Vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita proračunate modelom Pitzer-a se znatno razlikuju u odnosu na rezultate proračuna prethodna dva modela. Model Pitzer-a slabije fituje eksperimentalne podatke te su ove razlike očekivane. Kako se model Scatchard-a pokazao najboljim za prikaz koeficijenata aktivnosti u ispitivanom sistemu, može se zaključiti da su i vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita i osmotski koeficijenti proračunati ovim modelom, najpouzdaniji. Srednja vrednost razlike proračunatih koeficijenata aktivnosti modelom Scatchard-a u odnosu na model Pitzer-a i Clegg-a, za $\gamma_{\pm}(\text{KBr})$ iznosi 0.025 i 0.014, redom a za $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ 0.025 i 0.017, redom.

5.4. Analiza mogućih interakcija u sistemima $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Na osnovu proračunatih vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita u sistemima $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, u zavisnosti od jonske jačine i udela jonske jačine elektrolita, analizirane su moguće interakcije tipa jon-jon i jon-rastvarač. Razmatrani su rezultati proračuna modelima Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a jer se, za razliku od Scatchard-ovog modela, parametrima mešanja iz ovih modela može pripisati fizičko značenje.

Srednji jonski koeficijenti aktivnosti elektrolita u tragovima dobijeni ekstrapolacijom vrednosti koeficijenata aktivnosti iz mešanih rastvora modelima Pitzer-a i Clegg-a, su poređeni i analizirani.

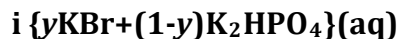
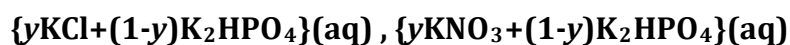
5.4.1. Koeficijenti aktivnosti elektrolita u funkciji jonske jačine i udela jonske jačine elektrolita u rastvorima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

S obzirom na razmatranja prikazana u Poglavlju 5.2. o rezultatima fitovanja osmotskih koeficijenata ispitivanih sistema, modelima Pitzer-a i Clegg-a, kada su prilikom obrade podataka uzeti u obzir elektrostatički članovi višeg reda i kada su isti članovi zanemareni, moglo se zaključiti da elektrostatički članovi ne utiču značajno na rezultate fitovanja. U Tabelama 23., 24., 26., 27., 29. i 30. prikazani su rezultati proračuna srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita i osmotskih koeficijenata u sistemima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15$ K modelima Pitzer-a i Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a bez elektrostatičkih članova višeg reda.

Uzimajući u obzir činjenicu da se Clegg-ov model na osnovu standardnih devijacija za sva tri sistema pokazao boljim za fitovanje eksperimentalnih rezultata za osmotske koeficijente, razmatrano je ponašanje koeficijenata aktivnosti proračunatih samo modelom Clegg-a. Na slikama koje slede, biće prikazani koeficijenti aktivnosti elektrolita u funkciji jonske jačine rastvora i udela jonske jačine elektrolita dobijeni primenom modela Clegg-a sa zanemarivanjem elektrostatičkih članova višeg reda.

U ovom poglavlju je analiziran uticaj sastava rastvora na srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u sva tri sistema na $T = 298,15$ K za različite vrednosti ukupne jonske jačine rastvora. Pored toga razmotreno je i ponašanje srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita KCl, KNO_3 i KBr, i u sistemima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ redom, u zavisnosti od udela jonske jačine elektrolita i ukupne jonske jačine rastvora. Ponašanje srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti je analizirano u svetlu mogućih interakcija tipa jon-jon i jon-rastvarač.

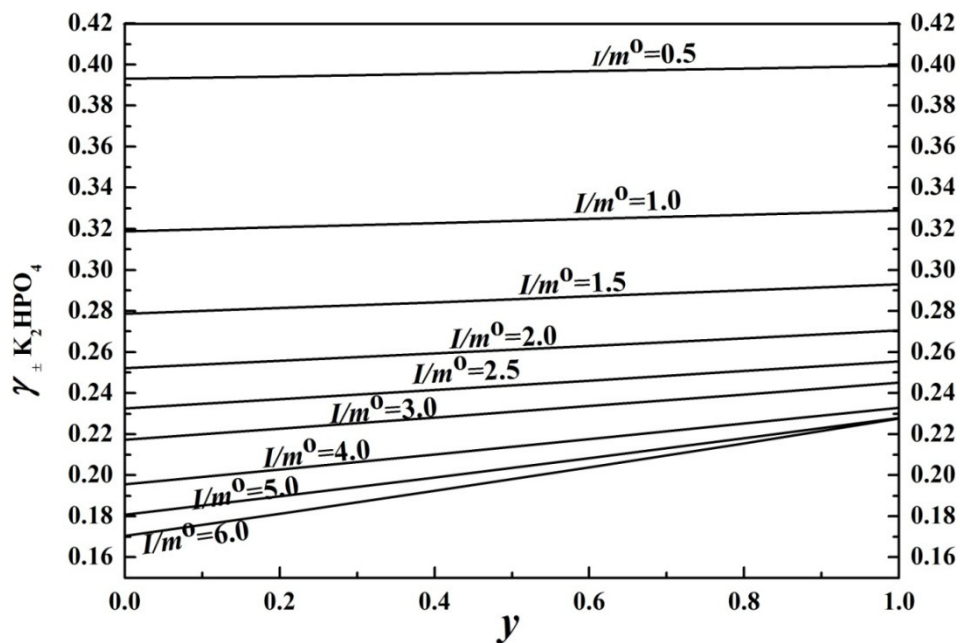
5.4.1.1. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti K_2HPO_4 u rastvorima



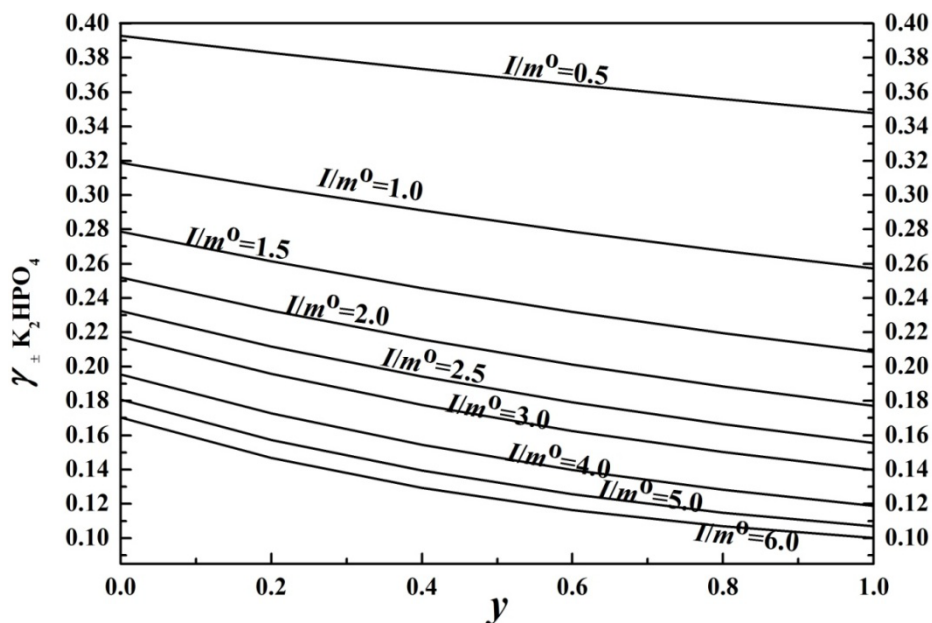
Na Slikama 31., 32. i 33. prikazana je zavisnost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 , proračunatog modelom Clegg-a bez elektrostatičkih članova, od udela jonske jačine elektrolita za jonske jačine rastvora od 0.5 do 6.0 mol·kg⁻¹, na $T = 298,15$ K, u sistemima: $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, redom. Sa Slika 31, 32 i 33 se može videti da vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 u sva tri sistema opadaju kako raste ukupna jonska jačina rastvora u čitavom opsegu sastava od $y = 0,0$ do $y = 1,0$. Ovaj pad vrednosti koeficijenta K_2HPO_4 je izraženiji u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ u odnosu na sisteme $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

Zavisnost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 od udela jonske jačine KCl (Slika 31.), KNO_3 (Slika 32) i KBr (Slika 33), za različite vrednosti ukupne jonske jačine rastvora je takva, da sa porastom udela KCl i KBr vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 rastu, dok sa porastom sadržaja KNO_3 , opadaju. Očigledno je da dodatak „jačeg“ elektrolita kao što su KCl i KBr uzrokuje pojavu rasta vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 . Joni $Cl^-(aq)$ i $Br^-(aq)$ su u literaturi poznati kao joni koji destabilizuju strukturu rastvora⁹² te se može pretpostaviti da sa porastom sadržaja ovih jona u rastvoru dolazi do izraženijih interakcija tipa jon–jon. Anjon $NO_3^-(aq)$ takođe spada u grupu jona koji destabilizuju strukturu⁸⁶ ali su u vodenim rastvorima ovog elektrolita izraženije interakcije tipa jon–rastvarač. Povećanje sadržaja KNO_3 u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ uzrokuje sniženje vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 što ukazuje na prisustvo interakcija tipa jon–rastvarač.

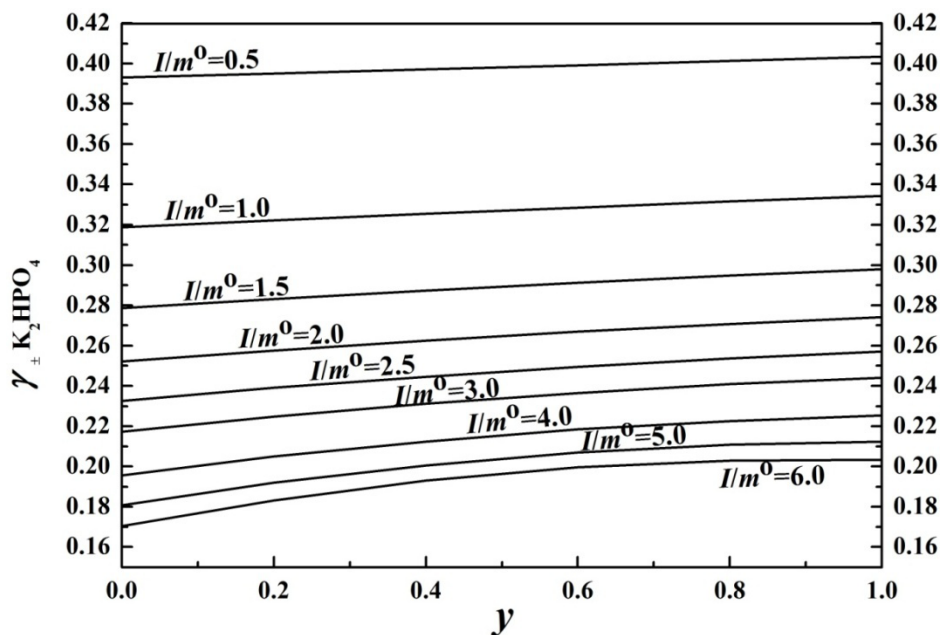
Najveće razlike u koeficijentima aktivnosti K_2HPO_4 u čitavom opsegu sastava za sva tri ispitivana sistema se javljaju za vrednosti jonske jačine rastvora od 0,5 mol·kg⁻¹ do 1,0 mol·kg⁻¹.



Slika 31. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji udela jonske jačine KCl, y , u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ za jonske jačine: od $I = 0,5$ do $I = 6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$



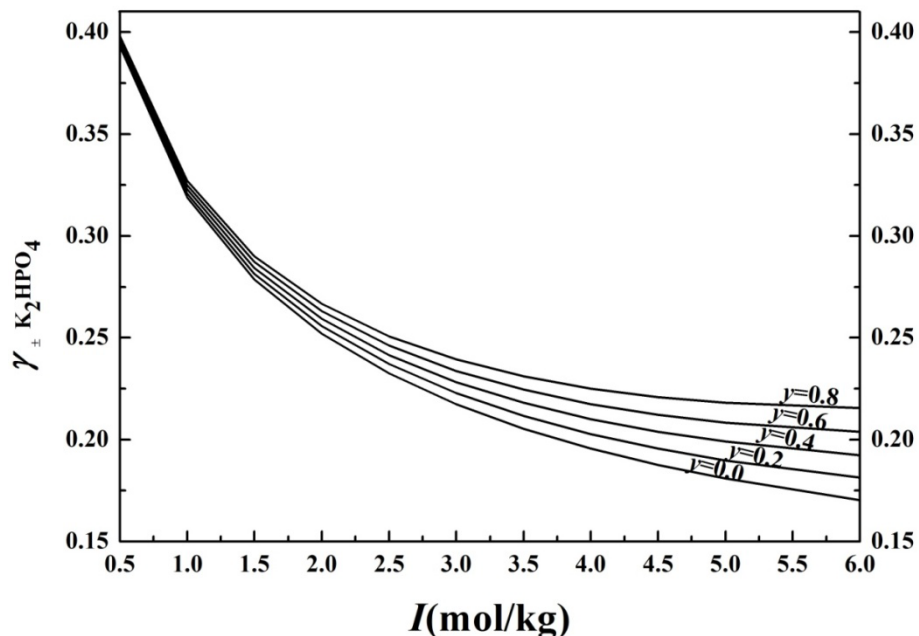
Slika 32. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji udela jonske jačine KNO_3 , y , u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ za jonske jačine: od $I = 0,5$ do $I = 6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$



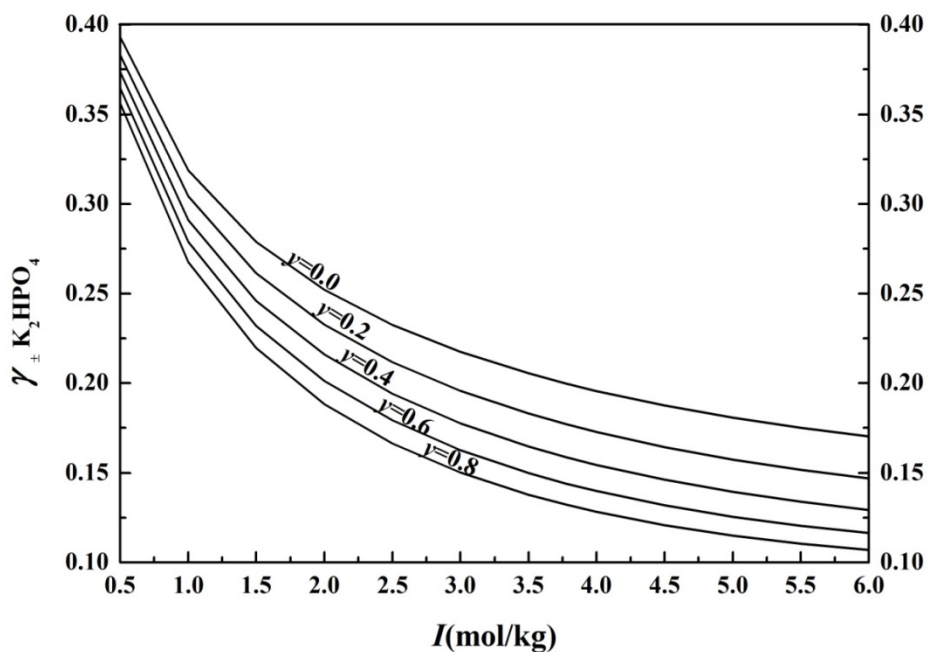
Slika 33. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji udela jonske jačine KBr, y , u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ za jonske jačine: od $I = 0,5$ do $I = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$

Na Slikama 34, 35 i 36 prikazane su vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji jonske jačine rastvora $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ redom, za različite udele jonske jačine elektrolita u sistemu: $y = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$ i $0,8$.

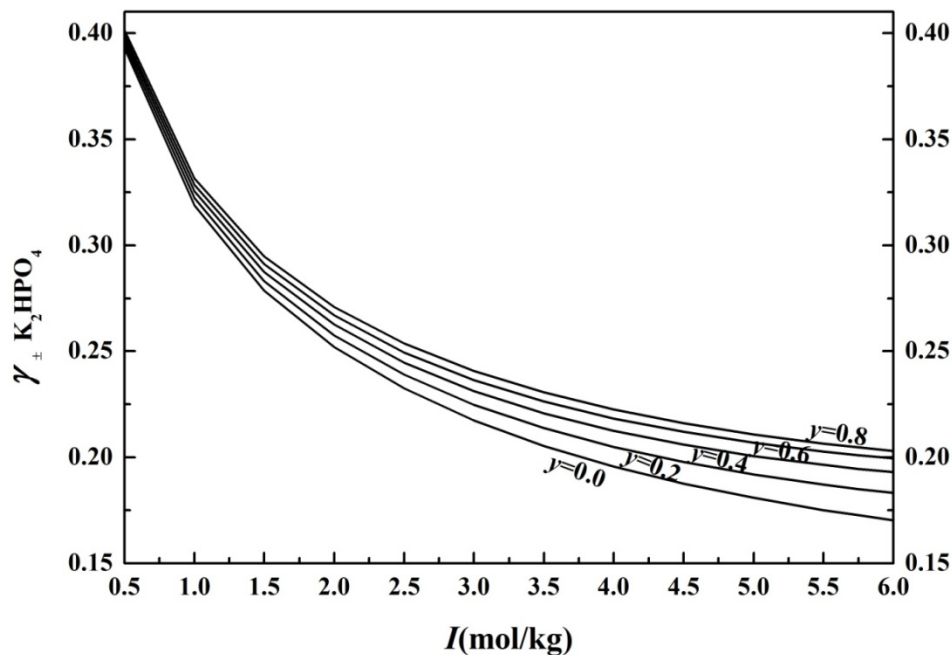
Sa Slika 34. i 35. koje prikazuju ponašanje koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 u sistemima $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ se može uočiti sličnost u ponašanju koeficijenta sa porastom jonske jačine i porastom udela KCl i KBr. Vrednosti koeficijenta K_2HPO_4 opadaju sa porastom jonske jačine i rastu sa većim sadržajem drugog elektrolita u sistemu. Za razliku od prethodna dva slučaja, na Slici 35. se mogu primetiti veće razlike u vrednostima koeficijenta K_2HPO_4 sa sadržajem KNO_3 u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i da sa porastom udela KNO_3 koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 opada.



Slika 34. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji jonske jačine za udele jonske jačine KCl u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$: $y = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ na $T = 298,15 \text{ K}$



Slika 35. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji jonske jačine za udele jonske jačine KNO_3 u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$: $y = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ na $T = 298,15 \text{ K}$



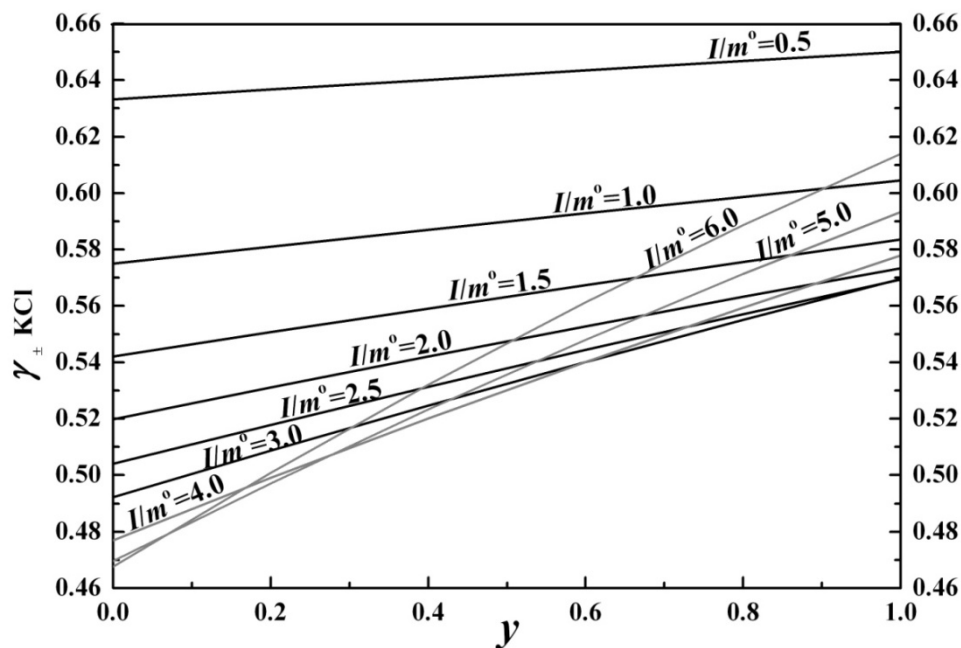
Slika 36. Srednji jonski koeficijent aktivnosti K_2HPO_4 u funkciji jonske jačine za udele jonske jačine KBr u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$; $y = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ na $T = 298,15$ K

5.4.1.2. Srednji jonski koeficijenti aktivnosti, KCl, KNO_3 i KBr u rastvorima

$\{yKCl + (1-y) K_2HPO_4\} (aq)$, $\{yKNO_3 + (1-y) K_2HPO_4\} (aq)$

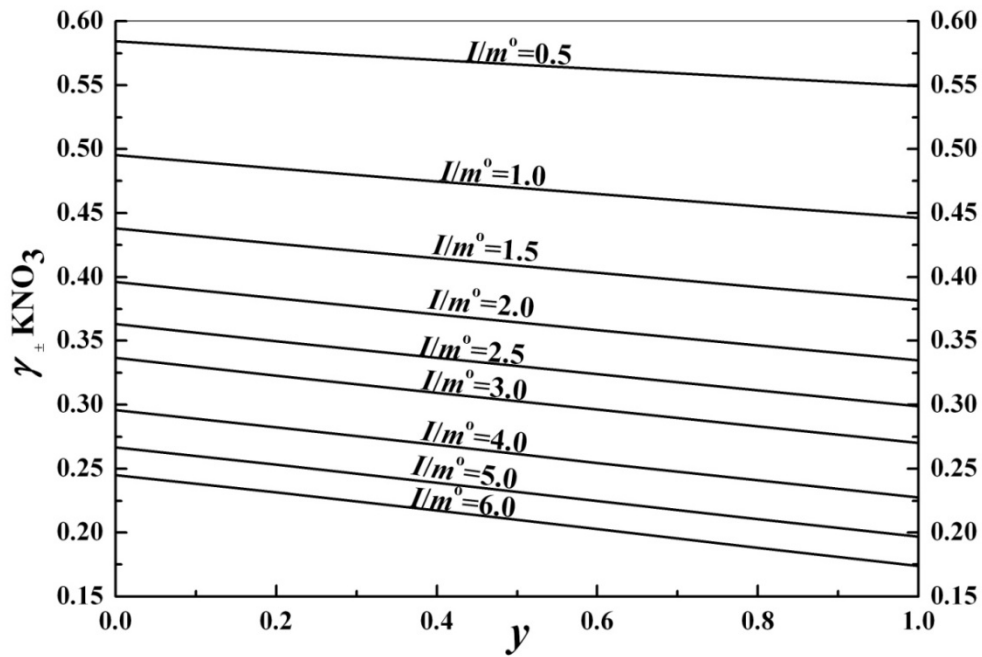
i $\{yKBr + (1-y) K_2HPO_4\} (aq)$

Koeficijenti aktivnosti KBr, KCl i KNO_3 u rastvorima $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ proračunati modelom Clegg-a, bez elektrostatičkih članova, u funkciji jonske jačine rastvora i udela jonske jačine elektrolita prikazani su na Slikama 37, 38 i 39. redom.

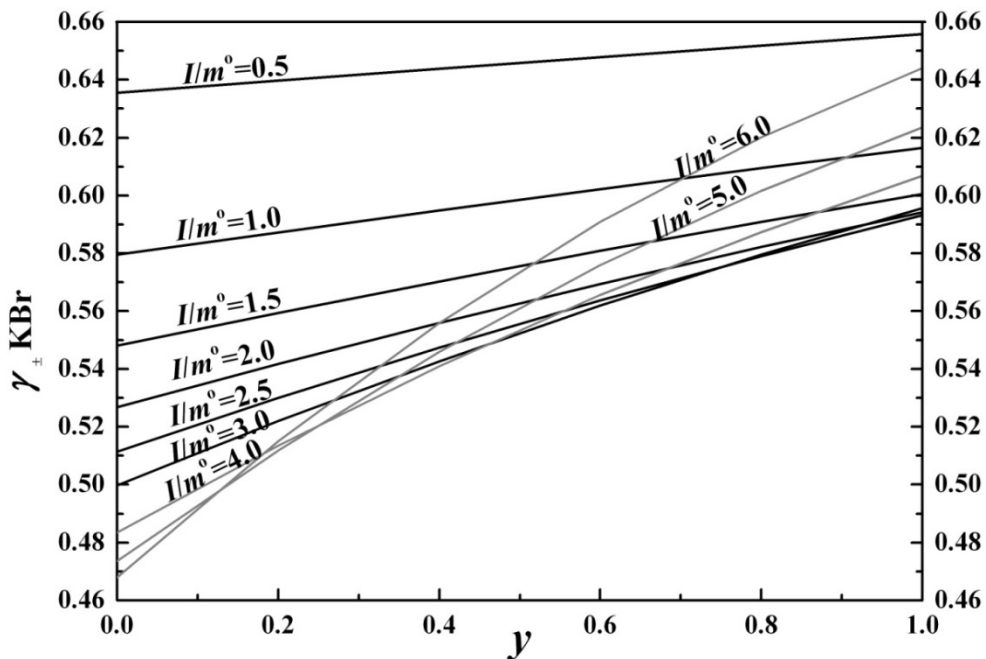


Slika 37. Srednji jonski koeficijent aktivnosti KCl u funkciji udela jonske jačine KCl u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ za opseg jonske jačine $I = (0,5 - 6,0) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$

Koeficijent aktivnosti KCl raste sa udelom jonske jačine KCl u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ (Slika 37.) na sličan način kao i koeficijent aktivnosti KBr (Slika 39.). Međutim, ponašanje koeficijenta aktivnosti KCl nije toliko izraženo kao što je to slučaj sa $\gamma_{\pm\text{KBr}}$. Sa porastom jonske jačine rastvora srednji jonski koeficijent aktivnosti KCl opada u opsegu jonske jačine $0,5 - 3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a potom za opseg $4,0 - 6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, raste. Može se pretpostaviti da se u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ javljaju promene u strukturi rastvora za udele KCl $y \sim 0,2$, pri većim jonskim jačinama.



Slika 38. Srednji jonski koeficijent aktivnosti KNO_3 u funkciji udela jonske jačine KNO_3 u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ za opseg jonske jačine $I = (0,5 - 6,0) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$



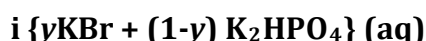
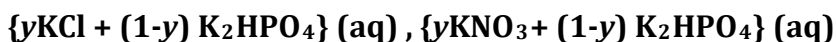
Slika 39. Srednji jonski koeficijent aktivnosti KBr u funkciji udela jonske jačine KBr u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ za opseg jonske jačine $I = (0,5 - 6,0) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$

Koeficijent aktivnosti KBr raste sa udelom jonske jačine KBr u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ (Slika 39). Za opseg jonske jačine rastvora od $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ koeficijent aktivnosti KBr blago raste sa porastom udela, dok za opseg jonske jačine od $4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ značajno raste naročito za udele veće od $y = 0,2$. Kako raste jonska jačina rastvora od $0,5 - 3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ srednji jonski koeficijent KBr opada, međutim za opseg jonske jačine od $4,0 - 6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, koeficijent aktivnosti raste. Može se pretpostaviti da pri udelu jonske jačine KBr $y = 0,2$ i za jonske jačine $I > 4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dolazi do promena u strukturi rastvora koje nisu mogle biti uočene razmatranjem ponašanja koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 (Slika 33.).

Na osnovu podataka iz literature⁹² o hidratacionom broju prve hidratacione sfere $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$ i $\text{Br}^-(\text{aq})$ pretpostavlja se da je primarni hidratacioni broj ovih jona ≈ 6 . Prema proceni Rard-a i Clegg-a⁹⁷ može se očekivati da će joni u rastvorima $\text{KCl}(\text{aq})$ i $\text{KBr}(\text{aq})$ početi da „dele“ molekule vode iz ove hidratacione sfere kada molalnost rastvora, odnosno jonska jačina prelazi granicu od $I \approx (1000 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}/18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(6+6) = 4,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zanimljivo je da pri ovim jonskim jačinama u mešanim rastvorima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ koeficijenti aktivnosti KBr i KCl pokazuju naglu promenu u ponašanju, tj. rastu sa porastom jonske jačine.

Na Slici 38. prikazane su promene vrednosti srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti KNO_3 u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ sa udelom jonske jačine KNO_3 . Za razliku od prethodna dva sistema, koeficijent aktivnosti KNO_3 monotono opada sa porastom sadržaja KNO_3 kao i sa porastom jonske jačine rastvora. Veće razlike u vrednostima koeficijenta aktivnosti KNO_3 se javljaju u opsegu jonske jačine $0,5 - 3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dok su za opseg $4,0 - 6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, značajno manje. Očigledno je da se prema ponašanju koeficijenta aktivnosti KNO_3 u odnosu na koeficijent aktivnosti KBr i KCl može pretpostaviti da se sistem $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ značajno razlikuje u interakcijama u odnosu na sisteme $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

5.5. Provera primene pravila Zdanovskii-og na rastvore



Pravilo Zdanovskii-og može da se primeni na izopiestičke rezultate za trokomponentne vodene rastvore elektrolita u ravnoteži sa čistim rastvorima koji su konstituenti mešanog. Vrednosti parametra b iz pravila Zdanovskii-og ukazuje na odstupanje mešanog rastvora od idealnosti koje se pripisuje različitim interakcijama tipa jon-jon i jon-rastvarač.

Na Slikama 40. 41. i 42. prikazani su eksperimentalni rezultati molalnosti elektrolita u mešanom i čistim rastvorima elektrolita u izopiestičkoj ravnoteži za različite vrednosti aktivnosti rastvarača u sistemima $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, redom.

Koristeći eksperimentalne podatke za molalnosti u ispitivanim sistemima i relaciju (102) iz Poglavlja 2.3. proračunate su srednje vrednosti koeficijenata b (b_{SR}), koje opisuju interakcije u ispitivanim rastvorima. Na osnovu srednje vrednosti koeficijenta, b_{SR} , mešani rastvori dva elektrolita se mogu podeliti u tri grupe:

- rastvori sa malim odstupanjima od idealnosti kada je
$$0,0 < |b_{\text{SR}}| < 0,02;$$
- rastvori sa umerenim odstupanjima od idealnosti kada je
$$0,02 < |b_{\text{SR}}| < 0,1 \text{ i}$$
- rastvori sa značajnim odstupanjem od idealnosti kada je
$$|b_{\text{SR}}| > 0,1.$$

Vrednosti koeficijenta b_{SR} za ispitivane sisteme iznose:

$$\text{za } \{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq}), |b_{\text{SR}}| = 0,0254 \text{ i}$$

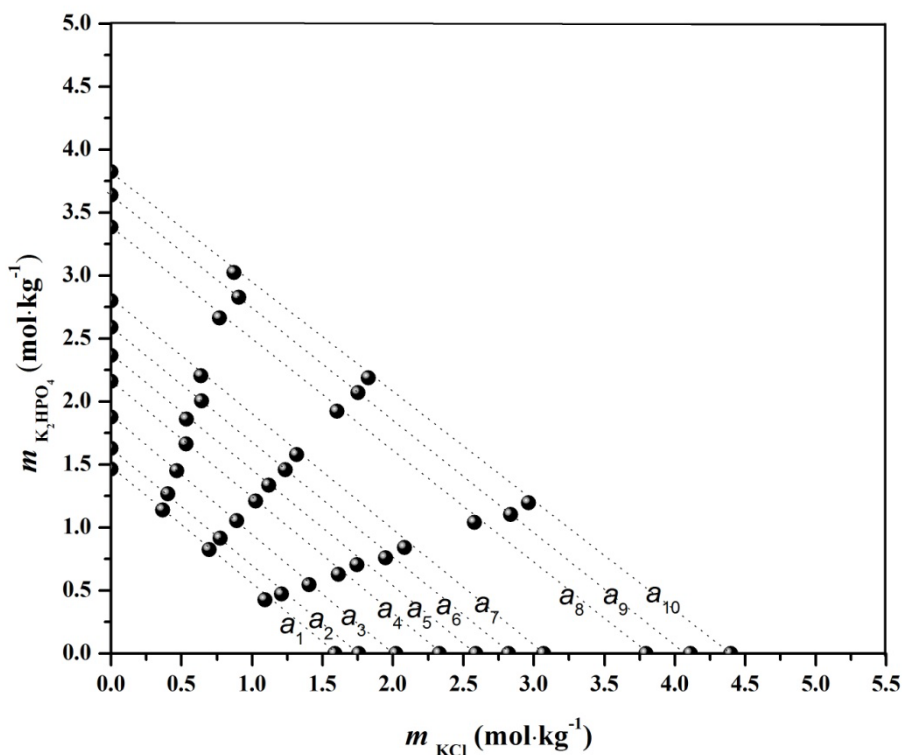
$$\text{za } \{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq}), |b_{\text{SR}}| = 0,1028 \text{ i}$$

$$\text{za } \{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq}), |b_{\text{SR}}| = 0,0073.$$

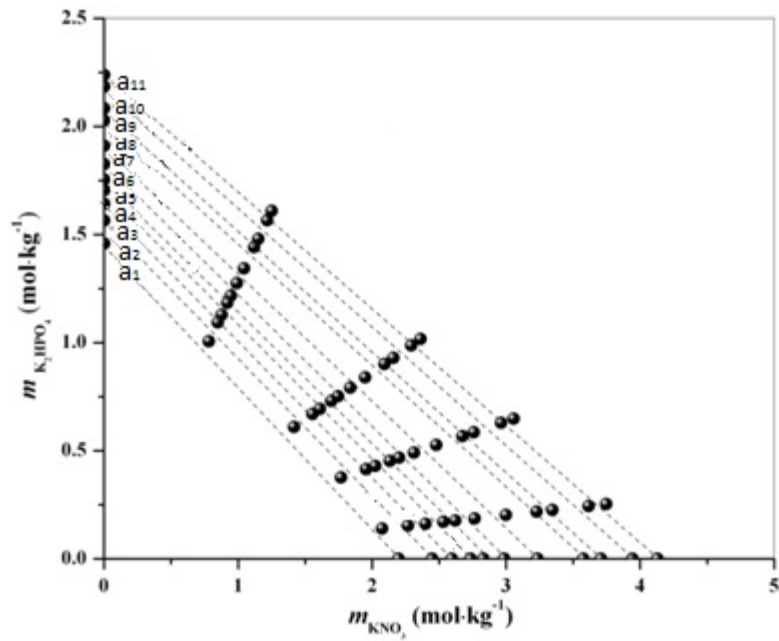
Na osnovu prethodne klasifikacije, može se smatrati da sistem $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ spada u grupu rastvora sa malim odstupanjem od idealnosti dok

sistemi $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ u grupu rastvora sa umerenim odstupanjem od idealnosti.

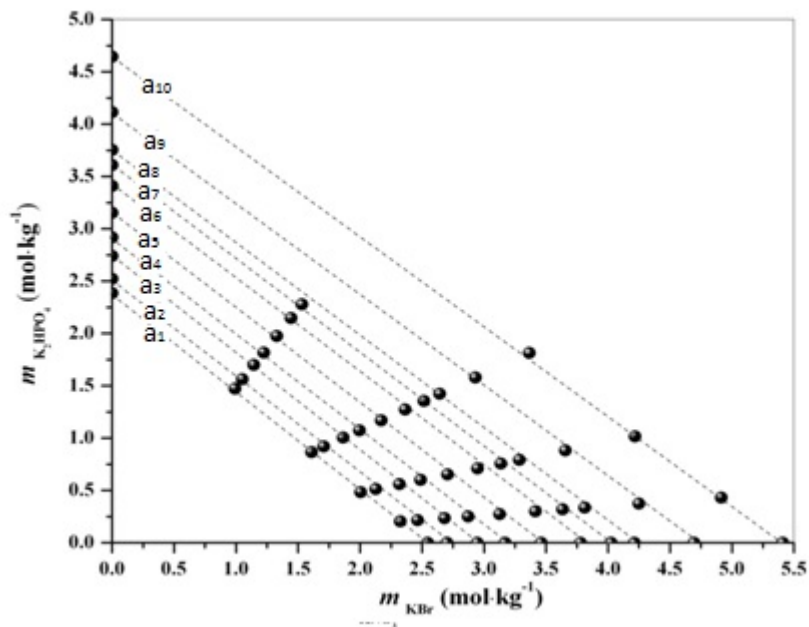
Fosfatni joni koji su prisutni u svim rastvorima, spadaju u grupu jona koji stabilizuju strukturu rastvora i njihov uticaj na koeficijente aktivnosti u sva tri sistema je znatno slabiji u odnosu na uticaj $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$ i $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ jona. Joni poput $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$ i $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ pripadaju grupi koja destabilizuje strukturu rastvora pri čemu su hloridni i bromidni joni „podložniji“ formiranju parova dok su u rastvorima sa $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ jonom izraženije interakcije jon – rastvarač nego interakcije jon – jon. Na osnovu vrednosti koeficijenta iz pravila Zdanovskii-og se može zaključiti, da se u sistemima $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ i $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ javljaju interakcije sličnog tipa za razliku od interakcija u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.



Slika 40. Izopiestičke molalnosti u sistemu $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ za različite aktivnosti rastvarača a_w koje iznose: $a_1 = 0,9493$; $a_2 = 0,9439$; $a_3 = 0,9353$; $a_4 = 0,9253$; $a_5 = 0,9178$; $a_6 = 0,9092$; $a_7 = 0,9010$; $a_8 = 0,8767$; $a_9 = 0,8656$; $a_{10} = 0,8574$.



Slika 41. Izopiestičke molalnosti u sistemu $\{y\text{KNO}_3+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ za različite aktivnosti rastvarača a_w koje iznose: $a_1=0,9496$; $a_2=0,9460$; $a_3=0,9434$; $a_4=0,9413$; $a_5=0,9396$; $a_6=0,9372$; $a_7=0,9342$; $a_8=0,9301$; $a_9=0,9280$; $a_{10}=0,9244$; $a_{11}=0,9225$;



Slika 42. Izopiestičke molalnosti u sistemu $\{y\text{KBr}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ na $T = 298,15 \text{ K}$ za različite aktivnosti rastvarača a_w koje iznose: $a_1=0,9171$; $a_2=0,9119$; $a_3=0,9036$; $a_4=0,8963$; $a_5=0,8866$; $a_6=0,8756$; $a_7=0,8669$; $a_8=0,8603$; $a_9=0,8436$; $a_{10}=0,8178$.

6. ZAKLJUČAK

Primenom izopiesticke metode, određene su vrednosti osmotskih koeficijenata na temperaturi $(298,15 \pm 0,01)K$ u sledećim sistemima:

$K_2HPO_4(aq)$ u opsegu molalnosti od 1,4 do $13,94 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ u opsegu jonske jačine od 2,4 do $11,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, sa udelima jonske jačine elektrolita: 0,25; 0,5; 0,75 i 1;

$\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ u opsegu jonske jačine od 2,5 do $6,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ sa udelima jonske jačine elektrolita: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1 i

$\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ u opsegu jonske jačine od 2,5 do $10,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ sa udelima jonske jačine elektrolita: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1.

Za obradu eksperimentalnih podataka u dvokomponentnim sistemima korišćeni su Pitzer-ov i model Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, dok je za obradu eksperimentalnih podataka u trokomponentnim sistemima korišćen i Scatchard-ov model.

Za obradu podataka u dvokomponentnim sistemima $K_2HPO_4(aq)$, $KNO_3(aq)$ i $KBr(aq)$ bolje rezultate fitovanja je dao proširen Pitzer-ov model. Vrednosti standardnih devijacija, s , iznose 0,0041; 0,0026; 0,0026, redom za navedene sisteme. Clegg-ov model je takođe dao zadovoljavajuća slaganja u navedenim sistemima sa vrednostima standardnih devijacija, s , koje iznose 0,0051; 0,0032; 0,0026, redom.

Molalnost zasićenog rastvora $K_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K u ravnoteži sa $K_2HPO_4 \cdot xH_2O(cr)$ je $m_{sat} < 10,6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a u ravnoteži sa $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O(cr)$ iznosi $m_{sat} = 9,7429 \pm 0,0023 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Najbolji rezultati fitovanja podataka mešanih rastvora primenom Scatchard-ovog modela u sistemima: $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na temperaturi $(298,15 \pm 0,01)K$ su dobijeni sa šest parametara mešanja. Vrednost standardnih devijacija, s , u tim slučajevima iznose $5,0 \cdot 10^{-3}$; $2,8 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-3}$, redom.

Najbolji rezultati fitovanja podataka mešanih rastvora primenom proširenog Pitzer-ovog modela na temperaturi $(298,15 \pm 0,01)K$ su dobijeni sa: jednim parametrom mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda u sistemu $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, dva parametra mešanja sa elektrostatičkim članovima višeg reda u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i dva parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$. Vrednost standardnih devijacija, s , u tim slučajevima iznose $7,5 \cdot 10^{-3}$; $5,0 \cdot 10^{-3}$; $7,8 \cdot 10^{-3}$ redom.

Najbolji rezultati fitovanja podataka mešanih rastvora primenom Clegg-ovog modela na temperaturi $(298,15 \pm 0,01)K$ su dobijeni kada se u jednačine modela uvrsti: jedan parametar mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda u sistemu $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, tri parametra mešanja sa elektrostatičkim članovima višeg reda u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i tri parametra mešanja bez elektrostatičkih članova višeg reda u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$. Vrednost standardnih devijacija, s , u tim slučajevima iznose $8,0 \cdot 10^{-3}$; $3,7 \cdot 10^{-3}$; $3,3 \cdot 10^{-3}$ redom.

Na osnovu parametara mešanja iz modela Scatchard-a, Pitzer-a i Clegg-a proračunate su vrednosti srednjih jonskih koeficijenata aktivnosti elektrolita u sistemima: $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ za udele jonske jačine elektrolita od 0,0 do 1,0 sa korakom 0,2.

Vrednosti koeficijenta aktivnosti elektrolita K_2HPO_4 u sva tri sistema $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, i $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ opadaju kako raste ukupna jonska jačina rastvora u čitavom opsegu sastava od $y = 0,0$ do $y = 1,0$. Pad vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 je izraženiji u sistemu $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ u odnosu na sisteme $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

Zavisnost srednjeg jonskog koeficijenata aktivnosti K_2HPO_4 od udela jonske jačine KCl , KNO_3 i KBr redom za različite vrednosti ukupne jonske jačine u rastvorima $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ je takva, da sa porastom udela KCl i KBr vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 rastu, dok sa porastom sadržaja KNO_3 , opadaju. Dodatak „jačeg“

elektrolita kao što su KCl i KBr uzrokuje pojavu rasta vrednosti koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 .

Joni $Cl^-(aq)$, $Br^-(aq)$ $NO_3^-(aq)$ destabilizuju strukturu rastvora. U vodenim rastvorima koji sadrže $Cl^-(aq)$, $Br^-(aq)$ izraženije su interakcije jon-jon, dok su u vodenim rastvorima sa $NO_3^-(aq)$ jonom izraženije interakcije jon-rastvarač. Fosfatni joni, koji su prisutni u svim rastvorima, spadaju u grupu jona koji stabilizuju strukturu rastvora i njihov uticaj na koeficijente aktivnosti u sva tri sistema je znatno slabiji u odnosu na uticaj $Cl^-(aq)$, $Br^-(aq)$ i $NO_3^-(aq)$ jona.

Najveće razlike u koeficijentima aktivnosti K_2HPO_4 u čitavom opsegu sastava za sva tri ispitivana sistema se javljaju za vrednosti jonske jačine rastvora od $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Koeficijent aktivnosti KCl raste sa udelom jonske jačine KCl u sistemu $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ na sličan način kao što je to slučaj sa koeficijentom aktivnosti KBr. Sa porastom jonske jačine rastvora srednji jonski koeficijent aktivnosti KCl opada u opsegu jonske jačine $0,5\text{--}3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a potom u opsegu jonske jačine $4,0\text{--}6,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, raste.

Koeficijent aktivnosti KBr raste sa udelom jonske jačine KBr u sistemu $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$, naročito za udele veće od $y = 0,2$. Predpostavlja se da se pri udelu jonske jačine KBr $y = 0,2$ za jonske jačine $I > 4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ dolazi do promena u strukturi rastvora koje se ne mogu uočiti razmatranjem ponašanja koeficijenta aktivnosti K_2HPO_4 .

Koeficijent aktivnosti KNO_3 monotono opada sa porastom sadržaja KNO_3 kao i sa porastom jonske jačine rastvora.

Prema ponašanju koeficijenta aktivnosti KNO_3 u odnosu na koeficijent aktivnosti KBr i KCl može se pretpostaviti da se sistem $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ značajno razlikuje u interakcijama u odnosu na sisteme $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

Prema ponašanju koeficijenta aktivnosti KNO_3 u odnosu na koeficijent aktivnosti KBr i KCl može se pretpostaviti da se sistem $\{yKNO_3+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ značajno razlikuje u interakcijama u odnosu na sisteme $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ i $\{yKBr+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

7. LITERATURA

1. J. A. Rard, T. J. Wolery, "The Standard Chemical-Thermodynamic Properties of Phosphorus and Some of its Key Compounds and Aqueous Species: An Evaluation of Differences between the Previous Recommendations of NBS/NIST and CODATA", *J. Solution Chem.* **36** (2007) 1585–1599.
2. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe in Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the National Bureau of Standards 500, Ed. U. S. Government Printing Office, Washington, 1952.
3. D. D. Wagman, H. Wiliam Evans "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**(1982) Ed.Am. Inst. Phys.
4. D. D. Wagman, H. Wiliam Evans Erratum: "The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** (1989) 1807
5. J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, "CODATA key values for thermodynamics" Ed. Hemisphere Pub. Corp., New York 1989.
6. W. F. Linke "Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds **II**, 4th ", Ed. American Chemical Society, Washington D.C. 1965.
7. C. W. Childs, C. J. Downes, R. F. Platford, "Thermodynamics of aqueous sodium and potassium dihydrogen orthophosphate solutions at 25.°C", *Aust. J. Chem.* **26** (1973) 863–866.
8. V. K. Filippov, M. V. Charykova, "Phase equilibrium in the ammonium|chloride, sulfate, dihydrogen phosphate-water system at 25°C", *Zh. Neorg. Khim.* **35** (1990) 3208–3211.
9. E. P. Egan, B. B. Luff, "Heat of solution of monoammonium and monopotassium phosphates at 25°C-2°C", *J. Chem. Eng. Data* **8** (1963) 181–182.
10. J. Eysseltova, T. P. Dirkse, IUPAC - NIST "Solubility Data Series 68. Ammonium Phosphates", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27** (1998) 1289–1470.
11. J. Eysseltová, T. P. Dirkse, J. Makovicka, M. Salomon, "Alkali metal orthophosphates" Ed. Pergamon, New York, 1988.
12. G. Scatchard, R. C. Breckenridge, "Isotonic Solutions. II. The Chemical Potential of Water in Aqueous Solutions of Potassium and Sodium Phosphates and Arsenates at 25°", *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 596–602.
13. M. Kabiri-Badr, M. T. Zafarani-Moattar, "Volumetric and Isopiestic Studies of (H₂O + K₂HPO₄ + KH₂PO₄) at 25°-2°C", *J. Chem. Eng. Data* **40** (1995) 412–414.
14. J. M. Stokes, "Osmotic and activity coefficients of sodium and potassium dihydrogen phosphate at 25°C", *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 685–688.
15. D. E. Burge, "Osmotic coefficients in aqueous solutions. Studies with the vapor pressure osmometer", *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2590–2593.
16. H. F. Holmes, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, "Aqueous solutions of the mono- and di-hydrogenphosphate salts of sodium and potassium at elevated temperatures. Isopiestic results", *J. Chem. Thermodyn.* **32** (2000) 77–96.
17. B. B. Luff, R. B. Reed, "Enthalpy of solution of dipotassium orthophosphate at 25°C", *J. Chem. Eng. Data* **23** (1978) 56–58.

18. P. Daniele, A. Robertis, C. Stefano, A. Gianguzza, S. Sammartano, "Salt effects on the protonation of ortho-phosphate between 10 and 50°C in aqueous solution A complex formation model", *J. Solution Chem.* **20** (1991) 495–515.
19. Pitzer, "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions" Ed. CRC Press, GRAD 1991.
20. R. E. Mesmer, C. F. Baes, "Phosphoric acid dissociation equilibria in aqueous solutions to 300°C", *J. Solution Chem.* **3** (1974) 307–322.
21. J. I. Partanen, A. K. Covington, "Re-evaluation of the Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phosphoric Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Buffer Solutions with or without NaCl or KCl ", *J. Chem. Eng. Data* **50** (2005) 2065–2073.
22. W. J. Hamer, Y.-C. Wu, "Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uniunivalent electrolytes in water at 25°C", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** (1972) 1047–1099.
23. G. Scatchard, S. S. Prentiss, "The freezing points of aqueous solutions. IV. Potassium, sodium and lithium chlorides and bromides", *J. Am. Chem. Soc.* (1933) **55**, 4355–4362.
24. G. Scatchard, W. J. Hamer, S. E. Wood, Isotonic solutions. I. "The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea and glycerol at 25°", *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 3061–3070.
25. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, "Activity coefficients of the alkali chlorides and lithium iodide in aqueous solution from vapor pressure measurements", *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 1830–1835.
26. W. T. Humphries, C. F. Kohrt, C. S. Patterson, "Osmotic properties of some aqueous electrolytes at 60°C", *J. Chem. Eng. Data* **13** (1968) 327–330.
27. J. T. Moore, W. T. Humphries, C. S. Patterson, "Isopiestic studies of some aqueous electrolyte solutions at 80°", *J. Chem. Eng. Data* **17** (1972) 180–182.
28. R. F. Platford, "Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0°C", *J. Chem. Eng. Data* **18** (1973), 215–217.
29. H. F. Holmes, C. F. Jr. Baes, R. E. Mesmer, "Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures. I. Potassium, calcium and magnesium chlorides", *J. Chem. Thermodyn.* **10** (1978) 983–996.
30. R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte solutions, the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes" Ed. Butterworths, London, 1970.
31. H. F. Holmes, R. E. Mesmer, "Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C", *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1242–1255.
32. L. F. Silvester, K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes. 8: High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride", *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1822–1828.
33. D. G. Archer, "Thermodynamic Properties of the KCl + H₂O System", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**(1999) 1–17.
34. A. A. Janis, J. B. Ferguson, "Sodium chloride solutions as an isopiestic standard", *Can. J. Res.* **B 17**; (1939) 215–230.
35. R. A. Robinson, "The vapor pressures of solutions of potassium chloride and sodium chloride", *Trans Proc Roy Soc N. Z.* **75** (1945) 203–217.

36. J. A. Rard, D. G. Miller, "Isopiestic determination of the Osmotic coefficients of aqueous sodium sulfate, magnesium sulfate, and sodium sulfate-magnesium sulfate at 25°C", *J. Chem. Eng. Data* **26**(1981) 33–38.
37. A. N. Kirgintsev, A. V. Luk'yanov, "Apparatus for the determination of vapor pressures by the isopiestic method", *Zh. Fiz. Khimii* **37** (1963) 233–235.
38. M. M. Shul'ts, L. L. Makarov, Y.-J. Su, "Activity coefficients of NiCl₂ and NH₄Cl in binary and ternary solutions at 25°C", *Zh. Fiz. Khimii* **36** (1962) 2194–2198.
39. A. R. Gordon, "Isopiestic measurements in dilute solutions; the system potassium chloride-sodium chloride at 25°C at concentrations from 0.03 to 0.10 molal", *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 221–224.
40. C. W. Childs, R. F. Platford, "Excess free energies of mixing at temperatures below 25°C", "Isopiestic measurements on the systems water-sodium chloride-sodium sulfate and water-sodium chloride-magnesium sulfate", *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 2487–2491.
41. T. M. Davis, L. M. Duckett, J. F. Owen, C. S. Patterson, R. Saleeby, "Osmotic coefficients of aqueous lithium chloride and potassium chloride from their isopiestic ratios to sodium chloride at 45°C" *J. Chem. Eng. Data* **30** (1985) 432–434.
42. G. Damkohler, J. Weinzierl, "Individuality of the osmotic conduct of the alkali halides", *Zh. Phys. Chem.* **A167** (1933) 71–86.
43. E. R. Jones, C. R. Bury, "Freezing points of concentrated solutions", *Philos. Mag.* **3** (1927) 1032–1037.
44. K. E. Holmberg, "Phase diagrams of some sodium and potassium salts in light and heavy water" *A. B. Atomenergi*, **AE340** (1968) 11.
45. T. Herrington, R. J. Jackson, "Osmotic coefficients of aqueous potassium chloride solutions at 50 and 70°C", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **69** (1973) 1635–1647.
46. B. F. Lovelace, J. C. W. Frazer, V. B. Sease, "The lowering of the vapor pressure of water at 20° produced by dissolved potassium chloride", *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 102–110.
47. R. H. Wood, R. A. Rooney, J. N. Braddock, "Heats of dilutions of some alkali metal halides in deuterium oxide and water", *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 1673–8.
48. W. H. Leung, F. J. Millero, "Enthalpy of formation of magnesium sulfate ion pairs", *J. Solution Chem.* **4** (1975) 145–159.
49. T. W. Richards, A. W. Rowe, "The heats of dilution and the specific heats of dilute solutions of nitric acid and of the hydroxides and chlorides and nitrates of lithium, sodium, potassium and cesium", *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 770–796.
50. S. M. Naude, "The heat of dilution of dilute solutions", *Zh. Phys. Chem.* **135** (1928) 209–236.
51. E. Lange, P. A. Leighton, "The determination of the heat of dilution of potassium chloride solutions at infinite dilution", *Z. Fuer Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **34** (1928) 566–571.
52. J. Wust, E. Lange, "Heats of solution and dilution of salts from infinite dilution to saturation. I. Alkali halides: potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide, sodium chloride, sodium bromide and sodium iodide", *Z Phys. Chem* **116** (1925) 161–214.
53. R. W. Shearman, A. W. C. Menzies, "The solubilities of potassium chloride in deuterium water and in ordinary water from 0° to 180°C", *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 185–186.

54. E. Cornec, H. Krombach, "Equilibria between water, potassium chloride and sodium chloride between -23°C and 190°C ", *Ann. Chim. Appl.* (1932) **18**, 5–31.
55. R. W. Potter II, M. A. Clynne, D. L. Brown, Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* **73** (1978) 284–285.
56. A. Benrath, F. Gjedebo, B. Schiffers, H. Wunderlich, "Solubility of salts and salt mixtures in water at temperatures above 100° ", *Z. Fuer Anorg. Allg. Chem.* (1937) **231**, 285–297.
57. A. A. Sunier, J. Baumbach, "The solubility of potassium chloride in ordinary and heavy water", *J. Chem. Eng. Data* **21** (1976) 335–336.
58. H. S. Harned, M. A. Cook, "The thermodynamics of aqueous potassium chloride solutions from electromotive-force measurements", *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1290–1292.
59. Smith, R. P. "The activity coefficient of potassium chloride in aqueous solutions at 0° from electromotive-force and freezing-point data", *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 3279–3282.
60. R. Caramazza, "Activity coefficients of aqueous KCl", *Gazz. Chim. Ital.* **90** (1960) 1721–1729.
61. A. K. Covington, T. H. Lilley, R. A. Robinson, "Excess free energies of aqueous mixtures of some alkali metal halide salt pairs" *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 2759–2763.
62. Y. G. Frolov, V. P. Nikolaev, M. K. Karapet'yants, K. K. Vlasenko, "Excess thermodynamic functions of mixing of aqueous isopiestic electrolytes with common ions", *Zh. Fiz. Khimii* **45** (1971) 1847–1850.
63. M. K. Karapet'yants, K. K. Vlasenko, "Thermodynamic properties of mixed electrolyte solutions VII", "Temperature dependence of the heats of mixing of lithium and nickel chloride solutions", *Zh. Fiz. Khimii* **44** (1970) 2333–2337.
64. G. R. Allakhverdov, "Thermodynamic modeling of aqueous electrolyte solutions", *Inorg. Mater.* **45** (2009) 1433–1436.
65. Y. G. Frolov, N. V. Gavrilov, "Calculation of electrolyte activity coefficients in mixtures", *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* **56** (1967) 232–238.
66. Y. G. Frolov, N. V. Gavrilov, "Salting out during the extraction of acids and some radioactive elements I Osmotic coefficient and salting out", *At. Energ.* **25** (1968) 39–42.
67. Y. G. Frolov, V. P. Nikolaev, "Calculation of osmotic coefficients and activity coefficients of ions", *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.* **58** (1968) 64–67.
68. R. Ninković, J. Miladinović, M. Todorović, B. Božović »Predicted values of osmotic coefficient in $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ supersaturated solution at $T = 298,15 \text{ K}$ «, 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia and Montenegro, 2004, Proceedings vol. I p. 54-56.
69. V. M. Vdovenko, M. A. Ryazanov, "Activity coefficients in multicomponent systems. II", "The importance of the Zdanovskii rule for the calculation of the thermodynamic properties of mixed solutions", *Radiokhimiya* **7** (1965) 442–449.
70. R. A. Robinson, "The Activity Coefficients of the Alkali Bromides and Iodides in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements", *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1161–1165.
71. R. A. Robinson, "Activity coefficients of some alkali halides at 25°C ", *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 1217–1220.

72. H. S. Harned, S. M. Douglas, "Activity coefficients of sodium and potassium bromides and iodides in concentrated aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 3095–3101.
73. J. N. Pearce, H. B. Hart, "The free energy of dilution and the activities of the ions of potassium bromide in aqueous solutions", *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 2483–2492.
74. E. A. MacWilliam, A. R. Gordon, "The thermodynamics of aqueous solutions of potassium bromide at 25°C from e. m. f. measurements on cells with transference", *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 984–985.
75. D. A. Sinclair, "A simple method for accurate determinations of vapor pressure of solutions", *J. Phys. Chem.* **37** (1933) 495–504.
76. C. P. Bezboruah, A. K. Covington, R. A. Robinson, "Excess Gibbs energies of aqueous mixtures of alkali metal chlorides and nitrates", *J. Chem. Thermodyn.* **2**, (1970) 431–437.
77. A. N. Kirgintsev, L. N. Efanov, "Transformation of the stable into the metastable state III, Viscosity of hyposulfite solutions", *Zh. Fiz. Khimii* **38** (1964) 1820–1822.
78. A. N. Kirgintsev, A. V. Luk'yanov, "Study of ternary solutions by the isopiestic method V", "Ternary solutions $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaNO}_3\text{-La}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaNO}_3\text{-Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{NaCl-LaCl}_3\text{H}_2\text{O}$; and $\text{NaCl-ThCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C", *Zh. Fiz. Khimii* **39** (1965) 744–748.
79. R. D. Lanier, "The determination of activity coefficients of sodium chloride in aqueous three-component solutions by cation-sensitive glass electrodes", *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 3992–3998.
80. D. Zeng, Z. Wu, Y. Yao, H. Han, "Isopiestic determination of water activity on the system $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 273.1 and 298.1 K", *J. Solution Chem.* **39** (2010) 1360–1376.
81. H. Ohtaki, T. Radnai, "Structure and dynamics of hydrated ions", *Chem. Rev. Wash.* **93** (1993) 1157–1204.
82. B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. A. Dill, "How Ions Affect the Structure of Water", *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12302–12311.
83. A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, "Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water", *Science* **301** (2003) 347–349.
84. A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker, "Influence of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water", *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 12457–12461.
85. G. Jones, M. Dole, "Viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride", *J. Am. Chem. Soc.* **51**(1929) 2950–2964.
86. B. P. Hills, P. A. Madden, "Vibrational relaxation of nitrate anion in aqueous electrolyte solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 220–230.
87. M. Klaehn *et al.* "IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations", *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 6186–6194.
88. C. C. Pye, W. W. Rudolph, "An ab Initio, Infrared, and Raman Investigation of Phosphate Ion Hydration", *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 8746–8755.

89. P. E. Mason, J. M. Cruickshank, G. W. Neilson, P. Buchanan, "Neutron scattering studies on the hydration of phosphate ions in aqueous solutions of K_3PO_4 , K_2HPO_4 and KH_2PO_4 ", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 4686–4690.
90. A. B. Pribil, T. S. Hofer, B. R. Randolf, B. M. Rode, "Structure and dynamics of phosphate ion in aqueous solution: an ab initio QMCF MD study", *J. Comput. Chem.* **29** (2008) 2330–2334.
91. C. Ebner, R. Sansone, S. Hengrasmee, M. Probst, "Molecular dynamics study of an aqueous potassium nitrate solution", *Int. J. Quantum Chem.* **75** (1999) 805–814
92. A. K. Soper, K. Weckstroem, "Ion solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions", *Biophys. Chem.* **124** (2006) 180–191.
93. P. Debye, E. Huckel, "The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena", *Phys. Z.* **24** (1923) 185–206.
94. K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes I, Theoretical basis and general equations", *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 268–277.
95. K. S. Pitzer, G. Mayorga, "Thermodynamics of electrolytes III, Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes" *J. Solution Chem.* **3** (1974) 539–46.
96. J. Ananthaswamy, G. Atkinson, "Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures 5", "A review of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15-373.15 K", *J. Chem. Eng. Data* **30** (1985) 120–128.
97. J. A. Rard, S. L. Clegg, "Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Aqueous Calcium Chloride I, Osmotic and Activity Coefficients of 0-10.77 mol·kg⁻¹ Aqueous Calcium Chloride Solutions at 298.15 K and Correlation with Extended Pitzer Ion-Interaction Models" *J. Chem. Eng. Data* **42** (1997) 819–849.
98. D. G. Archer, "Thermodynamic properties of the sodium bromide + water system", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** (1991) 509–555.
99. D. G. Archer, "Thermodynamic Properties of the NaCl+H₂O System. II. Thermodynamic Properties of NaCl(aq), NaCl - 2H₂(cr), and Phase Equilibria", *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1992) **21**, 793–829.
100. K. Pitzer, P. Wang, J. Rard, S. Clegg, "Thermodynamics of Electrolytes. 13. Ionic Strength Dependence of Higher-Order Terms; Equations for CaCl₂ and MgCl₂", *J. Solution. Chem.* **28** (1999) 265–282.
101. S. L. Clegg, J. A. Rard, K. S. Pitzer, "Thermodynamic properties of 0-6 mol·kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 1875.
102. C. S. Oakes, A. R. Felmy, S. M. Sterner, "Thermodynamic properties of aqueous calcium nitrate Ca(NO₃)₂ to the temperature 373 K including new enthalpy of dilution data", *J. Chem. Thermodyn.* **32** (2000) 29–54.
103. D. G. Archer, J. A. Rard, "Isopiestic Investigation of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous MgSO₄ and the Solubility of MgSO₄·7H₂O(cr) at 298.15 K: Thermodynamic Properties of the MgSO₄ + H₂O System to 440 K" *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998) 791–806.
104. D. G. Archer, P. Wang, "The dielectric constant of water and Debye-Hueckel limiting law slopes", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** (1990) 371–411.
105. K. S. Pitzer, J. M. Simonson, "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations" *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3005–3009.

106. S. L. Clegg, K. S. Pitzer, "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes" *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3513–3520.
107. S. L. Clegg, K. S. Pitzer, P. Brimblecombe, "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes", *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9470–9479.
108. G. Scatchard, "Osmotic coefficients and activity coefficients in mixed electrolyte solutions" *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2636–2642.
109. J. A. Rard, A. M. Wijesinghe, "Conversion of Parameters Among Variants of Scatchard's Neutral-Electrolyte Model for Electrolyte Mixtures that Have Different Numbers of Mixing Terms", *J. Solution Chem.* **37** (2008) 1149–1185.
110. R. A. Robinson, "Excess Gibbs energies of mixing of solutions of lithium chloride and cesium chloride in water and in deuterium oxide", *J. Chem. Thermodyn.* **5** (1973) 819–827.
111. K. S. Pitzer, J. J. Kim, "Thermodynamics of electrolytes IV", "Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes", *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5701–5707.
112. K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. V. "Effects of higher-order electrostatic terms", *J. Solution Chem.* **4** (1975) 249–265.
113. K. H. Khoo, T.-K. Lim, C.-Y. Chan, "Activity coefficients for hydrogen chloride + nickel(II) chloride + water at 298.15 K and effects of higher-order electrostatic terms", *J. Solution Chem.* **7** (1978) 291–301.
114. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, "Anorganska kvantitativna analiza", Školska knjiga, Zagreb, 1951.
115. J. A. Rard, "Solubility determinations by the isopiestic method and application to aqueous lanthanide nitrates at 25° C", *J. Solution Chem.* **14** (1985) 457–471.
116. Gmelin "Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th", Ed. P. Phosphorus (System-Nr. 16) Ed. Springer, 2013.
117. W. L. Marshall, C. E. Hall, R. E. Mesmer, "The system dipotassium hydrogen phosphate-water at high temperatures (100–400°C)", "Liquid-liquid immiscibility and concentrated solutions" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 449–455.
118. R. A. Robinson, "The activity coefficients of alkali nitrates, acetates and p-toluenesulfonates in aqueous solution from vaporpressure measurements", *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1165–1168.
119. G. El, M. Marouani, "Water Activities and Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nitrates at 25°C by the Hygrometric Method", *J. Solution Chem.* **32** (2003) 535–546.

SPISAK SIMBOLA

- A parametar u jednačinama (3) i (7)
- A oznaka za elektrolit
- A_i koeficijent u jednačini (7)
- A_j parametar u jednačini (44)
- A_γ Debye-Hückel-ov granični koeficijent za praktični srednji jonski koeficijent aktivnosti
- A^ϕ Debye-Hückel-ov granični koeficijent za osmotski koeficijent
- a_1 aktivnost supstance, odnosno rastvarača u skali molskih udela
- a_x aktivnost supstanci u skali molskih udela
- $a_{x,i}$ aktivnost jona i u skali molskih udela
- a_i $i \equiv K^+; HPO_4^{2-}; Cl^-; Br^-; NO_3^-$ aktivnost jona naznačenih u indeksu u skali molalnosti
- B oznaka za elektrolit
- $B_{JK}^{(t)}$ parametar u relaciji (44)
- B_{MX} Pitzer-ova funkcija definisana relacijom (10) i parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
- B_{MX}^1 parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
- B, B' Pitzer-ove funkcije definisane relacijama (66) i (67)
- B^ϕ Pitzer-ova funkcija definisana relacijom (59)
- b parametar Pitzer-ovog modela
- b_{sr} srednja vrednost parametra b u pravilu Zdanovskii-og
- $b_{AB}^{(0,1)}, b_{AB}^{(0,2)}, b_{AB}^{(0,3)}$ Scatchard-ovi parametri mešanja
- C_1, C_2, C_3, C_4 parametri u jednačinama (79), (94) i (95)
- C_{ijk} član u relaciji (27)
- $C_{nn'n''}$ parametar za interakcije koje se javljaju u rastvoru sa više rastvarača iz relacije (85)
- $C_{MX}^{(0)}, C_{MX}^{(1)}$ parametri proširenog Pitzer-ovog modela
- C^T, C^T Pitzer-ovi parametri definisani relacijama (68), (11) i (69) za srednji jonski koeficijent aktivnosti

$C_{MX}^{\phi}, C_{MY}^{\phi}$	Pitzer-ovi parametri za osmotski koeficijent
$D_{MX}^{(0)}$	parametar proširenog Pitzer-ovog modela
$D_{i(ijk)}$	član u relaciji (27)
E	elektromotorna sila
E^0	standardni elektrodni potencijal
E_M, E_X	veliĉine definisane relacijom (29)
e	elementarno naelektrisanje
F	Faraday-eva konstanta
F	veliĉina definisana relacijom (30)
f_1	koeficijent aktivnosti supstance odnosno rastvaraĉa u skali molskih udela
f_i	koeficijent aktivnosti supstance u skali molskih udela
f'	funkcija definisana relacijom (54)
f^{ϕ}	funkcija definisana relacijom (58)
ΔG	promena Gibbs-ove energije
G^E	dopunska Gibbs-ova energija mešanja
ΔG^E	dopunska Gibbs-ova energija rastvora
g	funkcija definisana relacijom (38)
g^{DH}	doprinos dopunskoj Gibbs-ovoj energiji definisan relacijom (37)
g^{DHE}	doprinos dopunskoj Gibbs-ovoj energiji definisan relacijom (89)
g^{DHM}	doprinos dopunskoj Gibbs-ovoj energiji definisan relacijom (88)
g^E	dopunska Gibbs-ova energija po molu rastvora
g^{KD}	doprinos dopunskoj Gibbs-ovoj energiji definisan relacijom (27)
g^{KDR}	doprinos dopunskoj Gibbs-ovoj energiji definisan relacijom (86)
I	jonska jaĉina rastvora definisana izrazom (6)
I_J	udeo jonske jaĉine elektrolita J u ukupnoj jonskoj jaĉini
I_x	jonska jaĉina rastvora u skali molskih udela
J	oznaka za elektrolit J
J	funkcija definisana relacijom (79) i (94)
J'	funkcija $\partial J/\partial x$
k	Boltzman-ova konstanta

L	oznaka za elektrolit
M	oznaka za katjon
M_1	molarna masa rastvarača
m	molalnost rastvora
m^0	standardna molalnost
m_J^*	$J \equiv A, B$ molalnost rastvora elektrolita naznačenog u indeksu jonske jačine jednake ukupnoj jonskoj jačini mešanog rastvora
$m_{A,0}, m_{B,0}$	molalnost čistih rastvora elektrolita naznačenih u indeksu u izopiestičkoj ravnoteži sa mešanim rastvorom
m_k	molalnost (KCl); (KBr); (KNO ₃) u rastvoru $\{y\text{KCl}(y-1)\text{K}_2\text{HPO}_4\}\{\text{aq}\}$; $\{y\text{KBr}(y-1)\text{K}_2\text{HPO}_4\}\{\text{aq}\}$; $\{y\text{KNO}_3(y-1)\text{K}_2\text{HPO}_4\}\{\text{aq}\}$;
m_{MX}	molalnost rastvora elektrolita MX
m_X, m_Y, m_Z	molalnost jona naznačenih u indeksu
m_R, m_{ref}	molalnost referentnog rastvora
m_i	$i \equiv \text{K}^+; \text{HPO}_4^{2-}; \text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{NO}_3^-$ molalnost jona naznačenih u indeksu
$m_{\text{KCl}}, m_{\text{KBr}}, m_{\text{NO}_3}$	molalnost KCl; KBr i KNO ₃ u mešanom rastvoru
N_A	Avogadrov broj
n	količina
n_1	količina supstance odnosno rastvarača u rastvoru
n_i, n_j, n_k	količina jona naznačenih u indeksu
n_J	količina elektrolita J
n_I^*, n_J^*	količina elektrolita naznačenih u indeksu u mešanom rastvoru
$Q_{1,MXY}$	parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, relacija (96)
$Q_{nMM'X}, Q_{nXX'M}$	parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz relacije (85)
R	gasna konstanta
R	oznaka za referentni rastvor
s	standardna devijacija
T	temperatura
$U_{1,MX}, U_{1,MY}$	parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a

- $U_{nMX}, U_{MM'X}, U_{XX'M}$ parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz
relacije (85)
- U_{MXY} parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, relacija (96)
- u_{MX} parametar iz relacije (86)
- $V_{1,MX}, V_{1,MY}$ parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
- V_{nMX} parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz relacije (85)
- $W_{1,MX}, W_{1,MY}$ parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
- $W_{nMX}, W_{MM'X}, W_{XX'M}$ parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz
relacije (85)
- W_{MXY} parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a, relacija (96)
- w_{MX} parametar iz relacije (86)
- X oznaka za katjon
- $X_{MM'M'X}, X_{XX'X'M}$ parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz
relacije (85)
- x_1 molski udeo supstance odnosno rastvarača
- x_A, x_B osmolalni udeo elektrolita A i B u mešanom rastvoru
- x_I suma molskih udela katjona i anjona
- x_M, x_X, x_Y molski udeo jona naznačenih u indeksu
- $x_{MM'}, x_{XX'}$ veličina definisana relacijom (92); (93)
- x_{ij} veličina definisana relacijom (78)
- Y oznaka za anjon
- $Y_{nn'MX}$ parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz relacije (70)
- y udeo jonske jačine (KCl); (KBr); (KNO₃) u ukupnoj jonskoj
jačini rastvora {yKCl(y-1)K₂HPO₄}(aq); {yKBr(y-1)K₂HPO₄}(aq);
{yKNO₃(y-1)K₂HPO₄}(aq);
- y_A, y_B udeo jonske jačine elektrolita A i B u ukupnoj jonskoj jačini rastvora
- y_J, y_K, y_L udeo jonske jačine elektrolita J, K, L u ukupnoj jonskoj jačini
rastvora
- y_k udeo jonske jačine (ZnCl)Cl u ukupnoj jonskoj jačini rastvora
- $Z_{MM'XX'}$ parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a iz relacije (85)
- z naelektrisanje jona u odnosu na koji su spoljašnje elektrode
reverzibilne

z_M, z_X, z_Y naelektrisanje jona naznačenih u indeksu
 α_1, α_2 parametri Pitzer-ovog modela
 α, α' parametri modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
 α_j $J \equiv A, B$ parametar definisan relacijom (48)
 $\beta_{MX}^{(0)}, \beta_{MX}^{(1)}, \beta_{MX}^{(2)}$ parametri Pitzer-ovog modela
 $\beta_{AB}^{(0)}, \beta_{AB}^{(1)}, \beta_{AB}^{(2)}$ parametri iz relacija (46) i (47)
 β_{JK} parametar definisan relacijom (49)
 Γ_{JKL} parametar u relaciji (44)
 γ_{\pm} srednji jonski koeficijent aktivnosti
 $\gamma_{A\pm}$ srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita A
 γ_{\pm}^* $J \equiv A, B$ koeficijent aktivnosti elektrolita J u rastvoru čija je jonska
 jačina jednaka jonskoj jačini mešanog rastvora
 $\gamma_{MX\pm}$ srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita MX
 $\gamma_{\pm R}$ srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita u referentnom
 rastvoru
 $\gamma_{x,i}$ koeficijent aktivnosti rastvorka u skali molskih udela
 $\gamma_{x,\pm}$ srednji jonski koeficijent aktivnosti u skali molskih udela
 $\gamma_{\pm, \text{trag}}$ srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita u tragovima
 γ_{\pm} srednji jonski koeficijent aktivnosti elektrolita: (KCl); (KBr);
 (KNO₃) u mešanim rastvorima {yKCl(y-1)K₂HPO₄}(aq);
 {yKBr(y-1)K₂HPO₄}(aq); {yKNO₃(y-1)K₂HPO₄}(aq);
 ε dielektrična konstanta rastvarača
 θ_{XY} parametar mešanja Pitzer-Kim-ovog modela
 θ_{XY} zavisnost parametra θ_{XY} od jonske jačine rastvora
 $\theta_{ij}^s, \theta_{ij}^e$ parametri koji potiču od elektrostatičkog člana višeg reda u
 modelu Pitzer-Kim-a
 θ_{ij}^e zavisnost parametra θ_{ij}^e od jonske jačine rastvora
 λ_{ij} interakcioni parametar jona naznačenih u indeksu
 λ'_{ij} $\partial \lambda_{ij} / \partial I$

- ν_A, ν_B ukupan broj jona nastao potpunom disocijacijom elektrolita A odnosno B
- ν_M, ν_X broj katjona M i anjona X nastao potpunom disocijacijom jednog molekula elektrolita MX
- $\nu_{M(X)}, \nu_{X(M)}$ veličine definisane relacijama (33) i (34)
- ν_{MX} ukupan broj jona nastao potpunom disocijacijom jednog molekula elektrolita MX
- ν_R ukupan broj jona nastao potpunom disocijacijom jednog molekula elektrolita u referentnom rastvoru
- $\nu_{i,+}, \nu_{i,-}$ broj katjona i anjona nastao potpunom disocijacijom rastvorka (elektrolita) i
- o_{ijkl} član u izrazu za dopunsku Gibbs-ovu energiju rastvora u proširenom Pitzer-ovom modelu
- ρ_1 gustina rastvarača odnosno vode
- ρ parametar modela Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a
- ϕ osmotski koeficijent
- ϕ_j^* $J \equiv A, B$ osmotski koeficijent čistog rastvora elektrolita J pri jonskoj jačini jednakoj jonskoj jačini mešanog rastvora
- ϕ_R osmotski koeficijent u referentnom rastvoru
- ϕ eksperimentalna vrednost osmotskog koeficijenta
- ϕ' osmotski koeficijent u mešanom rastvoru dobijen na osnovu podataka za čiste rastvore elektrolita
- ϕ'' osmotski koeficijent u mešanom rastvoru dobijen na osnovu podataka za mešani rastvor
- ψ_{MXY} parametar mešanja u modelu Pitzer-Kim-a

BIOGRAFIJA



Daniela Ž. Popović je rođena 23.08.1975. u Tuzli, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu završava u Loparama kod Tuzle 1990. Iste godine upisuje gimnaziju „ Meša Selimović“ u Tuzli. Nakon početka ratnih dešavanja 1992. na prostorima BiH seli se u Beograd gde 1994. završava „ Prvu Beogradsku gimnaziju“ prirodni smer, sa odličnim uspehom, i upisuje Tehnološko-Metalurški fakultet u Beogradu. Završava Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu 2008.

Diplomirala je sa ocenom 10 na temu: „ Termodinamičke osobine sistema kalijum-hlorid+natrijum-hlorid+voda u intervalu temperatura od 298,15 K do 474,15 K“. Iste godine se uključuje volonterski u istraživački rad na Katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju iz oblasti termodinamike rastvora elektrolita. Školske 2010/2011. godine upisuje doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Iz istraživačkog rada proisteklo je jedanaest naučnih radova od kojih su četiri objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije (M-21), tri rada su objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije (M-23) i četiri naučna saopštenja sa međunarodnih skupova objavljenih u celini, u kategoriji (M-30). Iz istraživačkog rada za doktorat proistekla su četiri rada u kojima je Daniela Popović prvi autor, od kojih su tri objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije (M-21) i jedan rad je objavljen u kategoriji (M-23).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а: Даниела Поповић

број индекса: 4004/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Коефицијенти активности у трокомпонентним воденим растворима електролита са заједничким калијум јоном на $T = 298,15 \text{ K}$ “

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 12.11.2014.

Даниела Поповић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Даниела Поповић

Број индекса: 4004/2010

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада: „Коефицијенти активности у трокомпонентним воденим
растворима електролита са заједничким калијум јоном на $T = 298,15 \text{ K}$ “

Ментор: Проф. др Јелена Миладиновић

Потписани/а ДАНИЕЛА ПОПОВИЋ

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 12. 11. 2014.

Јелена Поповић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Коефицијенти активности у трокомпонентним воденим
растворима електролита са заједничким калијум јоном на $T = 298,15 \text{ K}$ “

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
5. Ауторство - без прераде
6. Ауторство - делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 12.11.2014.

Зорана Стојковић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.