

2.AKTIVITET

Sadržaj:

- 2.0. Uvod
- 2.1. Koeficijenti aktiviteta
 - 2.1.1. Srednji koeficijenti aktiviteta
 - 2.1.2. Pojedinačni koeficijenti aktiviteta računati iz srednjih
- 2.2. Ionska jakost
- 2.3. Pojedinačni koeficijenti aktiviteta izračunati pomoću D.-H. teorije

Sadržaj:

2.4. Koeficijent aktiviteta vode

2.5. Koeficijenti aktiviteta molekulskih vrsta

2.6. Utjecaj aktiviteta i efekta zajedničkog iona na topljivost minerala

2.7. Računanje stanja zasićenja

2.0. Uvod

- U otopinama je nužno poznavanje termodinamskih koncentracija ili aktiviteta.
- **Ovisnost** ukupne **koncentracije** otopljene tvari **i aktiviteta!**
- Koncentracija elementa u vodenoj otopini jest zbroj svih vrsta koje sadrže taj element:

$$b_A = \sum b_s$$

- molalitet tj. molovi na 1000 g vode - b_A
- zbroj molaliteta svih kemijskih vrsta koje sadrže taj element – $\sum b_s$

;

- Veza aktiviteta i molaliteta:

$$a_s = \gamma_s \cdot b_s$$

$$b_s = \frac{a_s}{\gamma_s}$$

- gdje je γ_s koeficijent aktiviteta, tada je:

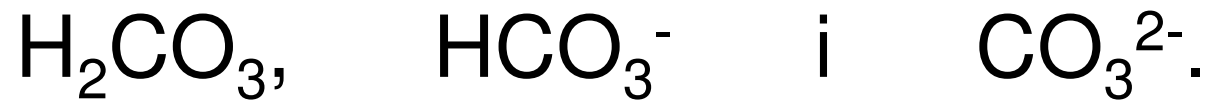
$$b_A = \sum b_s = \sum \frac{a_s}{\gamma_s}$$

- Primjer:
- Kada je voda zasićena s ugljikovim dioksidom, pod danim parcijalnim tlakom, određivanja plina gubitkom mase pišemo

izrazom:

$$b_{A(\text{CO}_2)} = \sum b_s$$

Otopljene kemijske vrste u tom slučaju su:



onda je:

$$b_{A(\text{CO}_2)} = b_{\text{H}_2\text{CO}_3} + b_{\text{HCO}_3^-} + b_{\text{CO}_3^{2-}} + b_x + b_y + \dots$$

gdje su b_x i b_y molaliteti kemijskih vrsta koje možda postoje

Zbrojena vrijednost $b_{A(CO_2)}$ može biti manja nego analitički određena količina ukupno potrošenog CO_2

Ako je razlika zanemariva vrijedi:

$$b_{A(CO_2)} = b_{H_2CO_3} + b_{HCO_3^-} + b_{CO_3^{2-}}$$

- vrijednost $b_{A(CO)_2}$ neće biti manja od analitički određenog potrošenog CO_2
- Kada se $b_{A(CO)_2}$ računa iz termokemijskih razmatranja, uz poznavanje parcijalnog tlaka upotrijebljenog ugljikova(IV)-oksida može se računati: $a_{H_2CO_3}$, $a_{HCO_3^-}$ i $a_{HCO_3^-}$
- a - označuje aktivitete kemijskih vrsta

- Ako se zna vrijednosti za

$$\gamma_{H_2CO_3} \quad , \quad \gamma_{HCO_3^-} \quad \text{i} \quad \gamma_{CO_3^{2-}}$$

kada je γ koeficijent aktiviteta odnosno vrste može se pisati:

$$b_{A(CO)_2} = \frac{a_{H_2CO_3}}{\gamma_{H_2CO_3}} + \frac{a_{HCO_3^-}}{\gamma_{HCO_3^-}} + \frac{a_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{CO_3^{2-}}}$$

2.1. Koeficijenti aktiviteta

U **idealnoj otopini**:

Aktivitet otop. kemijskih vrsta = koncentraciji

Polarni spojevi daju ionske vrste koje se ne ponašaju idealno.

Samo ekstremno razrijeđenje daje brojčanu vrijednost aktiviteta približnu onoj koju označuje koncentracija

2.1.1. Srednji koeficijenti aktiviteta

- Pojedinačni koeficijenti ionskog aktiviteta nisu mjerljivi
- Srednji koeficijenti aktiviteta pojedinačnih soli mogu se točno izmjeriti
- **Primjer:**
- **Ako se promatra utjecaj promjene molarne koncentracije kalcijeva (II)-klorida na nastali tlak para otopine dobije se odnos - $a/[c]$**
- Za veće područje koncentracija tabelirane su vrijednosti za aktivitete

- Iz koeficienata pojedinačnih iona dobije se ukupni koeficijent aktiviteta otopljene soli -

$$\gamma_{K_n A_m}$$

Za: 1 - 1 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

1 - 2 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[4]{\gamma_+^3 \gamma_{3-}}$$

1 - 3 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_+^2 \gamma_{2-}}$$

2 - 2 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{2+} \gamma_{2-}}$$

2 - 3 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{2+}^3 \gamma_{3-}^2}$$

3 - 3 valentne soli

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{3+} \gamma_{3-}}$$

Općenito:

$$\gamma_{K_n A_m} = \left[(\gamma_{K^+})^n \cdot (\gamma_{A^-})^m \right]^{1/n+m}$$

gdje je

γ_{K^+}

koeficijent aktiviteta kationa

a

γ_{A^-}

koeficijent aktiviteta aniona

- n – br. molova pozitivnog iona dobivenog ionizacijom 1 mola soli
- m – br. molova negativnog iona dobivenog ionizacijom 1 mola soli
- $n + m$ –ukupan br. molova iona iz 1 mola soli
- Za primjer kalcijevog(II)-klorida
- $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
- $n = 1, m = 2$

- Primjer:
- Za KCl u otopini Lewis i Randall pokazuju da su
- $\gamma_{K_{aq}^+}$ i $\gamma_{Cl_{aq}^-}$ jednaki, zato vrijedi:

$$\gamma_{KCl} = \left[(\gamma_{K^+}) \cdot (\gamma_{Cl^-}) \right]^{1/2} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$$

- Iz poznatih vrijednosti $\gamma_{K_{aq}^+}$ i $\gamma_{Cl_{aq}^-}$ mogu se izračunati vrijednosti aktiviteta za druge anione i katione

2.1.2. Pojedinačni koeficijenti aktiviteta računati iz srednjih

- Ako se zna $\gamma_{K_{aq}^+}$ i $\gamma_{Cl_{aq}^-}$ koeficijenti aktiviteta za katione ostalih halogenida mogu se dobiti iz:

$$\gamma_{MCl} = \left(\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \right)^{1/2} = \left(\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{KCl} \right)^{1/2}$$

- Za dvovalentni kation i jednovalentni anion:

$$\gamma_{MCl_2} = \left(\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2 \right)^{1/3} = \left(\gamma_{M^{2+}} \cdot \gamma_{KCl}^2 \right)^{1/3}$$

- Primjer 1. K_2SO_4

$$\gamma_{K_2SO_4} = \left(\gamma_{K^+}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \right)^{1/3} = \left(\gamma_{KCl}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} \right)^{1/3}$$

- tada je:

$$\gamma_{SO_4^{2-}} = \frac{\gamma_{K_2SO_4}^3}{\gamma_{KCl}^2}$$

Primjer 2. CuSO_4

Da dobijemo $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ mora se koristiti dvostruki postupak:

$$\gamma_{\text{CuSO}_4} = \left(\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \right)^{1/2}$$

Iz toga slijedi:

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\gamma^3_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{\gamma^2_{\text{KCl}}} \quad \text{i} \quad \gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\gamma^2_{\text{CuSO}_4} \cdot \gamma^2_{\text{KCl}}}{\gamma^3_{\text{K}_2\text{SO}_4}}$$

2.2. Ionska jakost

- Primjer
- teško topljiva sol BaSO_4
- **produkt topljivosti dan je izrazom:**

$$K_s = a_K \times a_A = \gamma_{K^{n+}} \times [K^{n+}] \times \gamma_{A^{n-}} \times [A^{n-}]$$

- gdje su $\gamma_{K^{n+}}$ i $\gamma_{A^{n-}}$ koef. aktiviteta
- a $[K^{n+}]$ i $[A^{n-}]$ koncentracije mol/dm³

- Vrijednosti koeficijenata aktiviteta ovise o:
 - 1.koncentraciji otopljene soli
 - 2.koncentraciji ostalih otopljenih iona

Otopine koje sadrže samo jedan spoj vrlo male koncentracije imaju koeficijente aktiviteta približno jednake 1

Povećanjem koncentracije otopljenog spoja koeficijenti se smanjuju.

Zbog stvaranja ionskih parova, kod vrlo visokih koncentracija, mogu koeficijenti porasti.

- Otopimo li u zasićenoj otopini neki spoj, koji ne reagira s otopljenim ionima, povećala se koncentracija otopljenih iona.
- Snizuju se koeficijenti aktiviteta $\gamma_{K^{n+}}$ i $\gamma_{A^{n-}}$
- Da se zadovolji produkt topljivosti mora se povisiti koncentracija otopljenog spoja, tj. njegovih otopljenih iona
- Određivanjem topljivosti nekog spoja u otopini stranih iona može se odrediti vrijednosti koeficijenata aktiviteta i njihova ovisnost o koncentraciji stranih iona.

- Umjesto stvarnih koeficijenata $\gamma_{K^{n+}}$ i $\gamma_{A^{n-}}$ određuju se **srednji koeficijent aktiviteta**
- γ_{-}^{+} , za **istovalentne ione** koeficijent aktiviteta je:

$$\gamma_{-}^{+} = \sqrt{\gamma_{K^{n+}} \gamma_{A^{n-}}}$$

- Lewis i Randall dokazali su da neka svojstva (topljivost) ovise o naboju otopljenih iona i njihovoj koncentraciji.

Ionska jakost definirana je izrazom:

$$I = \frac{1}{2} \sum [i] \cdot z_i^2$$

$[i]$ = koncentracija promatranog iona

z_i = naboj promatranog iona

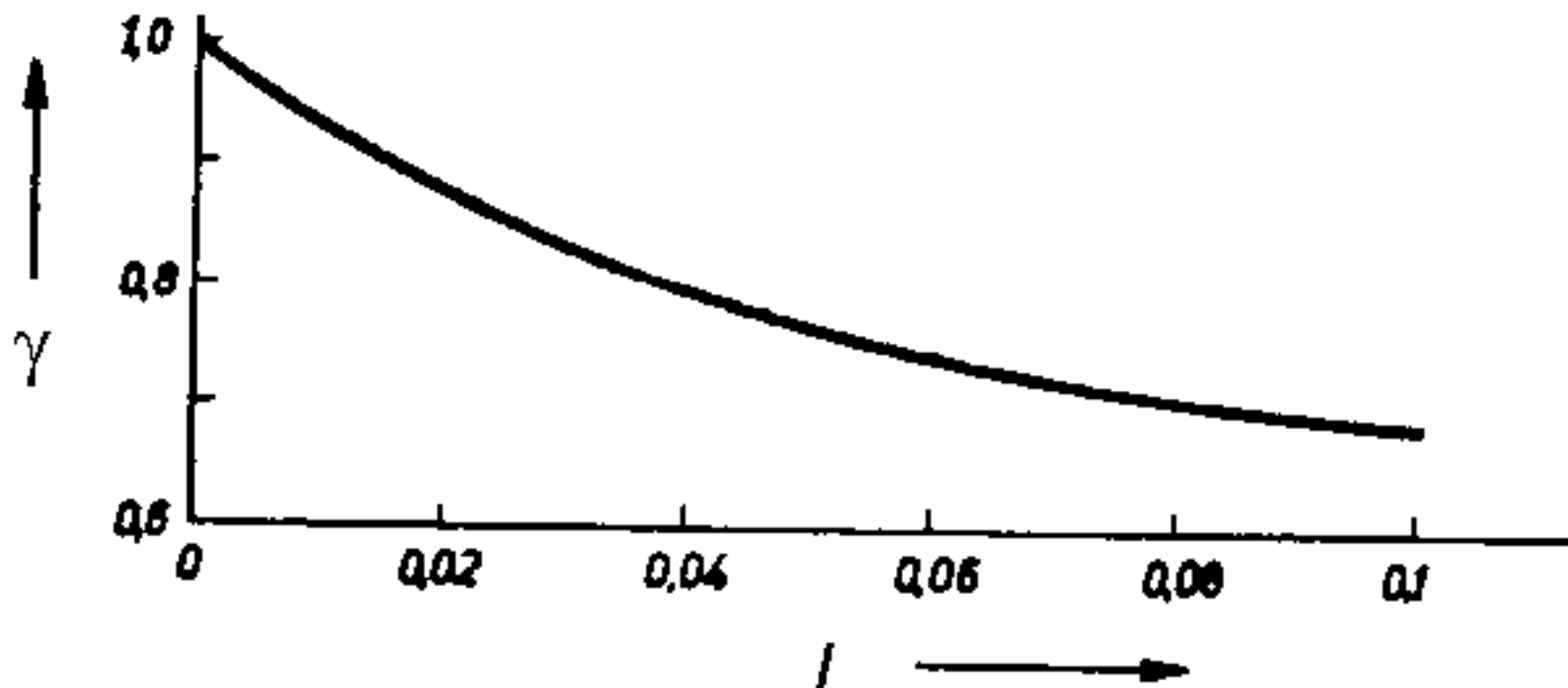
- Primjer: Ionska jakost CaCl_2 je:

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2 \right) = \frac{1}{2} (1 \cdot 4 + 2 \cdot 1) = 3$$

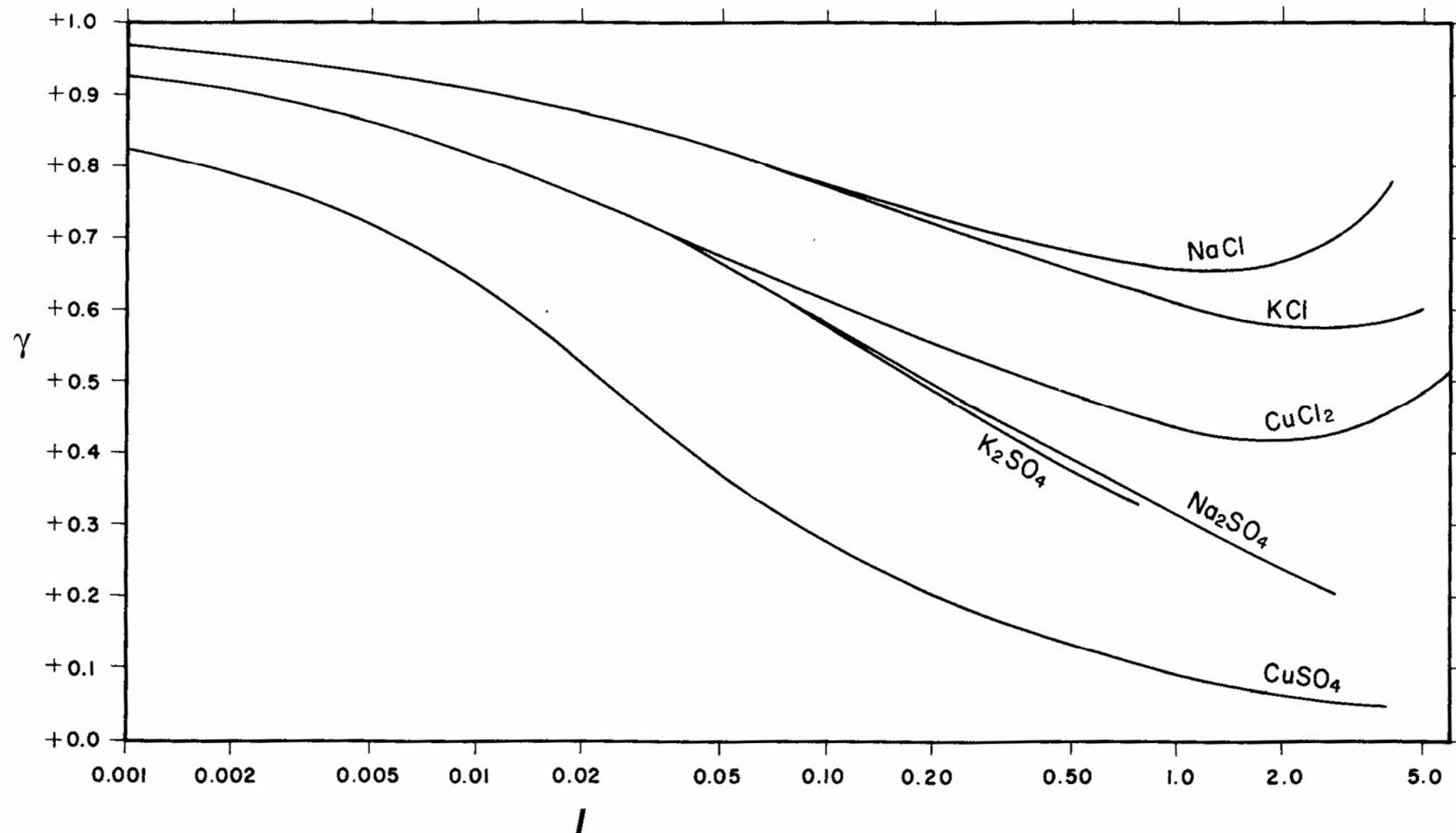
- ionska jakost za molarnu otopinu NaCl je:

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2 \right) = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1^2) = 1$$

Ovisnost srednjeg koeficijenta aktiviteta o ionskoj jakosti [Brdička]



Srednji ionski aktivitet nekih soli [Garells, 1960]



2.3. Pojedinačni koeficijenti ionskog aktiviteta izračunati pomoću Debye-Hückelove teorije

- **Peter Debye** (1884-1966)[ww]
 - 1940. postao je prof. na Sveučilištu Cornell (SAD)
 - područje djelovanja:
 - kemija otopina elektrolita
 - ogib X-zraka
 - 1936. dobitnik Nobelove nagrade za kemiju



- Debye - Hückelova teorija daje jednadžbu koja, za razrijeđene otopine, povezuje koeficijent aktiviteta iona, naboj iona i ionsku jakost otopine:

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a^o B \sqrt{I}}$$

- *A i B su konstante otopine (vode) ovisne o temperaturi*
- *a^o je vrijednost “efektivnog promjera”iona*

Vrijednosti za neke pojedinačne ione u
vodenim otopinama
 (Garells 1960)

$\overset{\circ}{a} / 10^{-8} \text{ cm}$	ion
2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ⁴⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺
3	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ³⁻
3,5	OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , BrO ³⁻ , IO ⁴⁻ , MnO ⁴⁻
4-4,5	Na ⁺ , HCO ³⁻ , H ₂ PO ⁴⁻ , HSO ³⁻ , Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ ,
4,5	Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₂ ⁴⁻
5	Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ ,
6	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ ,
8	Mg ²⁺ , Be ²⁺
9	H ⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ ,

- Osim Debye – Hückelove jednačbe u kemiji podzemnih voda koristi se **Daviesova** jednačba:

$$\log \gamma = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right)$$

- ona vrijedi:
do $I = 0,5$ “

A - predstavlja koeficijent koji ovisi o temperaturi

- **Lewwis-Randallova** metoda koristi empirijsku relaciju za izračunavanje koeficijenta aktiviteta:

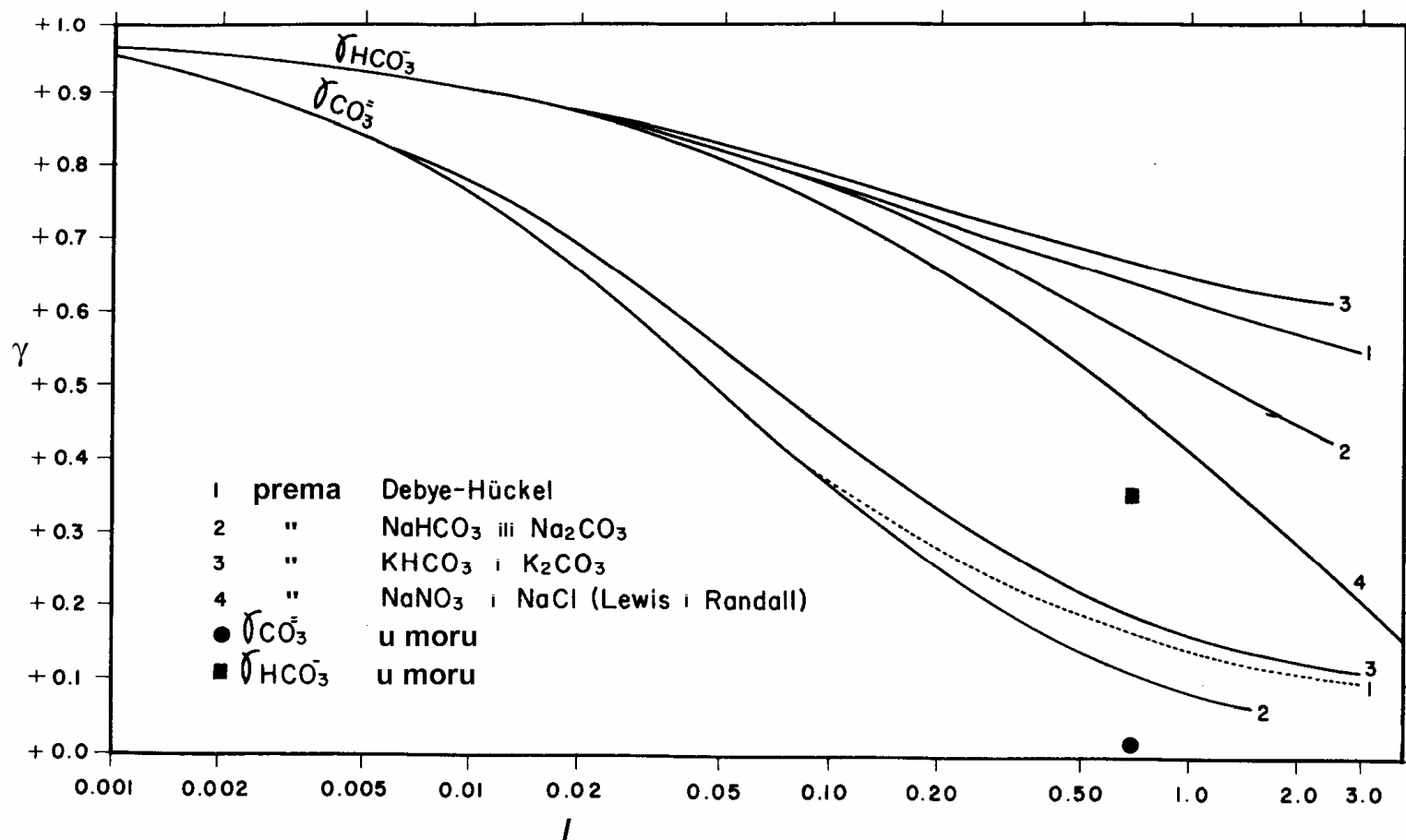
$$-\log \gamma = k \sqrt{I}$$

γ - koeficijent aktiviteta,

k - empirijska konstanta

I - ionska jakost.

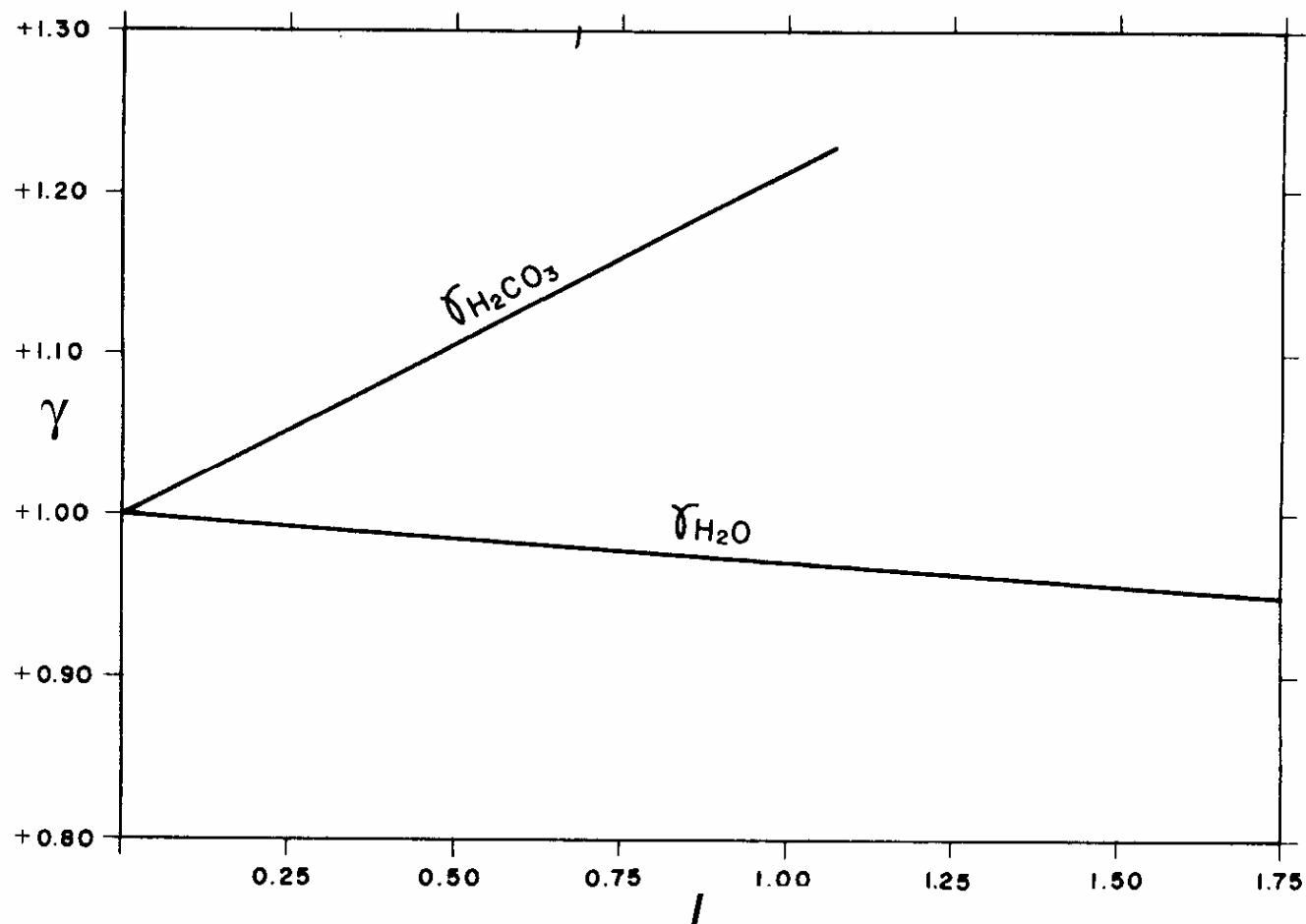
Koeficijenti aktiviteta karbonatnog i hidrogenkarbonatnog iona (Garells, 1960)



2.4. Koeficijent aktiviteta vode

- Ako je otopina razrijeđena aktivitet vode je ~ 1
- Treba poznavati odnos parcijalnog tlaka vodene pare otopine i parcijalnog tlaka vodene pare čiste vode
- **Ionska jakost** za
 - vode tekućice je ispod ili oko 0,02
 - vode u vodonosnicima je oko 0,1
 - morsku vodu je 0,7

Prikaz koeficijenata aktiviteta za ugljičnu
kiselinu i vodu u otopini NaCl (Garells, 1960)



2.5. Koeficijenti aktiviteta molekulskih vrsta

- H_2S i H_2CO_3 - molekulske vrste u otopinama koje imaju ionsku jakost oko 0,5 imaju koeficijente aktiviteta blizu 1
- ($\gamma_{H_2CO_3} = 1,10$) računa se iz odnosa:

$$\gamma_{H_2CO_3} = \frac{C_0}{C_s} \cdot \frac{P_s}{P_0}$$

- P_s tlak vodene pare otopine pri danoj ionskoj jakosti
- P_0 je tlak vodene pare čiste vode,
- C_0 je apsorpcijski koeficijent CO_2 u čistoj vodi
- C_s je apsorpcijski koeficijent u otopini

2.6. Utjecaj aktiviteta i efekta zajedničkog iona na topljivost minerala

- Kako djeluje zajednički ion na topljivost minerala?
- Primjer: CaF_2
 $\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$
- Topljinost fluorita je:

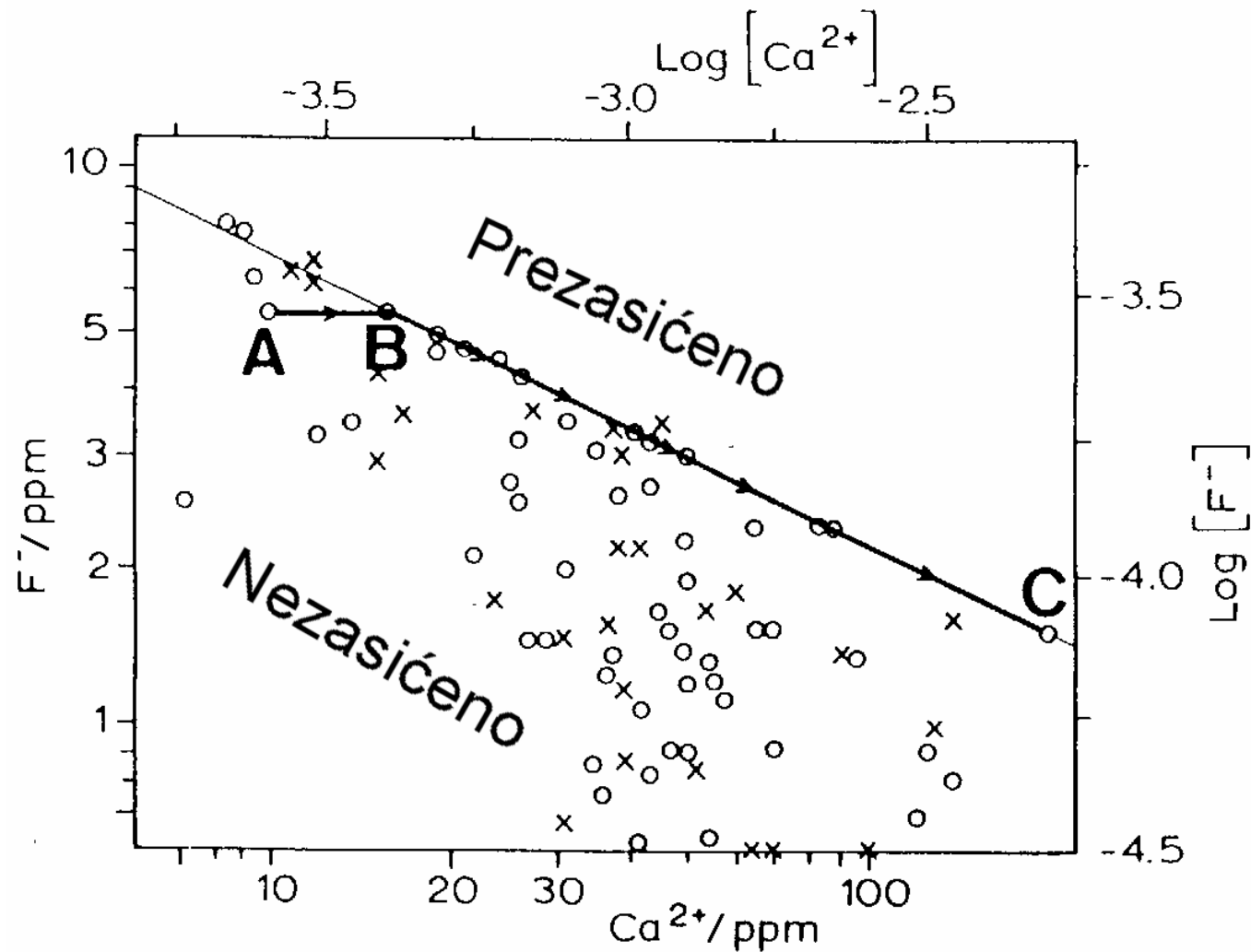
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,57} \quad (25^\circ\text{C})$$

logaritmirano to je:

$$\log K_s = \log [\text{Ca}^{2+}] + 2 \log [\text{F}^-] = -10,57$$

(jednadžba pravca)

Dijagram topljivosti fluorita u ovisnosti o sastavu
podzemne vode
(Appelo I Postma, 1994)



- Gips disocira po jednadžbi:



a produkt topljivosti je:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4,60}$$

- U otopini fluorita gips će se otapati dok se ne stvori ravnoteža između otopljenih kalcijevih, sulfatnih i fluoridnih iona.
- Kako je gips mnogo topljiviji od fluorita, koncentracija fluoridnih iona može se sniziti otapanjem gipsa i time povećanjem koncentracije kalcijevih iona.
- U stanju ravnoteže oba produkta topljivosti moraju biti zadovoljena.

- da se zadovolji produkt topljivosti povećava se koncentracija Ca^{2+} iona da bi smanjili koncentraciju F^- iona (štetnog)



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4,60}$$

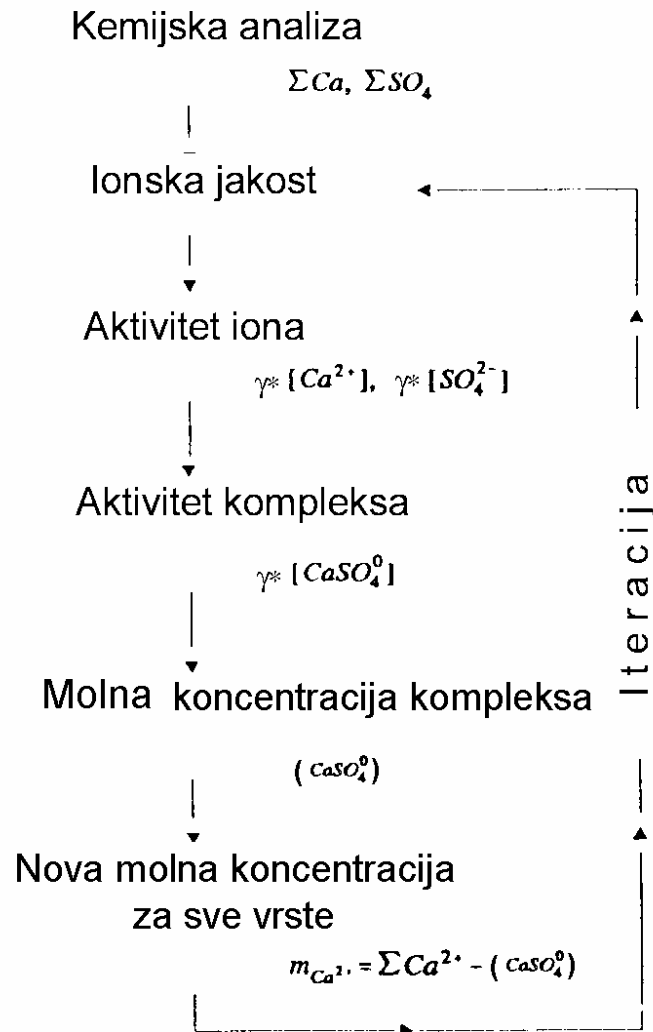
Gips je topljiviji od fluorita pa se koncentracija fluoridnih iona može smanjiti otapanjem gipsa

- U stanju ravnoteže oba produkta topljivosti moraju biti zadovoljena, pa će dodatkom gipsa maksimalna koncentracija fluoridnih iona moći biti:

$$[F^-] = \sqrt{\frac{10^{-10,57}}{\sqrt{10^{-4,6}}}} = \sqrt{\frac{10^{-10,57}}{10^{-2,3}}} = \sqrt{10^{-8,27}} = 10^{-4,14} \text{ mol L}^{-1}$$

- važno je poznavanje stvarnog aktiviteta i opsega kompleksiranja različitih iona
- iz dijagrama se vidi da je efekt kompleksiranja malen za Na^+ i Cl^- i da se oko 10 % Ca^{2+} i Mg^{2+} nalazi u kompleksnim ionima
- vodeni kompleksi čine pak značajan dio ukupne koncentracije SO_4^{2-} i HCO_3^- , a otopljeni aluminij javlja se samo u obliku kompleksa
- iz izračuna ionske jakosti, korekcije za aktivitet mnogo su veće za dvovalentne ione nego za jednovalentne ione
- zbog povećanja ionske jakosti topljivost spojeva koji sadrže viševalentne ione više se povećava od topljivosti spojeva sastavljenih od jednovalentnih iona

Prikaz iterativnoga računanja ionske jakosti (Appelo i Postma, 1994)



2.7. Računanje stanja zasićenja

- Ako se izračuna aktivitet iona u otopini može se izračunati zasićenje podzemne vode za pojedini mineral:

$$K_{s_{gips}} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] - \text{produkt topljivosti}$$

$$PIA_{gips} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] - \text{produkt ionskog aktiviteta}$$

Stanje zasićenosti : $\Omega = \frac{PIA}{K_s}$

- Za zasićene otopine $\Omega = 1$ (ravnoteža)

- Za prezasićene $\Omega > 1$

- Za nezasićene $\Omega < 1$

- Indeks zasićenja I_Z

$$I_Z = \log\left(\frac{PIA}{K_s}\right)$$

LITERATURA

- 1. Brdička, R., (1969): Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb.
- 2. Garel, R.M., (1960): Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure, Harper and Brothers Publishers, New York.
- 3. Appelo, C.A.J., Postma D., (1994): Geochemistry, Groundwater and Pollution, A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield.
- 4. Halle, R., (2004): Kemizam i obradba vode, Rudarsko geološko
naftni fakultet u Zagrebu, Zagreb.