

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Тијана Г. Ивановић

ТЕРМОДИНАМИЧКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА
ЕЛЕКТРОЛИТНИХ СИСТЕМА СА ФОСФАТНИМ
ЈОНИМА

докторска дисертација

Београд, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Tijana G. Ivanović

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF
ELECTROLYTE SYSTEMS WITH PHOSPHATE
IONS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

МЕНТОР

др Јелена Миладиновић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Снежана Грујић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Мирјана Кијевчанин, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Даниела Поповић, научни сарадник
Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета

др Зоран Миладиновић, научни саветник
Институт за општу и физичку хемију

Датум одбране: _____

Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима

Сажетак

Предмет овог истраживања је проучавање термодинамичких особина електролитних система са фосфатним јонима: $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$. Изопиестичка метода, као и метода мерења електромоторне силе коришћене су за одређивање осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности електролита у испитиваним системима на температури $T = 298,15 \text{ K}$. Експериментални подаци за чисте растворе електролита NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 су обрађени применом термодинамичких модела Pitzer-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а који дају успешне резултате фитовања експерименталних података и стандардну девијацију величине 10^{-3} . Експериментални подаци за мешане растворе електролита су обрађени применом модела Scatchard-а, Pitzer-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а који дају одлична слагања експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената са стандардном девијацијом реда величине 10^{-3} . Разматрањем коефицијената активности електролита у функцији јонске јачине раствора и удела јонске јачине електролита анализирани су интеракције јона као последице мешања електролита. На основу приказаних резултата може се закључити да је термодинамичком карактеризацијом испитиваних система постигнуто значајно проширење термодинамичке базе података. Осмотски коефицијенти и средњи јонски коефицијенти активности електролита у фосфатним растворима поуздано су одређени применом изопиестичке методе и методом мерења електромоторне силе. Одабраним термодинамичким моделима успешно је изведено предвиђање, корелисање и прорачун термодинамичких особина испитиваних система, док добијени резултати истраживања доприносе објашњењу појава у испитиваним системима у светлу могућих интеракција.

Кључне речи: осмотски коефицијент, средњи јонски коефицијент активности електролита, чисти и мешани раствори електролита, изопиестичка метода, мерења електромоторне силе, Pitzer-ов модел, Schatchard-ов модел, Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел.

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Abstract

Thermodynamic characterization of electrolyte systems with phosphate ions

The object of this research is thermodynamic properties of electrolyte systems, having the phosphate ions: $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ and $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

The isopiestic method, as well as electromotive force measurements (EMS), were used to determine the osmotic coefficient values and mean ionic activity coefficients of electrolytes in investigated systems at temperature $T = 298,15$ K. Experimental results for the pure aqueous solutions of NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 are treated by the model of Pitzer and Clegg-Pitzer-Brimblecombe with the excellent fitting results and standard deviation of the fit being 10^{-3} . Experimental data for the mixed electrolyte solutions are treated by the Scatchard, Pitzer, and Clegg-Pitzer-Brimblecombe model, and excellent agreement between experimental and calculated values of thermodynamic properties was obtained with a standard deviation of the fit being 10^{-3} order. By considering the values of the mean ionic activity coefficient of electrolytes from the ionic strength of the solution and ionic strength fraction of electrolytes ion interactions, due to electrolyte mixing, were analyzed. According to the reported results, it can be concluded that thermodynamic characterization of the investigated systems significantly extend the thermodynamic database of electrolyte systems. Osmotic coefficients and mean ionic activity coefficients of phosphate aqueous solutions are reliably determined by applying the isopiestic method and EMS. By chosen thermodynamic models, thermodynamic properties of investigated systems can be successfully predicted, correlated, and calculated while obtained results of investigation contribute to the description of possible interactions in the electrolyte solutions.

Key words: osmotic coefficient, mean ionic activity coefficient, electrolyte solution, isopiestic method, electrochemical measurements, the Pitzer model, the Scatchard model, the Pitzer-Clegg-Brimblecombe model

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

Садржај

Увод.....	1
1. Теоријска разматрања.....	3
1.1. Термодинамичке особине двокомпонентних система са фосфатним јонима.....	3
1.1.1. Термодинамичке особине раствора Na_2HPO_4 (aq).....	5
1.1.2. Термодинамичке особине раствора NaH_2PO_4 (aq).....	7
1.1.3. Термодинамичке особине раствора KH_2PO_4 (aq).....	9
1.1.4. Термодинамичке особине раствора K_2HPO_4 (aq).....	11
1.2. Термодинамичке особине трокомпонентних система са фосфатним јонима.....	14
1.2.1. Термодинамичке особине система $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	14
1.2.2. Термодинамичке особине система $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	15
1.2.3. Термодинамичке особине система $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$	16
1.2.4. Термодинамичке особине система $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$	17
1.3. Термодинамичка својства раствора KCl(aq) и фосфатних система одређени применом методе мерења електромоторне силе.....	20
1.4. Структура електролитних система са фосфатним јонима.....	24
2. Термодинамички модели за коефицијенте активности у растворима електролита.....	27
2.1. Термодинамички модели за коефицијенте активности у чистим растворима електролита.....	27
2.1.1. Модел Debye-Hückel-а.....	27
2.1.2. Pitzer-ов модел.....	28
2.1.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел.....	33
2.2. Термодинамички модели за коефицијенте активности у мешаним растворима електролита.....	39
2.2.1. Pitzer-Kim-ов модел.....	39
2.2.2. Scatchard-ов модел.....	42
2.2.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел.....	45
3. Експериментални део.....	51
3.1. Изопиестичка метода.....	51
3.2. Метода мерења електромоторне силе.....	54
3.3. Одређивање молалности основних раствора.....	57
3.3.1. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq).....	57
3.3.2. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq).....	58
3.3.3. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq).....	59
3.3.4. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq).....	60

3.3.5.	Молатност основних раствора у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	61
4.	Експериментални резултати	62
4.1.	Експериментални резултати за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	62
4.1.1.	Експериментални резултати за двокомпонентне системе $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$	62
4.1.2.	Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$...	63
	Експериментално одређене молалности референтног раствора,	63
4.2.	Експериментални резултати за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	65
4.2.1.	Експериментални резултати за двокомпонентне системе $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$	65
4.2.2.	Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	66
4.3.	Експериментални резултати за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	67
4.3.1.	Експериментални резултати за двокомпонентне системе $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	67
4.3.2.	Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.	69
4.4.	Експериментални резултати за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$	72
4.4.1.	Калибрација пара електрода K-ISE и $\text{Ag} \text{AgCl}$	72
4.4.2.	Коефицијент селективности $\text{Ag} \text{AgCl}$ електроде за HPO_4^{2-} јоне.....	74
4.4.3.	Средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$	75
4.5.	Експериментални резултати за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	77
4.5.1.	Калибрација пара електрода K-ISE и $\text{Ag} \text{AgCl}$	77
4.5.2.	Коефицијент селективности $\text{Ag} \text{AgCl}$ електроде за H_2PO_4^- (aq) јоне	77
4.5.3.	Средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	78
5.	Обрада и дискусија резултата	81
5.1.	Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	81
5.1.1.	Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система.....	81
5.1.1.1.	Систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T = 298,15\text{ K}$	81
5.1.1.2.	Систем $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T = 298,15\text{ K}$	92
5.1.2.	Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15\text{ K}$	102
5.1.2.1.	Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела	103
5.1.2.2.	Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела	105
5.1.2.3.	Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела	107
5.1.2.4.	Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	108
5.2.	Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	116

5.2.1.	Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система.....	116
5.2.1.1.	Систем K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	116
5.2.1.2.	Систем KH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	122
5.2.2.	Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{yK_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	130
5.2.2.1.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yK_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}$ (aq) применом проширеног Pitzer-овог модела.....	131
5.2.2.2.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yK_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}$ (aq) применом Scatchard-овог модела.....	133
5.2.2.3.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yK_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}$ (aq) применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела.....	135
5.2.2.4.	Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{yK_2HPO_4 + (1-y) KH_2PO_4\}$ (aq).....	138
5.3.	Обрада и дискусија резултата у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)NaH_2PO_4\}$ (aq)	143
5.3.1.	Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система.....	143
5.3.1.1.	Систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	143
5.3.1.2.	Систем Na_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	152
5.3.2.	Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	158
5.3.2.1.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yNaH_2PO_4 + (1-y) Na_2HPO_4\}$ (aq) применом проширеног Pitzer-овог модела.....	159
5.3.2.2.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}$ (aq) применом Scatchard-овог модела.....	161
5.3.2.3.	Обрада осмотских коефицијената система $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}$ (aq) применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела.....	163
5.3.2.4.	Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y) Na_2HPO_4\}$ (aq).....	165
5.4.	Обрада и дискусија резултата у систему $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}$(aq)	171
5.4.1.	Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система KCl (aq) и K_2HPO_4 (aq).....	171
5.4.2.	Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	172
5.4.2.1.	Обрада осмотских коефицијената активности у систему $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	172
5.4.2.2.	Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ К.....	175
5.5.	Обрада и дискусија резултата у систему $\{yKCl + (1-y)KH_2PO_4\}$(aq)	183
5.5.1.	Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система KCl (aq) и KH_2PO_4 (aq).....	183
5.5.2.	Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{yKCl + (1-y)KH_2PO_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К.....	184

5.5.2.1.	Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$	184
	У доступној литератури нема термодинамичких података за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ који су одређени применом методе мерења електромоторне силе.....	184
5.5.2.2.	Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела	185
5.5.2.3.	Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела.....	187
5.5.2.4.	Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела	189
5.6.	Анализа интеракција у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$	191
5.6.1.	Коефицијент активности KH_2PO_4 у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	191
5.6.2.	Коефицијент активности K_2HPO_4 у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$	195
5.6.3.	Коефицијент активности NaH_2PO_4 у системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$	199
6.	Закључак	202
7.	Литература.....	205

Увод

Вишекомпонентни раствори електролита имају значајну улогу у хемијској индустрији, у хидрометалургији и геохемији. Познавање термодинамичких особина електролитних система је важно за проучавање и разумевање теорије раствора електролита као и за управљање, пројектовање, симулацију и моделовање технолошких поступака производње и уређаја у хемијској индустрији а нарочито у технологији неорганских соли. Проучавање термодинамичких особина вишекомпонентних раствора електролита је од великог значаја за описивање понашања ових система у широком опсегу концентрација које је последица сложених интеракција типа јон–јон и јон–растварач. Одступања од идеалности реалних система се могу квантитативно окарактерисати коефицијентима активности електролита у раствору и осмотским коефицијентима растварача. Познавање ових особина је корисно са једне стране због теоријског значаја и могућности одређивања величина као што су Gibbs–ова енергија раствора, напон паре растварача, електромоторна сила реверзибилних ћелија итд. а са друге стране за предвиђање тока одвијања производних процеса у технологији неорганских соли.

Фосфати се користе у разним технолошким процесима, у фармацеутској, прехранбеној индустрији, док су смеше натријум и калијум соли фосфорне киселине главне компоненте неких стандардних пуферских система. Фосфатне соли једновалентних метала су, за разлику од фосфатних соли вишевалентних метала, растворне у води, те се могу наћи у природним и отпадним водама, где поред азота могу бити главни узрочник еутрофикације површинских водних ресурса.

Иако електролитни системи са фосфатним јонима имају широку примену, јако је мало објављених термодинамичких података за већину водених смеша калијумових и натријумових соли фосфорне киселине.

Предмет овог рада је проучавање термодинамичких особина електролитних система са фосфатним јонима: $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, на температури $T = 298,15 \text{ K}$. Изопиестичка метода, као и метода мерења електромоторне силе су коришћене за одређивање осмотских коефицијената у испитиваним системима. Изопиестичка метода која се заснива на изједначавању активности растварача у референтном и испитиваним растворима, када је систем у равнотежи на одређеној температури и притиску је коришћена у циљу одређивања осмотских коефицијената у области разблажених до засићених раствора. Метода мерења електромоторне силе која се заснива мерењу разлике потенцијала електрода уроњених у раствор електролита је коришћена у циљу одређивања средњих јонских коефицијената у области врло разблажених раствора. Експерименталне вредности осмотских коефицијената за трокомпонентни систем, су обрађене Pitzer-овим моделом у коме се јони третирају као компоненте раствора, Scatchard-овим моделом где се електролити третирају као неутралне компоненте и Slegg-Pitzer-Vrimblecombe-овим моделом у скали молских удела, који се користи за предвиђање и прорачун особина мешаних раствора електролита. На тај начин одређеним параметрима модела, изведен је прорачун средњих јонских коефицијената активности електролита у испитиваним системима у широком опсегу јонске јачине раствора и удела јонске јачине електролита.

Научни допринос докторске дисертације са становишта фундаменталних истраживања огледа се у проширењу фонда података за осмотске коефицијенте као и за средње јонске коефицијенте активности у системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{KCl} + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, на температури $T = 298,15 \text{ K}$ за које у литератури нема термодинамичких података. Наведене активности поред бољег фундаменталног познавања својстава испитиваних раствора доводе и до неопходних информација за унапређење постојећих процеса везаних за технологију неорганских соли.

1. Теоријска разматрања

1.1. Термодинамичке особине двокомпонентних система са фосфатним јонима

Преглед термодинамичких података фосфатних система као што су: стандардна моларна Gibbs-ова енергија формирања, стандардна моларна ентропија и стандардна моларна енталпија формирања, у растворима H_3PO_4 (aq), H_2PO_4^- (aq), HPO_4^{2-} (aq) и PO_4^{3-} (aq) на $T = 298,15$ K и стандардном притиску дат је у студији Rard–а и Wolery–а [1]. Аутори [1] су сумирали резултате за термодинамичке податке фосфатних система који су публиковани између 1952. и 1998. године, [2–9] као што је приказано у табели 1.

Табела 1. Публиковане вредности стандардне моларне енталпије формирања, $\Delta_f H_m^\circ$, стандардне моларне Gibbs-ове енергије формирања, $\Delta_f G_m^\circ$, и стандардне моларне ентропије, S_m° у растворима PO_4^{3-} (aq), HPO_4^{2-} (aq), H_2PO_4^- (aq), H_3PO_4 (aq), P(cr, бели), P_4O_{10} (cr) and PCl_5 (cr) на 298.15 K (25 °C) из различитих литературних извора.

Компонента	Изабране вредности (1952) [2]	NBS 270-3 (1968) [3]	NBS Tables (1982) [4]	CODATA (1989) + NEA (1992) [5]	Gurvich и сарадници (1989) [6]	NIST-JANAF (1998) [7]
$\Delta_f H_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)						
H_3PO_4 (aq)		-1288,3	-1288,3	-1294,1		
H_2PO_4^- (aq)	-1302,5	-1296,3	-1296,3	-1302,6		
HPO_4^{2-} (aq)	-1298,7	-1292,1	-1292,1	-1299		
PO_4^{3-} (aq)	-1284,1	-1277,4	-1277,4	-1284,4		
P_4O_{10} (cr)	-3012,5	-2984	-2984	(-3008,2) [8]	-3010,1	-3009,9
PCl_5 (cr)	-463,2	-443,5	-443,5	(-443,85) [9]		
P(cr, бели)	0	0	0	0	0	0
$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)						
H_3PO_4 (aq)		-1142,65	-1142,54	-1149,367		
H_2PO_4^- (aq)	-1135,1	-1088,6[4]	-1130,28	-1137,152		
HPO_4^{2-} (aq)	-1094,1	-1089,3	-1089,15	-1095,985		
PO_4^{3-} (aq)	-1025,5	-1018,8	-1018,7	-1025,491		

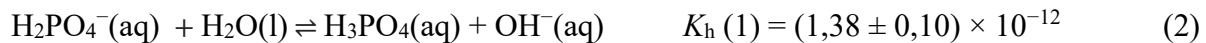
Наставак табеле 1.

P ₄ O ₁₀ (cr)	-2697,8	-2697,7			-2723,3	
PCl ₅ (cr)						
P(cr, бели)	0	0	0	0	0	0
<i>S_m^o (J·K⁻¹·mol⁻¹)</i>						
H ₃ PO ₄ (aq)		158,2	158,2	161,912		
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	89,1	90,4	90,4	92,5		
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-36,0	-33,5	-33,5	-33,5		
PO ₄ ³⁻ (aq)	-218	-222	-220,3 ^[4]	-220,97		
P ₄ O ₁₀ (cr)		228,9	228,86		231,00	228,78
PCl ₅ (cr)						
P(cr, бели)	44,35	41,09	41,09	41,09	41,09	41,08

Поређењем резултата са претходно публикованим подацима аутори [1] су уочили да се вредности стандардних моларних ентропија фосфатних соли из различитих литературних извора слажу, али да постоји неслагање између вредности стандардних моларних енталпија и Gibbs-ових енергија формирања фосфатних јона.

На основу Gibbs-ових енергија из студије [1] израчунате су ранотежне термодинамичке константе H₂PO₄⁻(aq) јона и HPO₄²⁻(aq) јона. Вредности стандардних термодинамичких константи дисоцијације и хидролизе H₂PO₄⁻(aq) јона и HPO₄²⁻(aq) јона су врло ниске и при анализи података добијених у опсегу молалности за изопиестичка мерења ($m \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) се могу занемарити.

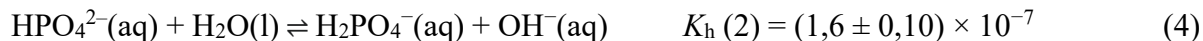
Током растварања KН₂PO₄(aq) или NaН₂PO₄(aq) у води формира се јон метала као и H₂PO₄⁻(aq) јон који може даље врло мало да дисосује и награди HPO₄²⁻(aq) јон или у још мањој мери да хидролизује и формира H₃PO₄(aq). Реакције дисоцијације и хидролизе HPO₄²⁻(aq) јона, као и вредности одговарајућих равнотежних константи које су прорачунате применом Gibbs-ових енергија наведених у студији Rard-a и Wolery-a [1] су:



Раствори KН₂PO₄(aq), NaН₂PO₄(aq), као и мешани водени раствори KН₂PO₄ и NaН₂PO₄ представљају растворе јаких електролита типа 1:1, што потврђују објављене студије у којима је термодинамичка анализа изведена на основу изопиестичких мерења и мерењем активности воде [10-20].

Током растварања K₂HPO₄ или Na₂HPO₄ у води формира се HPO₄²⁻(aq) јон који може даље да дисосује и формира PO₄³⁻(aq) јон или да хидролизује и награди H₂PO₄⁻(aq) јон. Реакције дисоцијације и хидролизе H₂PO₄⁻(aq) јона, као и вредности одговарајућих константи

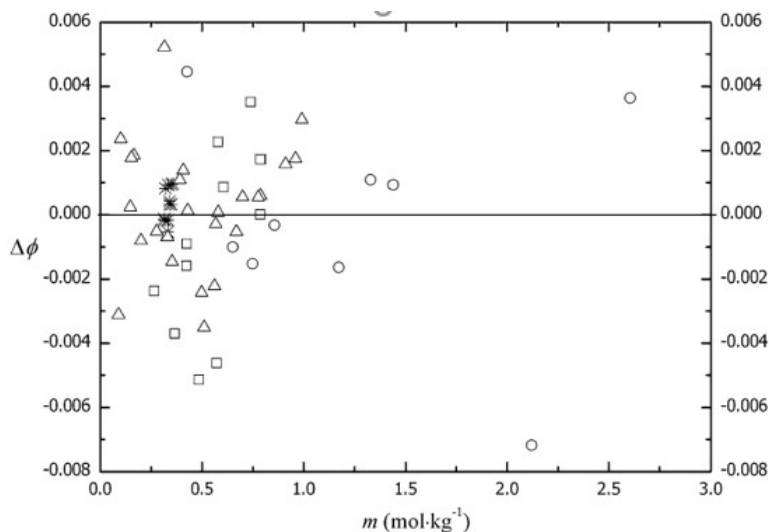
равнотеже које су прорачунате на основу вредности Gibbs-ових енергија у студији Rard–а и Wolery–а [1] су:



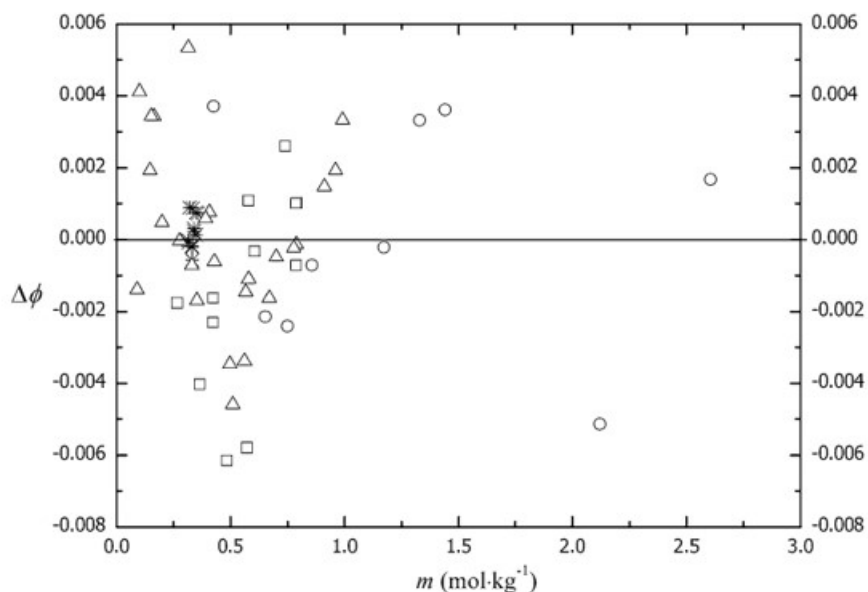
На основу обраде резултата за осмотске коефицијенте из литературе [10-13, 21] може се закључити да се при термодинамичкој карактеризацији система са H_2PO_4^- (aq) јоном утицај дисоцијације и хидролизе H_2PO_4^- (aq) јона може занемарити[22].

1.1.1. Термодинамичке особине раствора Na_2HPO_4 (aq)

Поповић и сарадници [23] су извели изопиестичка мерења у раствору Na_2HPO_4 (aq) у оквиру термодинамичких испитивања у трокомпонентном раствору електролита $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К, при уделу јонске јачине Na_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора $y = (0,2023; 0,4060; 0,60270,8007$ и 1). Као референтни раствор је коришћен KCl (aq). Експериментални резултати су обрађени применом модела Pitzer-а, Scatchard-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела у скали молских удела. Параметри модела за Na_2HPO_4 (aq) су добијени коришћењем података за осмотске коефицијенте из доступне литературе [10] и експерименталних резултата из овог рада [23]. На сликама 1 и 2 су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијене применом проширеног модела Pitzer-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем Na_2HPO_4 (aq) у функцији молалности раствора на температури $T = 298,15$ К.



Слика 1. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијене применом проширеног модела Pitzer-а за систем Na_2HPO_4 (aq) у функцији молалности раствора на температури $T = 298,15$ К: * – експериментални подаци из рада Поповић и сарадници [23]; Δ– Scatchard and Breckenridge[11]; ○– Platford [12]; □– Scharge и сарадници [10].



Слика 2. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијене применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ у функцији молалности раствора на температури $T = 298,15 \text{ K}$: * – експериментални подаци из рада Popović и сарадници [23]; Δ – Scatchard and Breckenridge[11]; \circ – Platford [12]; \square –Scharge и сарадници [10].

Са слика 1. и 2. може се закључити да оба модела дају задовољавајуће резултате фитовања осмотских коефицијената и стандардну девијацију која је мања од 0,001 (< 0,14 %).

Holmes и сарадници [21] су извели изопиестичка мерења за водени раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ на различитим температурама у опсегу од 383,15 K до 523,15 K користећи $\text{NaCl}(\text{aq})$ као референтни раствор. Резултати одређивања осмотских коефицијената су обрађени Pitzer-овим моделом. На основу параметара Pitzer-овог модела одређена је температурна зависност параметара модела у интервалу од 383,15 K до 523,15 K. У раду су приказане вредности средњих јонских коефицијената активности електролита у широком опсегу јонске јачине, као и вредности Gibbs-ове енергије система.

Guendouzi и Benbiyi [13] су извели термодинамичку карактеризацију водених раствора ортофосфатних соли $\text{M}_{3-n}\text{H}_n\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ где је $n = 0, 1$, или 2 и $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ или NH_4^+ на температури $T=298,15 \text{ K}$. Применом хигрометријске методе изведена су мерења активности растварача за електролите $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{K}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq})$ у широком опсегу концентрација од разблажених до засићених. За систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ аутори наводе вредности осмотских коефицијената које су обрађене Pitzer-овим моделом, молалност засићеног раствора ($m_{(\text{sat})} = 0,83 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), чврсту фазу ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), као и логаритам производа растворљивости система ($\ln K_{\text{sp}} = -4,23$) на температури $T = 298,15 \text{ K}$. У раду је процењена и стандардна моларна Gibbs-ова енергија растварања ($\Delta G_{\text{sol}}^\circ = 10,485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) и формирања ($\Delta_f G^\circ = -4473,58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) чврстих фаза које кристалишу из засићених раствора. Хигрометријска мерења за систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ су изведена у опсегу молалности

од 0,1 до 0,83 mol·kg⁻¹. У раду нема података за молалност референтног раствора, јер су мерења осмотских коефицијената рађена хигрометријском методом.

У засићеном раствору Na₂HPO₄(aq) формира се хидрат Na₂HPO₄·12H₂O(cr). За систем Na₂HPO₄(aq) вредност молалности засићеног раствора на температури T=298,15 К се разликује у зависности од литературног извора: Linke [24] наводи вредности: $m_{(sat.)}=0,845; 0,855; 0,859$ и $0,828$ mol·kg⁻¹. Schrage и сарадници [10] наводе вредност (0,833±0,013) mol·kg⁻¹ као средњу вредност растворљивости из више различитих литературних извора [12, 26-35], у односу на анхидровану фазу.

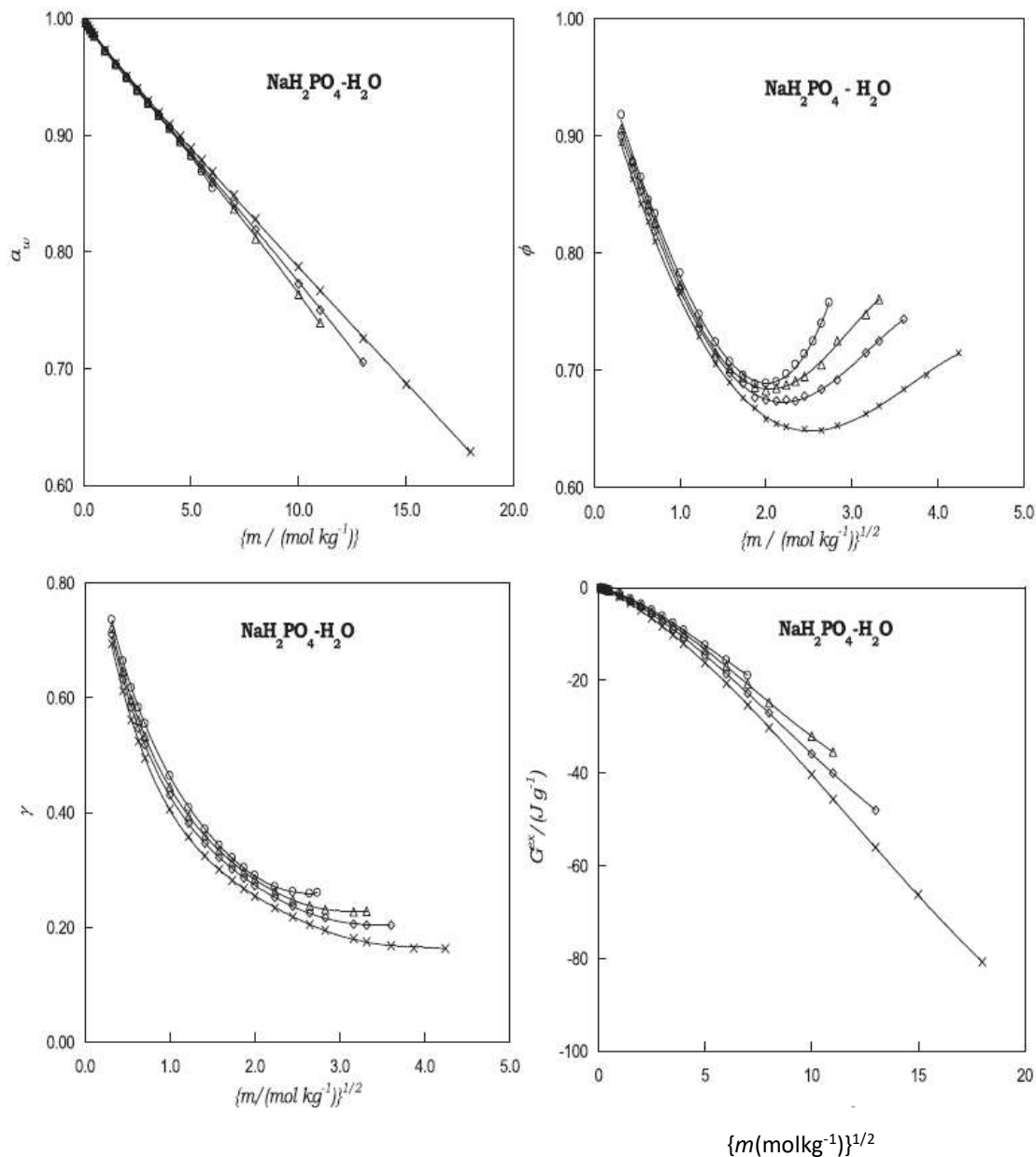
Сох [5] поред вредности молалности засићеног раствора Na₂HPO₄(aq) у равнотежи са Na₂HPO₄·12H₂O(cr) која има вредност $m_{(sat.)}=0,812$ mol·kg⁻¹, наводи и вредност производа растворљивости која износи $K_{sp}=0,01714$ на температури T=298,15 К. У раду [5] се могу наћи подаци и за стандардну Gibbs-ову енергију растварања, средњег јонског коефицијента активности и активности воде.

1.1.2. Термодинамичке особине раствора NaH₂PO₄ (aq)

Постоји велики број изопиестичких мерења за систем NaH₂PO₄ (aq) на температури T = 298,15 К [10, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 36, 37] као и термодинамичка анализа својстава система на основу резултата хигрометријских мерења [13].

Holmes и сарадници [21] су одредили вредност осмотског коефицијента у раствору NaH₂PO₄ (aq) на различитим температурама у опсегу од 383,15 К до 523,15 К. Као референтни раствор коришћен је NaCl (aq).

Guendouzi и Benbiyi [13] наводе термодинамичке податке за систем NaH₂PO₄ (aq) у широком опсегу концентрација од разблажених до засићених, у опсегу молалности од 0,1 mol·kg⁻¹ до 7,90 mol·kg⁻¹. У раду су наведене вредности осмотских коефицијената које су обрађене Pitzer-овим моделом, молалност засићеног раствора ($m_{(sat.)}=7,90$ mol·kg⁻¹), у равнотежи са чврстом фазом NaH₂PO₄·2H₂O(cr), логаритам производа растворљивости ($\ln K_{sp}=1,0114$) у систему на температури T=298,15 К. У раду је процењена и стандардна моларна Gibbs-ова енергија растварања ($\Delta G_{sol}^{\circ} = -2,507$ kJ·mol⁻¹) и формирања ($\Delta_f G^{\circ} = -1868,69$ kJ·mol⁻¹) чврстих фаза које кристалишу из засићених раствора (слика 3).



Слика 3. Активност воде, осмотски коефицијент, коефицијент активности и Gibbs-ова енергија у зависности од молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на различитим температурама: O–298,15 K; Δ–313,15 K; 333,15 K; x–353,15 K [13].

У раду Childs-а и сарадника [14] изведена су изопиестичка мерења у систему NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ K. Осмотски коефицијенти су наведени у опсегу молалности од 1,0 до 6,5 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, а као референтни раствори коришћени су KCl (aq) и NaCl (aq). Добијени резултати су комбиновани са подацима Scatchard-а и Breckenridge-а [11] и са подацима Stokes-а [15] у циљу одређивања параметара модела за прорачун коефицијената активности испитиваног раствора.

Stokes[15] је одредио вредности осмотског коефицијента и средњег јонског коефицијента активности у систему $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,13 до 6,6 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Као референтни раствор коришћен је $\text{KCl}(\text{aq})$.

Scatchard i Breckenridge [11] су извели изопиестичка мерења у систему $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,13 до 1,2 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Мерења су изведена на температури $T=298,15\text{ K}$, а као референтни раствор коришћен је $\text{NaCl}(\text{aq})$.

У раду Равићевић-а и сарадника [20] наведене су вредности осмотских коефицијената за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу јонске јачине раствора од 0,5 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до 3,5 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, на температури $T=298,15\text{ K}$. Као референтни раствори коришћени су $\text{NaCl}(\text{aq})$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Wood и Platford [18] су у оквиру изопиестичких истраживања за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{NaClO}_4+\text{H}_2\text{O}$ навели вредности осмотских коефицијената за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$. Мерења су изведена на температури $T=298,15\text{ K}$ а као референтни раствор коришћен је $\text{KCl}(\text{aq})$.

У засићеном раствору $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ таложи се кристало-хидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Scharge и сарадници[10] наводе осам различитих вредности за растворљивост $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ на температури $T = (298.15 \pm 0.01)\text{ K}$, у опсегу $m_{\text{sat}} = (7.690-8.137)\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Како су вредности осмотских коефицијената раствора NaH_2PO_4 обрађене моделима само до јонске јачине 7,5 m и с обзиром на значајне разлике вредности молалности засићеног раствора, вредност растворљивост за ову фазу не може бити препоручена и потребна су додатна испитивања у циљу боље карактеризације система.

1.1.3. Термодинамичке особине раствора $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$

У раду Holmes-а и сарадника [21] наведене су вредности осмотских коефицијената, средњих јонских коефицијената активности и вредности Gibbs-ове енергије раствора $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у интервалу температура од 383,15 К до 523,15 К. Као референтни раствор коришћен је $\text{NaCl}(\text{aq})$.

Childs и сарадници[14] користе изопиестичку методу за одређивање вредности осмотских коефицијената у раствору $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,8528 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до 2,1866 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

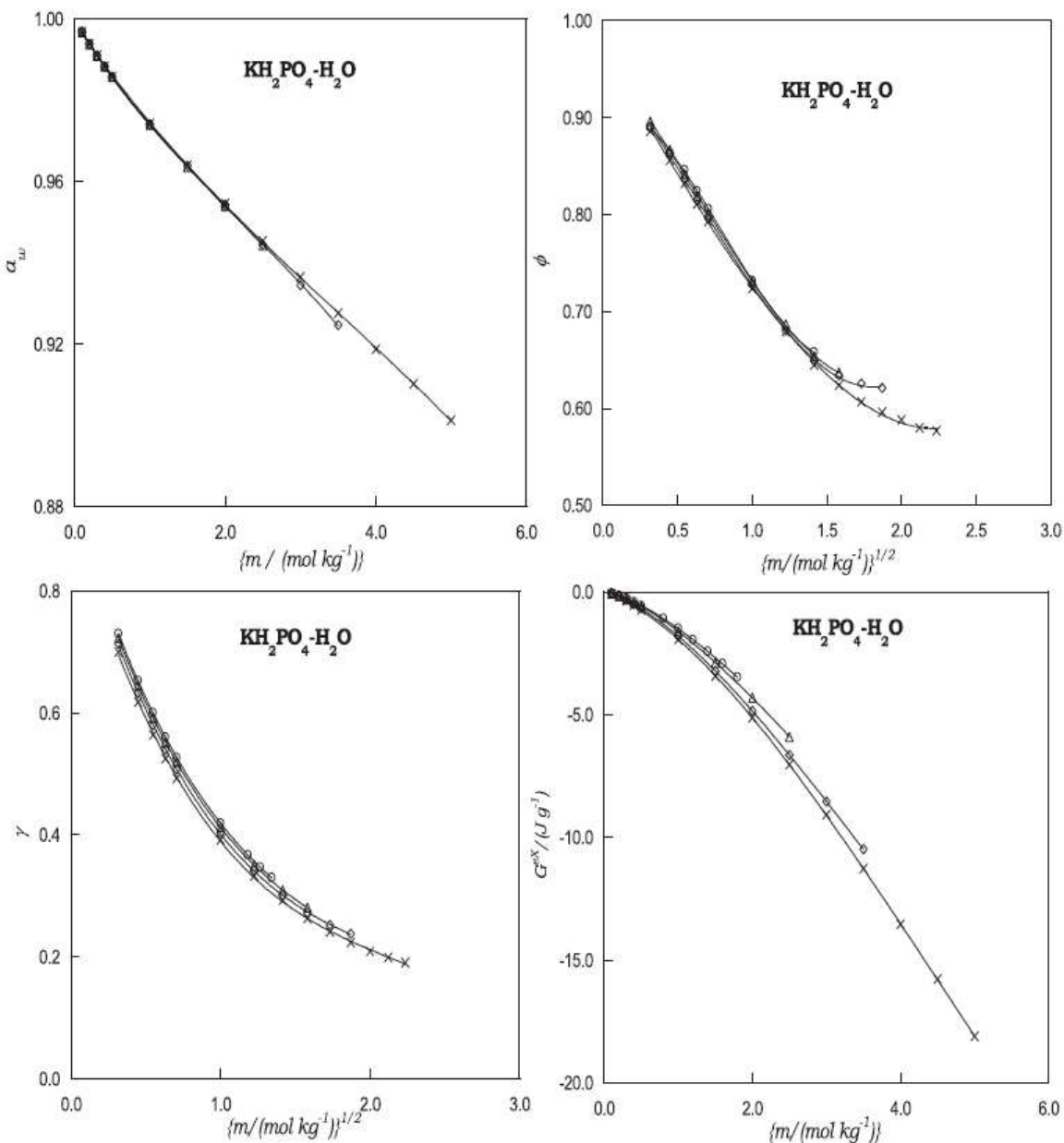
Stokes[15] је одредио вредности осмотског коефицијента и средњег јонског коефицијента активности у систему $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,0993 до 1,820 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Као референтни раствор коришћен је $\text{KCl}(\text{aq})$.

Scatchard i Breckenridge[11] наводе вредности осмотских коефицијената у систему $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,12018 до 1,25414 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Мерења су изведена применом изопиестичке методе на температури $T=298,15\text{ K}$, а као референтни раствор коришћен је $\text{NaCl}(\text{aq})$.

Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar [16] су извели изопиестичка мерења у трокомпонентном систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ а такође и у двокомпонентном систему $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у опсегу молалности од 0,6874 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до 1,9913 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

За систем $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ Guendouzi и Benbiyi[13] су приказали вредности осмотских коефицијената, у опсегу молалности од 0,1 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до 1,83 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, које су обрађене Pitzer-

овим моделом, молалност zasiћеног раствора ($m_{\text{sat}} = 1,83 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), одредили логаритам производа растворљивости ($\ln K_{\text{sp}} = -1,0392$) на температури $T = 298,15 \text{ K}$. У раду је процењена и стандардна моларна Gibbs-ова енергија растварања ($\Delta G_{\text{sol}}^{\circ} = 2,576 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) и формирања ($\Delta_f G^{\circ} = -1420,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) чврсте фазе која кристалише из zasiћеног раствора (слика 4).



Слика 4. Активност воде, осмотски коефицијент, коефицијент активности и Gibbs-ова енергија у зависности од молалности раствора $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на различитим температурама: O–298,15 K; Δ–313,15 K; □–333,15 K; ×–353,15 K [13].

Растворљивост KH_2PO_4 , према референци [10] на температури $T = (298.15 \pm 0.01) \text{ K}$ износи $m_{\text{sat}} = (1.814\text{--}1.894) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, док Linke [24] наводи средњу вредност молалности zasiћеног

раствора KH_2PO_4 (aq) која износи $m_{(\text{sat.})} = 1.837 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Eysseltova i Dirkse [25] наводе вредност молалности засићеног раствора KH_2PO_4 (aq) која износи $m_{(\text{sat.})} = 1,83 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Zhao и сарадници [37] наводе вредност молалности засићеног раствора KH_2PO_4 која износи $m_{(\text{sat.})} = 1,46 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ што је знатно нижа вредност растворљивости KH_2PO_4 на температури $T = 298,15 \text{ K}$ у односу на остале литературне изворе [10, 24 и 25]. Аутори [37] приказују податке растворљивости KH_2PO_4 у трокомпонентним растворима $\text{KCl} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, као и у четворокомпонентном раствору $\text{KCl} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

1.1.4. Термодинамичке особине раствора K_2HPO_4 (aq)

За систем K_2HPO_4 (aq) Holmes и сарадници[21] су приказали вредности осмотских коефицијената на шест различитих температура у интервалу од 383,15 K до 498,15 K. Pitzer-ов јон-интеракциони модел је коришћен за обраду резултата осмотских коефицијената, а на основу параметара модела прорачунате су вредности средњих јонских коефицијената активности електролита у испитиваном систему.

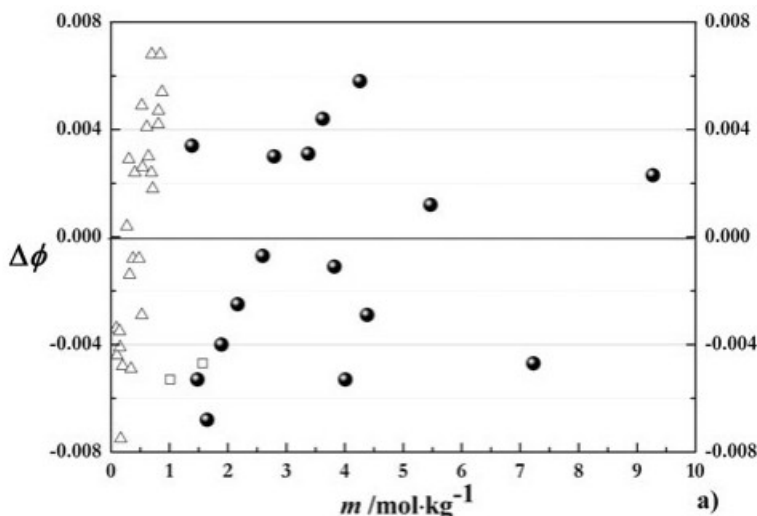
Guendouzi и Benbiyi[13] наводе термодинамичке податке за систем K_2HPO_4 (aq) у опсегу концентрација од разблажених ($m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) до засићених раствора ($m = 9,66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). У раду су наведене вредности осмотских коефицијената које су обрађене Pitzer-овим моделом, молалност засићеног раствора ($m = 9,66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), у равнотежи са чврстом фазом, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, логаритам производа растворљивости ($\ln K_{\text{sp}} = 1,9105$) система на температури $T = 298,15 \text{ K}$. У раду је процењена и стандардна моларна Gibbs-ова енергија растварања ($\Delta G_{\text{sol}}^\circ = -4,736 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) и формирања ($\Delta_f G^\circ = -2367,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) чврсте фазе која кристалише из засићеног раствора.

Scatchard i Breckenridge[11] наводе вредности осмотских коефицијената у систему K_2HPO_4 (aq) у опсегу молалности од 0,08947 до 0,87287 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Мерења су изведена применом изопиестичке методе на температури $T = 298,15 \text{ K}$, а као референтни раствор коришћен је $\text{NaCl}(\text{aq})$.

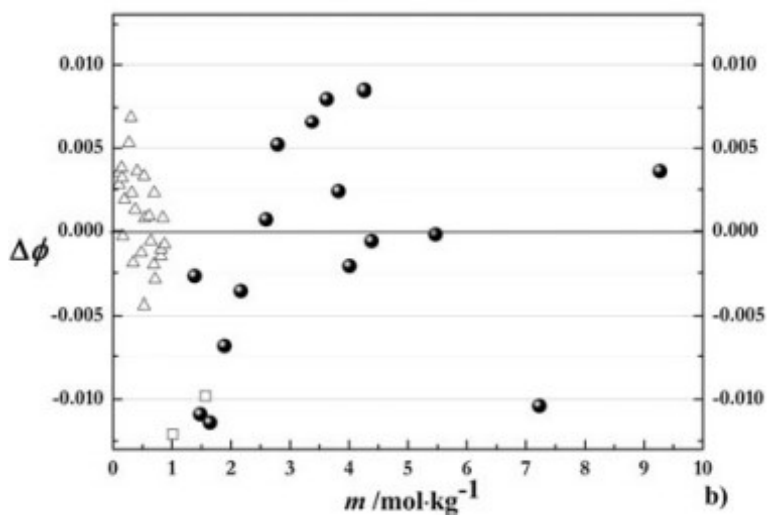
Роровић и сарадници[38] су извели изопиестичка мерења у трокомпонентним системима: $\{y\text{KCl} + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KBr} + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{KNO}_3 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$, користећи $\text{KCl}(\text{aq})$ као референтни раствор. Експериментални резултати су обрађени Clegg–Pitzer–Brimblecombe–овим моделом у скали молских удела. У зависности од укупне јонске јачине и удела јонске јачине електролита резултати за средње јонске коефицијенте активности у мешаним растворима електролита показују различито понашање.

Роровић и сарадници[39] су изопиестичком методом одредили вредности осмотских коефицијената раствора K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$, у опсегу молалности од 1,3846 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до 13,939 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, као и осмотски коефицијент засићеног раствора K_2HPO_4 (aq) у равнотежи са $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Као референтни раствор је коришћен $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. Експериментални резултати из рада и подаци из литературе су обрађени проширеним Pitzer-овим моделом и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. На основу параметара модела прорачунате су вредности за средњи јонски коефицијент активности електролита у раствору K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$.

На сликама 5. и 6. су приказане разлике експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $K_2HPO_4(aq)$ на температури $T = 298,15$ К применом проширеног Pitzer-овог модела и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела.



Слика 5. Разлике експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $K_2HPO_4(aq)$ на температури $T = 298,15$ К применом проширеног Pitzer-овог модела: ●-експериментални подаци из рада Поповић и сарадници [39]; □-Kabiri-Badr и Zafarani-Moattar [16]; Δ-Scatchard and Breckenridge [11].



Слика 6. Разлике експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $K_2HPO_4(aq)$ на температури $T = 298,15$ К применом Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овог модела: ●- подаци из рада Поповић и сарадници [39]; □-Kabiri-Badr и Zafarani-Moattar [16]; Δ-Scatchard and Breckenridge [11].

Са слика 5. и 6. се може уочити да су разлике између експерименталних и прорачунатих вредности у интервалу $\Delta \phi = \pm 0,008$ за Pitzer-ов модел и $\Delta \phi = \pm 0,001$ за Clegg–Pitzer–Brimblecombe-ов модел.

Kabiri-Badr и Zafarani-Moattar[16] су извели изопиестичка мерења у систему $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и приказали вредности активности воде у опсегу молалности од $0,4371 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2,2007 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Роровић и сарадници[40] су применом изопиестичке методе одредили вредности осмотских коефицијената мешаног раствора $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$. Као референтни раствор је коришћен $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. Мерења су изведена у опсегу јонске јачине мешаног раствора $(2,3700 - 11,250) \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Експериментални подаци су обрађени проширеним Pitzer-овим јон-интеракционим моделом, Scatchard-овим неутралним моделом, као и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Није било претходно објављених изопиестичких резултата за поменути трокомпонентни систем па се експериментални подаци нису могли упоредити са подацима из литературе. У раду су одређени параметри мешања за комбинацију јона $\text{Cl}^- - \text{HPO}_4^{2-}$ који су потребни за термодинамичку карактеризацију мешаних раствора електролита.

Роровић и сарадници[41] су извели изопиестичка мерења у мешаном раствору $\{y\text{K}_2\text{SO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$. У раду су наведене вредности осмотских коефицијената при уделу јонске јачине K_2SO_4 у јонској јачини мешаног раствора од $1,3167 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,9587 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Као референтни раствор коришћен је $\text{KCl}(\text{aq})$. Експериментални подаци су обрађени проширеним Pitzer-овим јон-интеракционим моделом, Scatchard-овим неутралним моделом, као и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Није било претходно објављених изопиестичких резултата за поменути трокомпонентни систем.

У раду Роровић и сарадника [42] су наведене вредности осмотских коефицијената у мешаном раствору $\{y\text{KBr} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$ у опсегу јонске јачине раствора од $2,5452 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $10,0418 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. При извођењу изопиестичких мерења коришћене су стаклене посуднице уместо позлаћених сребрних посудница како би се избегла појава корозије. Као референтни раствори коришћени су $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. Експериментални подаци су обрађени проширеним Pitzer-овим јон-интеракционим моделом, Scatchard-овим неутралним моделом, као и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Није било претходно објављених изопиестичких резултата за поменути трокомпонентни систем. Scatchard-ов модел са пет параметара мешања се препоручује за прорачун осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности електролита због значајно бољих резултата фитовања осмотских коефицијената у односу на друга два модела. Вредност стандардне девијације која је добијена применом Scatchard-овог модела са пет параметара мешања износи $u(\phi) = 2,3 \cdot 10^{-3}$, док најбоље слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената применом Pitzer-овог модела износи $u(\phi) = 7,8 \cdot 10^{-3}$. Најнижа вредност стандардне девијације која је добијена Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом је $u(\phi) = 3,3 \cdot 10^{-3}$.

Роровић и сарадници[43] су извели изопиестичка мерења у систему $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$. Као референтни раствори коришћени су $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. Експериментални подаци су обрађени проширеним Pitzer-овим јон-

интеракционим моделом, Scatchard-овим неутралним моделом, као и Clegg–Pitzer–Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Није било претходно објављених изопиестичких резултата за поменути трокомпонентни систем. Термодинамичка карактеризација система $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) и примена сва три модела доприноси бољем разумевању могућих интеракција типа $\text{NO}_3^- - \text{HPO}_4^{2-}$ у мешаном раствору .

Scharge и сарадници [10] у оквиру изопиестичких испитивања наводе вредности осмотских коефицијената за систем K_2HPO_4 (aq) у опсегу молалности од $0,1750 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $4,0917 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, користећи KCl (aq) и NaCl (aq) као референтне растворе. Аутори [10] наводе мерења за систем K_2HPO_4 (aq) у опсегу молалности од $2,238 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $10,85 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, користећи CaCl_2 (aq) као референтни раствор.

У засићеном раствору K_2HPO_4 (aq) настаје хидратисана со $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cr) која је термодинамички стабилна фаза и анхидрована со K_2HPO_4 (cr) која представља метастабилну фазу [44]. Роровић и сарадници [39] су показали да долази до формирања чврсте фазе $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$, са x мање од 3, на основу података за мерење растворљивости соли у K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$. Linke [24] наводи молалности засићеног раствора K_2HPO_4 у равнотежи са $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cr) које износе $m_{(\text{sat.})} = 9,667 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ и $m_{(\text{sat.})} = 9,379 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$, док Luff и Reed [45] наводе вредност $m_{(\text{sat.})} = 9,988 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

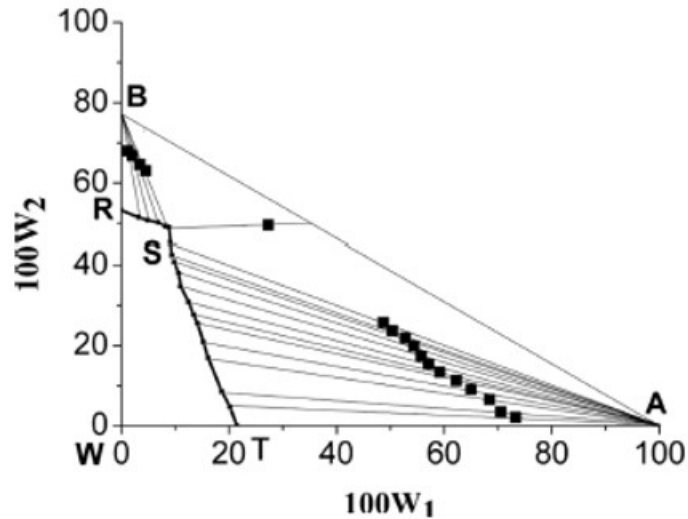
1.2. Термодинамичке особине трокомпонентних система са фосфатним јонима

Објављени термодинамички подаци за вишемпонентне системе са фосфатним јонима су оскудни посебно студије у којима је термодинамичка карактеризација трокомпонентних фосфатних система изведена применом изопиестичке методе.

1.2.1. Термодинамичке особине система $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Childs и сарадници [36] су објавили резултате изопиестичких испитивања за систем $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Изопиестичка мерења су изведена у мешаним растворима електролита који су добијени комбиновањем раствора NaCl (aq), KCl (aq), NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq), на температури $T = 298,15 \text{ K}$. У раду су дате предвиђене вредности Gibbs-ове енергије мешања за једнаке уделе јонске јачине компонената мешаног раствора NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq), $\Delta G_{\text{mix}} = 60 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, као и вредности средњих јонских коефицијената активности електролита у траговима $-\log \gamma_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 0,4825$ и $-\log \gamma_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,4743$ при јонској јачини мешаног раствора $I = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

У литератури [46-49] се могу наћи подаци о растворљивости за систем $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Дијаграм растворљивости за трокомпонентни систем $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ приказали су Si Shen и сарадници [46] на $T = 303,15 \text{ K}$ (слика 7.) Scharge и сарадници [48] на $T = 303,15 \text{ K}$, као и Yu-kun You-а и сарадници [47] на температурама 288,15 и 318,15 K.

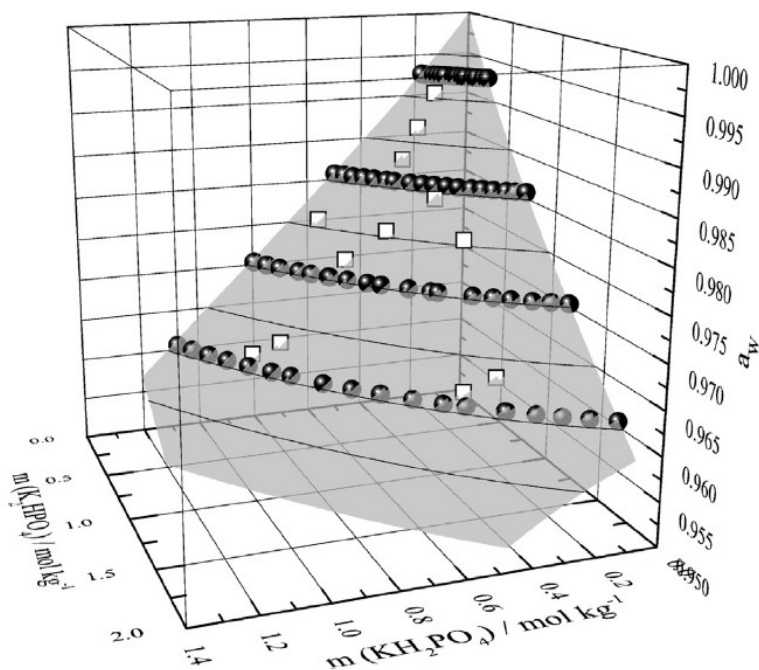


Слика 7. Дијаграм растворљивости за трокомпонентни систем $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ на $T=303.15\text{ K}$ у масеним процентима: А- чврста фаза, компонента KH_2PO_4 ; В- чврста фаза, со, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; W-вода (растварач); R-растворљивост NaH_2PO_4 у води; S-еутонична тачка; Т- растворљивост KH_2PO_4 у води; ■ састави система у двофазној области [46].

На слици 7. се може видети да фазни дијаграм обухвата следеће граничне линије : линију TS за компоненту KH_2PO_4 и линију RS за компоненту NaH_2PO_4 , затим поља кристализације RBS за $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ и ATS за $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$. У области ASB коегзистирају соли $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ у равнотежи са zasiћеним раствором. Незасићена, монофазна област је дефинисана тачкама WRST. У систему не долази до формирања двојних соли, што је потврђено и у објављеним студијама [47, 48 и 49].

1.2.2. Термодинамичке особине система $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar[16] су извели изопиестичка мерења и приказали вредности активности воде у трокомпонентном систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ у опсегу јонске јачине од 0,4371 до 2,2007 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ на температури $T=298,15\text{ K}$. Scharge и сарадници [48] су упоредили резултате са подацима из студије [16], што је приказано на слици 8.

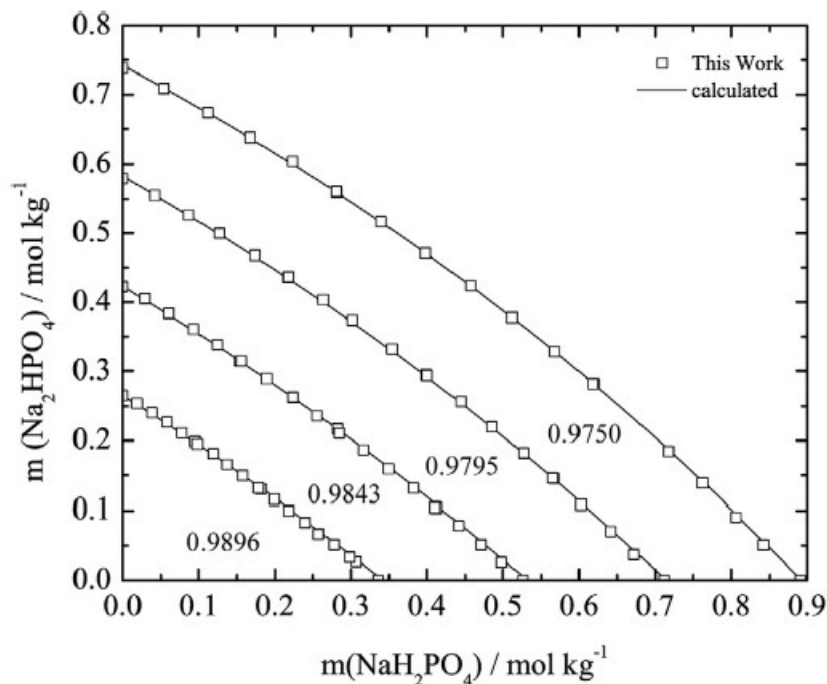


Слика 8. Експерименталне и прорачунате активности воде за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ [48]: ●-Scharge и сарадници [48]; □-Kabiri-Badr i Zafarani-Moattar [16].

Са слике 8. се може уочити да постоји добро слагање између експерименталних и прорачунатих вредности активности воде. Подаци за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ из радова [16, 48] су коришћени за одређивање параметара Pitzer-овог модела.

1.2.3. Термодинамичке особине система $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

За трокомпонентни систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ поред студије Scharge-а и сарадника [48] нема објављених термодинамичких података који су добијени применом изопиестичке методе. Аутори [48] су извели изопиестичка мерења при јонским јачинама $I \leq 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. На слици 9. су приказани експериментални резултати молалности електролита у испитиваном систему при константној активности растварача.

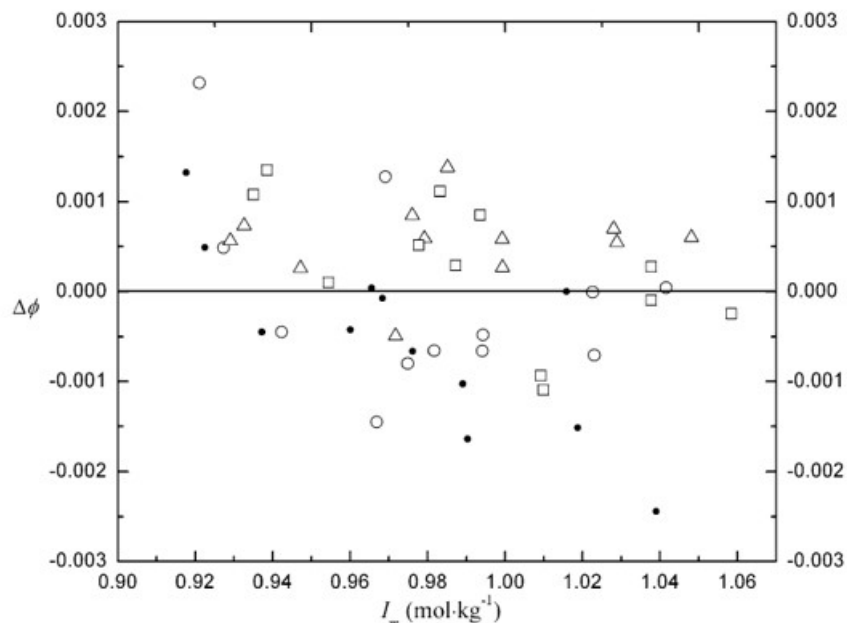


Слика 9. Експерименталне и прорачунате вредности константне активности растварача за трокомпонентни систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ на температури 298,15 К [48].

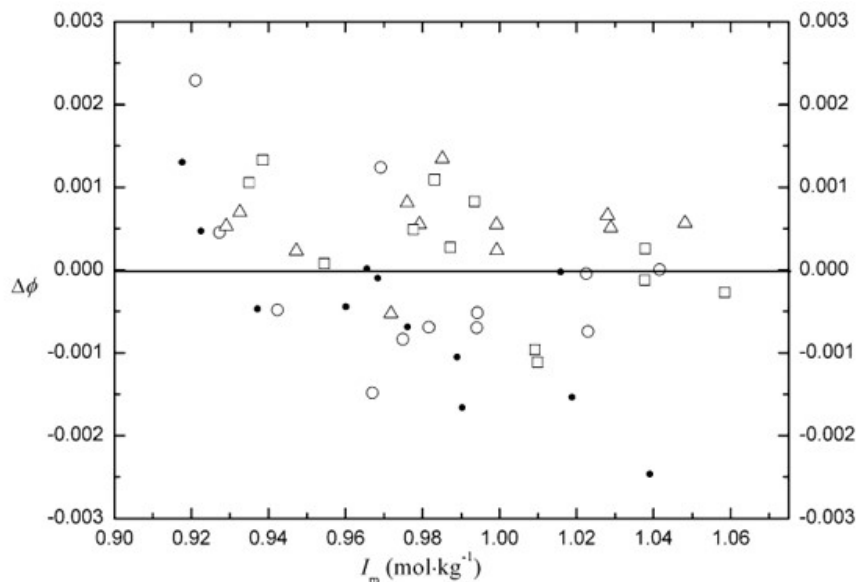
На слици 9. се може видети да постоји добро слагање између експерименталних и прорачунатих вредности активности растварача у систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. У раду су одређени параметри Pitzer-овог модела за испитивани трокомпонентни раствор.

1.2.4. Термодинамичке особине система $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

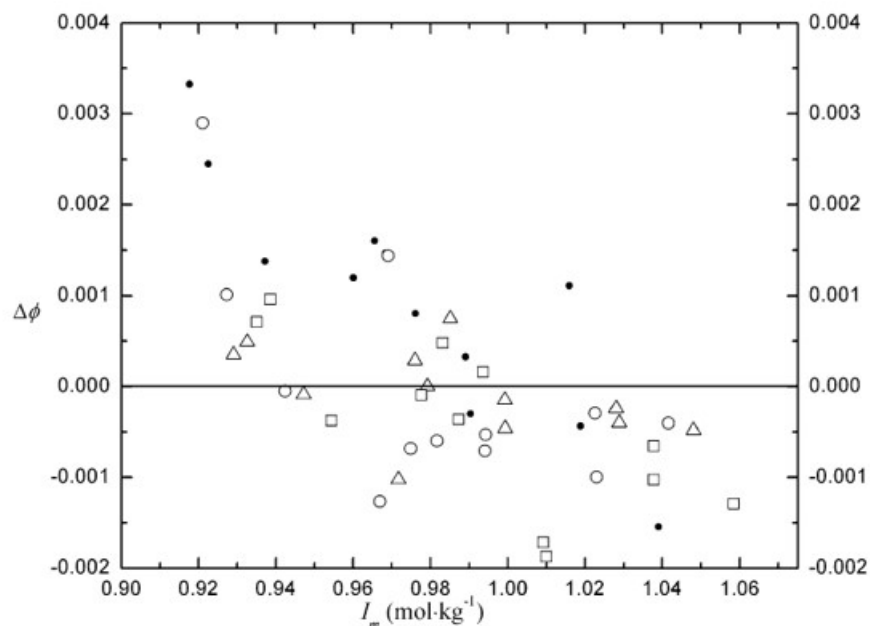
Изопиестичка мерења у систему $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15$ К су извели Поповић и сарадници [25] користећи $\text{KCl}(\text{aq})$ као референтни раствор. Експерименталне вредности осмотских коефицијената су обрађене проширеним Pitzer-овим јон-интеракцијским моделом, Scatchard-овим неутралним моделом и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. На сликама 10., 11. и 12. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијене применом проширеног модела Pitzer-a, Scatchard-a и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ у функцији молалности раствора на температури $T = 298,15$ К.



Слика 10. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијених применом модела Scatchard-а са једним параметром мешања и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 9 \times 10^{-4}$ за систем $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) раствора на температури $T = 298,15$ K, у функцији јонске јачине, при уделу јонске јачине Na_2HPO_4 : ● – $y = 0,2023$; ○ – $y = 0,4060$; △ – $y = 0,6027$; □ – $y = 0,8007$ [25].



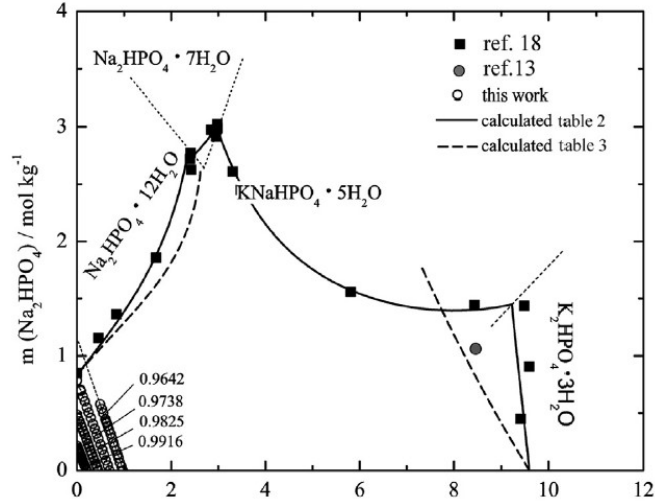
Слика 11. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијених применом проширеног модела Pitzer-а са једним параметром мешања и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 9 \times 10^{-4}$ за систем $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) раствора на температури $T = 298,15$ K, у функцији јонске јачине, при уделу јонске јачине Na_2HPO_4 : ● – $y = 0,2023$; ○ – $y = 0,4060$; △ – $y = 0,6027$; □ – $y = 0,8007$ [25]



Слика 12. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената добијених применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела са једним параметром мешања и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 1,1 \times 10^{-3}$ за систем $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$, у функцији јонске јачине, при уделу јонске јачине Na_2HPO_4 : \bullet – $y = 0,2023$; \circ – $y = 0,4060$; Δ – $y = 0,6027$; \square – $y = 0,8007$ [25].

Са слика 10., 11. и 12. се може уочити да стандардна девијација за сва три модела има ниску вредност и да је потребан само један параметар мешања с обзиром на то да осмотски коефицијенти раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ на сличан начин зависе од јонске јачине због сличне структуре самих раствора.

У студији Schrage-а и сарадника [48] се могу наћи подаци за растворљивост у систему $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$ (слика 13).



Слика 13. Дијаграм растворљивости система $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ [48].

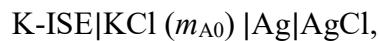
Са слике 13. се може уочити да се из zasiћеног раствора могу формирати хидратисане соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, као и двојна со $\text{KNaHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Параметри Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ потребни за обраду података су одређени коришћењем експерименталних резултата из рада [48], као и података доступних у литератури [32, 50].

1.3. Термодинамичка својства раствора $\text{KCl}(\text{aq})$ и фосфатних система одређени применом методе мерења електромоторне силе

Ipser и сарадници[51] у прегледном раду описују методу мерења електромоторне силе за одређивање термодинамичких својстава раствора електролита.

Мерење електромоторне силе се може извести применом јон селективних електрода које се користе за одређивање коефицијента активности соли у двокомпонентним као и у трокомпонентним системима. Коефицијент активности KCl -а је одређен мерењем електромоторне силе у различитим електрохемијским ћелија са калијум-јон селективном електродом [52-58].

У раду Zhang-а и сарадника[52] одређен је коефицијент активности KCl у мешаном воденом раствору KCl и K_2SO_4 мерењем електромоторне силе на температури $T=298,15 \text{ K}$. Мерења су изведена у ћелији са калијум-јон селективном електродом и сребро-среброхлоридном електродом. У циљу калибрације електрода и одређивања стандардног електродног потенцијала најпре су изведена мерења у ћелији типа:



према једначини:

$$E_a = E^\circ + k \ln a_{\text{KCl}} = E^\circ + k \ln (m_{\text{A}0}^2 \gamma_{\pm\text{A}0}^2) \quad (5)$$

где је:

– E_a електродни потенцијал наведене ћелије,

– E° стандардни електродни потенцијал,

– k се израчунава као $k=RT/F= 25.69$, где је R , гасна константа, T , температура и F , Фарадејева константа

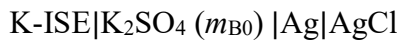
– a_{KCl} активност електролита KCl

– $m_{\text{A}0}$ молалност електролита KCl

– $\gamma_{\pm\text{A}0}$ средњи јонски коефицијент активности KCl.

Линеарна зависност електромоторне силе и $\ln a_{\text{KCl}}$ указује на прецизност и подобност методе за поменута мерења.

Сребро-среброхлоридна електрода представља електроду која је селективна на хлоридне јоне. Међутим сулфатни јони могу ометати одређивање хлоридних јона у мешаном раствору KCl и K_2SO_4 па је потребно одредити коефицијент селективности сребро-среброхлоридне електроде за сулфатне јоне. Коефицијент селективности сребро-среброхлоридне електроде за SO_4^{2-} (aq) је одређен у ћелији типа:



применом једначине:

$$K_{\text{pot}} = [\exp\{(E_b - E^\circ)/k\}] / \{2(m_{\text{B}0} \gamma_{\pm\text{B}0})^{3/2}\} \quad (6)$$

где је K_{pot} коефицијент селективности, а E_b електродни потенцијал наведене ћелије, $m_{\text{B}0}$ молалност електролита K_2SO_4 и $\gamma_{\pm\text{B}0}$ средњи јонски коефицијент активности K_2SO_4 . Мерења су изведена у опсегу концентрације раствора K_2SO_4 од $0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ а вредност коефицијента селективности је мања од 10^{-4} .

Електрохемијска мерења су затим изведена у ћелији типа:



у опсегу јонске јачине раствора ($I=m_{\text{A}}+3m_{\text{B}}$) од $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2,3 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ како би се одредио коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита са заједничким катјоном. Прорачун је изведен применом једначине:

$$E_m = E^\circ + k \ln \{ \gamma_{\pm\text{A}}^2 m_{\text{A}} (m_{\text{A}} + 2m_{\text{B}}) + K_{\text{pot}} \gamma_{\pm\text{B}}^{3/2} m_{\pm\text{B}}^{1/2} (m_{\text{A}} + 2m_{\text{B}}) \} \quad (7)$$

где је E_m електромоторна сила, m_{A} и m_{B} молалности KCl и K_2SO_4 у мешаном раствору, редом, $\gamma_{\pm\text{A}}$ и $\gamma_{\pm\text{B}}$ средњи јонски коефицијенти активности електролита KCl и K_2SO_4 у испитиваном мешаном раствору, редом.

Резултати одређивања средњег јонског коефицијента активности KCl-а у мешаном раствору показују добро слагање са прорачунатим вредностима моделом Pitzer-а.

У раду Lopes-а и сарадника [53] одређен је коефицијент активности KCl у водено-алкохолном раствору. Мерења су изведена у опсегу температура од 25 °C до 45 °C, у опсегу јонске јачине од 0,1 до границе засићења, у ћелији типа



За обраду података и предвиђање термодинамичких особина система коришћен је Pitzer-ов јон-интеракциони модел.

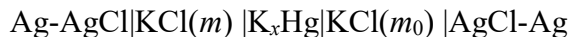
Hostetler и сарадници[54] су извели мерења електромоторне силе у раствору KCl користећи калијумову јон селективну електроду. Коефицијент активности KCl одређен је у температурном опсегу од 10 °C до 50 °C, у опсегу молалности од 0,01 mol·kg⁻¹ до 1 mol·kg⁻¹.

У раду Zhong-а и сарадника [55] одређен је коефицијент активности KCl у мешаном раствору KCl и K₂V₄O₇ применом методе мерења електромоторне силе на температури T=298,15 K. Мерења електромоторне силе су изведена у ћелији са K-ISE и Cl-ISE, у ћелији типа:



у опсегу јонских јачина од 0.01 mol·kg⁻¹ до 1.0 mol·kg⁻¹. Резултати одређивања средњег јонског коефицијента активности KCl у мешаном раствору показују добро слагање са прорачунатим вредностима моделом Pitzer-а.

Hamed и Cook[59] су извели мерења електромоторне силе у опсегу концентрација од 0,1 M до 4 M на различитим температурама у интервалу од 0 °C до 40 °C, у ћелији типа:



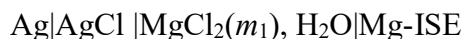
У раду су приказане термодинамичке особине раствора као што су вредности коефицијената активности и тоplotног капацитета раствора KCl.

Smith[60] наводи резултате мерења електромоторне силе за раствор KCl(aq) у ћелији са сребро-среброхлоридном и каломеловом електродом, типа



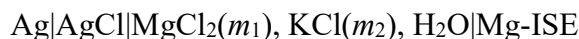
Мерења су изведена у опсегу молалности од 0,1 mol·kg⁻¹ до 3,5 mol·kg⁻¹. У раду су наведене вредности средњег јонског коефицијента активности.

Ghalami-Choobar и сарадници[61] изводе електрохемијска мерења на температури T = 298,15 K у ћелији типа:



У циљу калибрације електрода пре сваке серије експеримената изведена су мерења електромоторне силе у раствору MgCl_2 у опсегу концентрације од $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Мерења електромоторне силе у ћелији:



су изведена у циљу одређивања коефицијента активности MgCl_2 у мешаном раствору.

У раду је прорачунат коефицијент селективности K_{MgK} чија је вредност била мања од $1,2 \cdot 10^{-4}$ што указује да јони калијума не утичу на мерење електрохемијског потенцијала магнезијум јон селективном електродом. За обраду експерименталних резултата и предвиђање термодинамичких особина трокомпонентног система са заједничким анјоном коришћен је Pitzer-ов јон-интеракциони модел. На основу обраде података за електромоторну силу добијене су вредности средњег јонског коефицијента активности MgCl_2 а затим су прорачунате вредности осмотског коефицијента.

Tishchenko[62] изводи мерења електромоторне силе пуферске смеше $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ у ћелији без преноса, типа:



У ћелију су урођене платино-водонична и натријум-стаклена електрода, мерења су изведена у области температура од $5 \text{ }^\circ\text{C}$ до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и у области јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Резултати су обрађени применом Pitzer-овог јон интеракционог модела, а параметри модела Pitzer-а су одређени на осам различитих температура. На основу вредности параметара модела може се закључити да постоји јака интеракција између јона $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ и $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ која доводи до смањења вредности коефицијената активности тих компоненти у смеси соли.

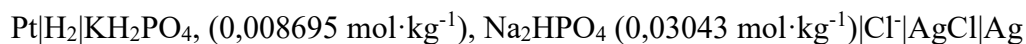
Метода мерења електромоторне силе је коришћена у циљу одређивања рН вредности пуферских смеша фосфата [63-65].

У раду Bates и Acree[63] метода мерења електромоторне силе је коришћена у циљу одређивања рН вредности еквимолалне смеше раствора KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , у ћелији типа

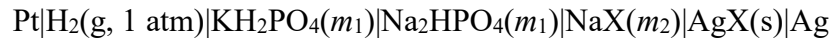


Водонична електрода као и сребро–среброхлоридна електрода су припремљене непосредно пре почетка мерења сваке серије експеримената који су изведени у опсегу температура од $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bower и сарадници[64] на различитим температурама у интервалу од $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ одређују рН вредности еквимолалне смеше раствора KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , у ћелији типа



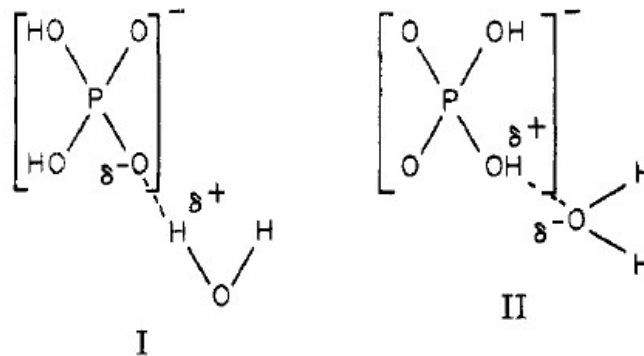
Bates [65] изводи низ електрохемијска мерења на $25 \text{ }^\circ\text{C}$ у ћелији типа:



где X представља хлоридни, бромидни или јодидни јон. Мерења су изведена при једнаким молалностима електролита у опсегу јонске јачине раствора од $0,04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $0,25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Експериментални подаци су обрађени применом методе најмањег квадрата. Резултати одређивања средњег јонског коефицијента активности показују добро слагање са раније објављеним подацима[63].

1.4. Структура електролитних система са фосфатним јонима

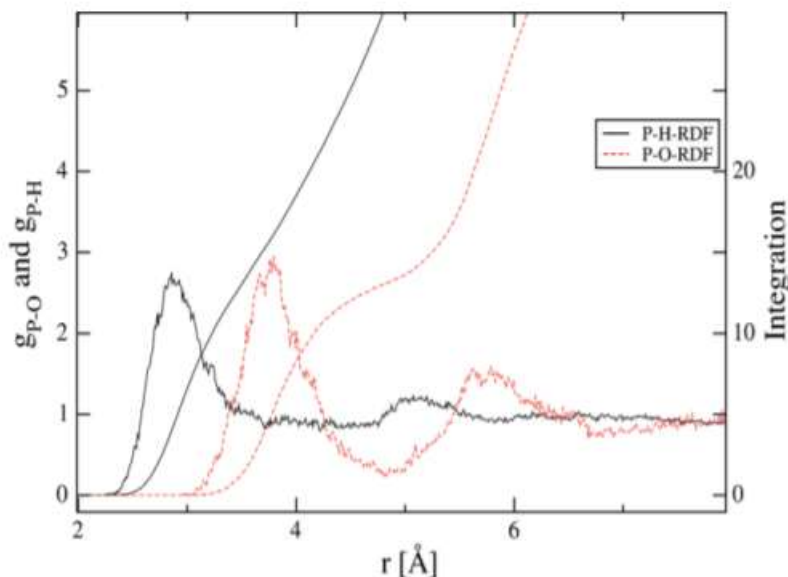
У електролитним системима при растварању соли у води долази до интеракција јона са молекулима растварача где се сваки јон окружује молекулима растварача. У циљу бољег разумевања тетраедарске структуре фосфатног јона и његовог окружења у раствору [66] коришћене су различите технике као што су: инфрацрвена спектроскопија и инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, [67-70], Раманова спектроскопија [66, 68, 70], рендгенска дифракциона анализа [73]. На слици 14. приказана је структура $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ јона у воденом раствору.



Слика 14. Структура $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ јона у воденом раствору [71].

Као што се може видети са слике 14. у структури $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}(\text{aq})$ јона у воденом раствору јављају се два типа хидратације, где први тип представља координацију између кисеоника из $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ јона и водоника из молекула воде (P-H) а други тип представља везу између водоника из фосфатног јона и кисеоника из молекула воде (P-O). Поменути типови хидратације јављају се у раствору фосфатног јона, хидроген-фосфатног јона, као и у раствору дихидроген-фосфатног јона.

На слици 15. је приказана радијална расподела оба типа хидратације (P-H и P-O) фосфатног јона.



Слика 15. Функција радијалне расподеле g_{P-O} и g_{P-H} [66].

Просечно растојање P=O у структури фосфатног јона износи $1,6 \pm 0,2$ Å, док растојање између суседних кисеоника износи $2,57 \pm 0,1$. Са слике 15. може се уочити да просечно растојање између фосфора и водоника из молекула воде износи приближно 2,7 Å, док просечно растојање између фосфора и кисеоника из молекула воде износи приближно 3,9 Å. Интеграцијом пика функције радијалне расподеле P-O показало се да је водоник из фосфата окружен са 13 молекула воде, док је кисеоник из фосфата (за функцију радијалне расподеле P-H) координисан са 3 молекула воде.

У разблаженим растворима фосфатни јони у великој мери подлежу хидролизи, координацијом P-O и P-H, што значи да су заступљена оба типа хидролизе.

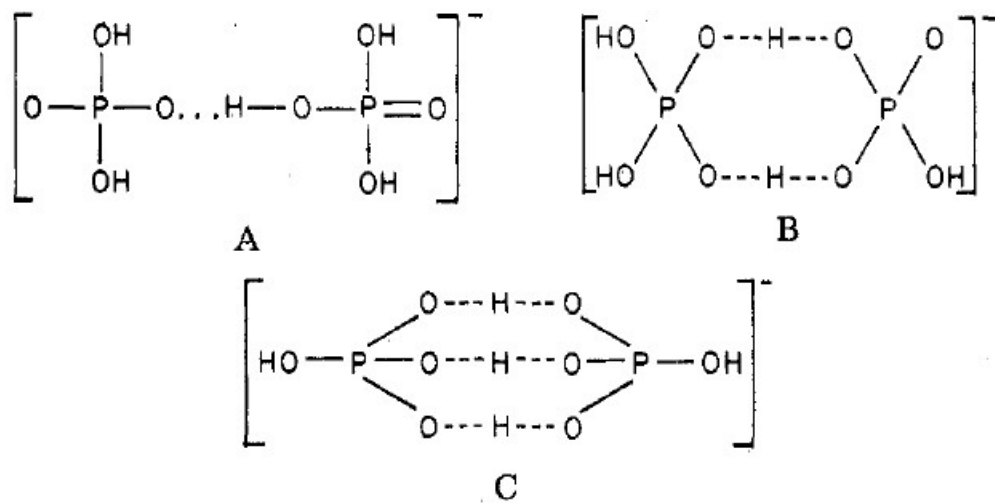
У разблаженим растворима нису изражене интеракције катјон-анјон у електролитним системима једновалентних метала (K, Na) са фосфатним јонима, већ катјони бивају солватисани од стране растварача.

Резултати Раманове спектроскопије [71] показују да је у раствору фосфата у опсегу концентрације 0,005M -6 M утицај катјона (K, Na) на структуру раствора занемарљив.

Повећањем концентрације фосфатних јона у воденом раствору смањује се растојање P-O везе. Како се однос молекула воде и растворене супстанце смањује, смањује се и хидролиза катјона молекулима воде који су преко кисеоника везани за фосфатни јон, док се и даље одиграва хидролиза типа I.

Повећање концентрације фосфатног јона фаворизује настанак димера и полимера.

Литературни извори [18, 74-80] упућују на формирање димера на три различита начина, као што је приказано на слици 16.



Слика 16. Формирање димера при хидратацији фосфатног јона [71].

Са слике 16. може се уочити да се формирање димера при хидратацији фосфатног јона може одвијати преко једног, два или три кисеоника из фосфатног јона.

2. Термодинамички модели за коефицијенте активности у растворима електролита

2.1. Термодинамички модели за коефицијенте активности у чистим растворима електролита

2.1.1. Модел Debye-Hückel-a

Debye i Hückel [81] су извели релацију за коефицијент активности електролита и гранични услов за врло разблажене растворе, у функцији електростатичких интеракција између јона великог радијуса дејства, при чему су молекули растварача посматрани као континуални диелектрични медијум, који попуњава простор између јона. Савремене теорије и једначине садрже Debye-Hückel-ов члан који узима у обзир интеракције дугог домета у области ниских молалности.

Debye-Hückel-ова релација за коефицијент активности електролита MX , где M представља катјон, а X ањон, може се приказати у облику:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} z_{\text{M}} |z_{\text{X}}| \sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + A_{\gamma} \sqrt{\frac{I}{m^0}}} \quad (8)$$

при чему за бесконачно разблажен раствор важи Debye-Hückel-ов гранични закон, те релација гласи:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} z_{\text{M}} |z_{\text{X}}| \sqrt{\frac{I}{m^0}}, \quad (9)$$

$$A_{\gamma} = \sqrt{\frac{2 \rho_1 N_A \pi}{1000}} \sqrt{\left(\frac{e^2}{\epsilon k T}\right)^3}, \quad (10)$$

$$I = \frac{1}{2} (v_{\text{M}} z_{\text{M}}^2 + v_{\text{X}} z_{\text{X}}^2) m, \quad (11)$$

где је:

γ_{\pm} – средњи јонски коефицијент активности електролита,

A_{γ} – Debye-Hückel-ов гранични коефицијент за практични средњи јонски коефицијент активности, функција је температуре, притиска и природе растварача,

z_M – наелектрисање катјона,

z_X – наелектрисање анјона,

I – јонска јачина раствора, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

m – молалност раствора, $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

m^0 – стандардна молалност, $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

A – параметар који зависи од најкраћег растојања између јона,

ρ_1 – густина растварача,

N_A – Авогадров број,

e – елементарно наелектрисање у електронским јединицама,

ϵ – диелектрична константа растварача,

k – Boltzmann-ова константа,

T – температура.

Осмотски коефицијент растварача у раствору електролита, ϕ , који се може исказати применом Gibbs-Duhem-ове једначине која даје везу између осмотског коефицијента и коефицијента активности и Debye-Hückel-овог граничног закона, при условима константе температуре и притиска гласи:

$$\phi - 1 = -\frac{A_{\gamma} z_M |z_X|}{A^3 \left(\frac{I}{m^0}\right)} \left\{ 1 + A \sqrt{\frac{I}{m^0}} - 2 \ln \left[1 + A \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] - \frac{1}{\left[A \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right]} \right\} \quad (12)$$

2.1.2. Pitzer-ов модел

Стандардни облик Pitzer-овог модела [82, 83] за растворе електролита је јако заступљен у обради термодинамичких података за велики број раствора електролита. Pitzer-ов модел се може проширити на неколико различитих начина, као што је додавање емпиријских чланова у функцији молалности раствора [84] или проширењем чланова у случају делимично асоцираних електролита [85]. У овом раду коришћено је проширење које је предложено од стране Archer-а и Rard-а [86] које се огледа у увођењу зависности виријалних чланова од јонске јачине раствора [84, 87–89].

Pitzer-ов модел [82, 83] за допунску Gibbs-ову енергију раствора електролита, који садржи n_1 килограма растварача и n_i, n_j, \dots молова растворка i, j, \dots , проширен додатним члановима је дефинисан изразом:

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = n_1 f(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right) \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right)^2 \sum_{ijk} \mu_{ijk}(I) + \left(\frac{1}{n_1}\right)^3 \sum_{ijkl} o_{ijkl}, \quad (13)$$

при чему је:

R – гасна константа која износи $8,3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$f(I)$ – функција јонске јачине, температуре и особине растварача и изражава утицај електростатичких сила дугог домета (Debye-Hückel-овчлан),

$\lambda_{ij}(I)$ – функција јонске јачине, која изражава утицај сила кратког домета између парова јона,

$\mu_{ijk}(I)$ – функција јонске јачине, која изражава утицај сила кратког домета између триплета јона,

o_{ijkl} – додати чланови који изражавају утицај интеракција између четири јонау врло концентрованим растворима.

Проширења Pitzer-овог модела су уведена у циљу што бољег фитовања експерименталних података у широкој области концентрације раствора. У случају код параметара који одговарају интеракцијама између парова јона (садржаним у другом виријалном члану), узета је у обзир зависност од јонске јачине раствора и параметара који одговарају интеракцијама триплета јона (садржаним у трећем виријалном члану). Додати чланови који одговарају интеракцијама квадриплета јона уведени су са циљем да се што прецизније фитују подаци у области концентрације електролита која је врло блиска граници засићења раствора.

Ако се релација (6) примени на чист раствор електролита, у случају када се чланови вишег реда занемаре, односно када је $\sum_{ijkl} o_{ijkl} = 0$, настаје класичан облик Pitzer-ове једначине за

допунску Gibbs - ову енергију раствора електролита MX , где M представља катјон, а X анјон, која гласи:

:

$$\frac{\Delta G^E}{n_1 RT} = -A^\phi \left[\frac{4 \left(\frac{I}{m^0} \right)}{b} \right] \ln \left[1 + b \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] + \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 (2\nu_M \nu_X) B_{\text{MX}} + \left(\frac{m}{m^0} \right)^3 \left[\frac{2\sqrt{(\nu_M \nu_X)^3}}{\nu} \right] C_{\text{MX}} \quad (14)$$

при чему је:

A^ϕ – Debye-Hückel-ов гранични коефицијент за функцију осмотског коефицијента који износи 0,392 на $T = 298,15 \text{ K}$ и $p = 101,325 \text{ kPa}$,

ν_M – број катјона који се формира при потпуној електролитичкој дисоцијацији једног молекула електролита MX ,

ν_X – број анјона који се формира при потпуној електролитичкој дисоцијацији једног молекула електролита MX,

$\nu = \nu_M + \nu_X$ – укупан број јона који се формира електролитичком дисоцијацијом једног молекула електролита MX (при чему мора бити испуњен критеријум за електронеутралност који гласи $\nu_M z_M = \nu_X |z_X|$),

b – параметар који је за велики број електролита исти и износи 1,2,

B_{MX} и C_{MX} – параметри који одговарају другом и трећем виријалном члану.

Параметри се могу приказати релацијама:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + 2\beta_{MX}^{(1)} \frac{1 - \left[1 + \alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)\right] \exp\left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0}\right)\right]}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)} + 2\beta_{MX}^{(2)} \frac{1 - \left[1 + \alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)\right] \exp\left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0}\right)\right]}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0}\right)}, \quad (15)$$

$$C_{MX} = \frac{1}{2} C_{MX}^\phi. \quad (16)$$

Константе α_1 и α_2 су повезане са параметрима $\beta_{(1)MX}$ и $\beta_{(2)MX}$ који настоје да опишу интеракције између парова јона. Параметар $\beta_{(0)MX}$ настоји да опише интеракције кратког домета између јона различитог наелектрисања. Константа α_1 има вредност 2 за велики број електролита. Класичан облик Pitzer-овог модела садржи зависност виријалног коефицијента за интеракције између два јона од јонске јачине раствора, док се виријални коефицијент за интеракције три јона C_{MX} може одредити емпиријски обрадом експерименталних термодинамичких података.

Изрази за осмотски коефицијент и коефицијент активности електролита, према класичном моделу Pitzer-а гласе:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & -|z_M z_X| A^\phi \left[\frac{\sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}}} \right] \\ & + \left(2 \frac{\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \left(\frac{m}{m^0} \right) \left\{ \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp\left[-\alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right] + \beta_{MX}^{(2)} \exp\left[-\alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right] \right\} \\ & + \left[\frac{2\sqrt{(\nu_M \nu_X)^3}}{\nu} \right] \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 C_{MX}^\phi, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A^\phi \left\{ \frac{\sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}}} + \left(\frac{2}{b}\right) \ln \left[1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right\} \\
& + \left(2 \frac{v_M v_X}{v} \right) \left(\frac{m}{m^0} \right) \left\{ 2\beta_{MX}^{(0)} + \left[2 \frac{\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)} \right] \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}} - 0,5\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \exp \left[-\alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right\} \right\} \\
& + \left[2 \frac{\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)} \right] \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}} - 0,5\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \exp \left[-\alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right\} \\
& + \left[2 \frac{\sqrt{(v_M v_X)^3}}{v} \right] \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 C_{MX}^\gamma,
\end{aligned} \tag{18}$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3 \cdot C_{MX}^\phi}{2}. \tag{19}$$

Израз за допунску Gibbs – ову енергију раствора електролита, применом проширеног облика Pitzer-овог модела када се узме у обзир зависност трећег виријалног коефицијента од јонске јачине раствора и када је $\sum_{ijkl} o_{ijkl} \neq 0$, гласи:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta G^E}{n_1 RT} = & -|z_M z_X| A^\phi \left(\frac{I}{m^0} \right) \ln \frac{1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}}}{b} \\
& + 2v_M v_X \left[\left(\frac{m}{m^0} \right)^2 B_{MX} + \left(\frac{m}{m^0} \right)^3 v_M z_M C_{MX} \right] + 2 \left(\frac{m}{m^0} \right)^4 (v_M v_X) D_{MX}
\end{aligned} \tag{20}$$

при чему је A^ϕ , Debye–Hückel-ов гранични коефицијент за осмотски коефицијент, који за воду има вредност 0,391475 [23], на $T=298,15$ K и $p = 101,325$ kPa. B_{MX} се дефинише на исти начин као и код класичног Pitzer-овог модела и дат је једначином (8). C_{MX} и D_{MX} представљају трећи и четврти виријални члан и могу се представити у следећем облику:

$$C_{MX} = C_{MX}^{(0)} + \frac{4C_{MX}^{(1)} \left\{ 6 - \left[6 + 6\omega\sqrt{\frac{I}{m^0}} + 3\omega^2\left(\frac{I}{m^0}\right) + \omega^3\sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \exp \left[-\omega\sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right\}}{\omega^4 \left(\frac{I}{m^0} \right)^2} \tag{21}$$

$$D_{MX} = D_{MX}^{(0)}. \tag{22}$$

Трећи виријални члан, једначина (14), описан је са два параметра $C_{MX}^{(0)}$ и $C_{MX}^{(1)}$ уз придружен параметар ω , и настоји да опише могуће интеракције које се јављају између триплета јона у раствору. Константа α_1 из једначине (10) је повезана са параметром $\beta_{MX}^{(1)}$ који одговара интеракцијама парова јона. Параметар $\beta_{MX}^{(0)}$ настоји да опише интеракције кратког домета, које се јављају између парова јона различитог наелектрисања.

Одговарајући израз за осмотски коефицијент, ϕ , у раствору електролита преко проширеног модела Pitzer-а гласи:

$$\begin{aligned}
 \phi - 1 = & -|z_M z_X| A^\phi \frac{\sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}}} \\
 & + 2\left(\frac{m}{m^0}\right) \left(\frac{\nu_M \nu_X}{\nu}\right) \left\{ \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp\left[-\alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right] \right\} + \beta_{MX}^{(2)} \exp\left[-\alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right] \\
 & + 4\left(\frac{m}{m^0}\right)^2 \left(\frac{\nu_M \nu_X z_M}{\nu}\right) \left\{ C_{MX}^{(0)} + C_{MX}^{(1)} \exp\left[-\omega \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right] \right\} \\
 & + 6\left(\frac{m}{m^0}\right)^3 \left[\frac{(\nu_M \nu_X)^2}{\nu}\right] D_{MX}^{(0)}.
 \end{aligned} \tag{23}$$

Релација за средњи јонски коефицијент активности електролита, γ_{\pm} , гласи:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\pm} = & -|z_M z_X| A^{\phi} \left\{ \frac{\sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}}} + \left(\frac{2}{b}\right) \ln \left[1 + b\sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right\} \\
& + 2 \left(\frac{m}{m^0} \right) \left(\frac{v_M v_X}{v} \right) \left(2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)} \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}} - 0,5\alpha_1^2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \right\} \exp \left[-\alpha_1 \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right. \\
& \left. + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)} \left\{ 1 - \left[1 + \alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}} - 0,5\alpha_2^2 \left(\frac{I}{m^0} \right) \right] \right\} \exp \left[-\alpha_2 \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right) \\
& + 2 \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 \left(\frac{v_M^2 v_X z_M}{v} \right) \left[\left[3C_{MX}^{(0)} + \frac{4C_{MX}^{(1)}}{\omega^4 \left(\frac{I}{m^0} \right)^2} \right] \right. \\
& \left. \left\{ 6 - \left[6 + 6\omega \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] + 3\omega^2 \left(\frac{I}{m^0} \right) + \omega^3 \sqrt{\left(\frac{I}{m^0} \right)^3} - 0,5\omega^4 \left(\frac{I}{m^0} \right)^2 \right\} \exp \left[-\omega \sqrt{\frac{I}{m^0}} \right] \right) \\
& + 8 \left(\frac{m}{m^0} \right)^3 \left[\left(\frac{v_M v_X}{v} \right)^2 \right] D_{MX}^{(0)}.
\end{aligned} \tag{24}$$

2.1.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел

Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел се заснива на modelu Pitzer-a и Simonsonse-a [90] који су поставили термодинамички модел за растворе симетричних електролита у скали молских удела за широк опсег концентрација. Pitzer и Simonsonse [90] су извели израз за допунску Gibss-ову енергију која садржи Debye-Huckel-ов члан који потиче од утицаја интеракција дугог домета и члан који потиче од утицаја интеракција кратког домета као Margules-ов израз у функцији молског удела до трећег степена. Clegg и Pitzer [91] су модификовали претходно наведени модел увођењем додатног члана у оквиру Debye-Huckel-овог израза у функцији састава и параметром за интеракције кратког домета између растварача и јона у врло концентрованим растворима. Како се модел Clegg-a и Pitzer-a користи за обраду података за осмотске коефицијенте и коефицијенте активности електролита типа 1:1, Clegg, Pitzer и Brimblecombe [92] су генерализовали наведени модел за обраду термодинамичких података раствора електролита било ког типа.

Укупна допунска Gibbs-ова енергија раствора G^E се може представити у односу на мол раствора као g^E а веза између коефицијента активности у скали молских удела f_i и Gibbs-ове енергије раствора се може представити следећим изразима:

$$RT \ln f_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \left(\sum_i n_i g^E \right)}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (25)$$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln f_i, \quad (26)$$

где је n_i количина врсте i , а x_i молски удео врсте i .

Молски удео растварача x_1 , уз претпоставку да електролит MX потпуно дисосује у води, гласи:

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i}, \quad (27)$$

где је :

n_1 – количина растварача у раствору,

$\sum_i n_i$ - сума количина свих присутних врста у раствору (растварач и јони),

x_M, x_X – молски удео катјона и анјона,

$$x_M = \frac{n_M}{\sum_i n_i} \text{ и } x_X = \frac{n_X}{\sum_i n_i}, \quad (28)$$

при чему је $x_1 = x_M + x_X$, и n_M и n_X количина катјона и анјона, редом.

Slegg, Pitzer и Vrimblecombe су за референтно стање одабрали бесконачно разблажен раствор, те средњи јонски коефицијент активности у скали молских удела $f_i \equiv \gamma_{\pm}$, у бесконачно разблаженом раствору:

$$\gamma_{\pm} \rightarrow 1 \text{ kad } (x_M + x_X) \rightarrow 0, \quad (29)$$

а за растварач, $f_i \equiv f_1$,

$$f_1 \rightarrow 1, \text{ kad } x_1 \rightarrow 1, \quad (30)$$

при чему је:

$$f_1 = \frac{a_1}{x_1} \quad \text{и} \quad \gamma_{x\pm} = \frac{a_x}{(x_M + x_X)} \quad (31)$$

Симбол a је активност назначених јонских врста у раствору.

Конверзија коефицијената активности који су дати у скали молских удела у коефицијенте активности у скали молалности може се представити једначинама:

$$\ln a_1 = \ln(f_1 x_1) = - \left(\frac{M_1}{1000} \right) \phi \nu m, \quad (32)$$

$$\gamma_{x,\pm} = \gamma_{\pm} \left[1 + \left(\frac{M_1}{1000} \right) \nu m \right] \quad (33)$$

где је M_1 моларна маса растварача у $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, а ν број јона који настаје при потпуној дисоцијацији једног молекула електролита MX .

Моларна допунска Gibbs-ова енергија раствора, се може представити као сума различитих доприноса, који потичу од интеракција дугог домета: (Debye-Hückel-ов члан), означен као g^{DH} и доприноса који потиче од интеракција кратког домета g^{KD} , те следи:

$$g^{\text{E}} = g^{\text{DH}} + g^{\text{KD}}. \quad (34)$$

Члан g^{KD} , садржи два параметра (w_{ij} и u_{ij}) за чисте растворе електролита, затим члан који узима у обзир интеракције три врсте за чисте растворе електролита (C_{ijk}), као и кватернарни члан ($D_{i(ijk)}$) за врло високе концентрације, блиске растопу соли, те следи:

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

$$u_{ij} = -u_{ji}, \quad (35)$$

где је g^{KDR}/RT члан који се односи на врсте у референтном стању и за неутралне врсте је једнак нули.

У растворима електролита из услова неутралности раствора следи:

$$\sum_M x_M z_M = \sum_X x_X |z_X|. \quad (36)$$

Примена овог услова (27), доводе до појаве нових параметара, при чему ће бити приказане само коначне једначине.

Еквивалентни удели катјона и анјона E_M и E_X који се могу односити на произвољан број јонских врста а не само на јонске врсте које се јављају у чистом раствору електролита, могу се написати у облику:

$$E_M = \frac{x_M z_M}{\sum_M (x_M z_M)} \quad , \quad E_X = \frac{x_X z_X}{\sum_X (x_X z_X)} \quad (37)$$

као и величина F :

$$F = \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\sum_M x_M z_M + \sum_X x_X z_X \right)} \quad (38)$$

За чист раствор електролита MX који се састоји од катјона M и анјона X ,

$$E_M = E_X = 1, \quad (39)$$

$$F = \frac{1}{\frac{1}{2} (x_M z_M + x_X z_X)} \quad (40)$$

$$v_{M(X)} = \frac{v_M}{v_M + v_X} = \frac{z_M}{z_M + z_X}, \quad (41)$$

$$v_{X(M)} = \frac{v_X}{v_M + v_X} = \frac{z_X}{z_M + z_X} \quad (42)$$

Једначина за g^{KD} , за раствор који садржи само катјо M , анјо X и неутралну врсту n која се односи на растварач је:

$$\frac{g^{KD}}{RT} = \left(\frac{1}{F} \right) x_n E_M E_X \frac{z_M + z_X}{z_M z_X} W_{nMX} + x_n x_M x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{nMX} + 4 x_n^2 x_M x_X V_{nMX} + \frac{g^{KDR}}{RT}, \quad (43)$$

при чему је:

$$\frac{g^{\text{KDR}}}{RT} = \left(\frac{1}{F} \right) \left(\frac{E_M E_X}{z_M z_X} \right) \left(w_{\text{MX}} + \frac{z_X - z_M}{z_M + z_X} u_{\text{MX}} \right) \quad (44)$$

Параметри (35), W_{MX} , U_{MX} и V_{MX} у ознакама имају наведене јонске врсте као и неутралну врсту на чије се интеракције односе.

Члан у изразу за допунску Gibss-ову енергију раствора који узима у обзир утицај сила дугачког домета g^{DH} гласи:

$$\frac{g^{\text{DH}}}{RT} = -4 \left(\frac{A_x}{\rho} \right) I_x \ln \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} + x_M x_X B_{\text{MX}} g(\alpha I_x^{1/2}) + x_M x_X B_{\text{MX}}^1 g(\alpha' I_x^{1/2}), \quad (45)$$

где је функција g дата једначином:

$$g = 2 \frac{1 - (1 + x) \exp(-x)}{x^2}. \quad (46)$$

$$I_x = 0,5 \sum_i x_i z_i^2 \quad (47)$$

где је:

A_x - Debye-Hückel-ов параметар у скали молских удела који износи

2,917 за воду, на $T = 298,15$ К и $p = 101,325$ кПа,

I_x – јонска јачина раствора у скали молских удела,

I_x^0 -јонска јачина раствора у референтном стању (за бесконачно разблажен

раствор има вредност једнаку нули

B_{MX} – параметар специфичан за електролит МХ,

B^1_{MX} - параметар специфичан за електролит МХ, који се најчешће уводи код електролита типа 2:2

α , α' и ρ -параметри који имају исте вредности за велики број електролита.

Применом модела Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а и једначина (26), (35) и (37) на водени раствор електролита МХ, при чему је $n \equiv 1$, добијају се једначине за коефицијенте активности растварача и електролита у скали молских удела.

Једначина Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а за коефицијент активности растварача, (воде) у скали молских удела је:

$$\ln f_1 = 2 \frac{A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(-\alpha' I_x^{1/2}) \quad (48)$$

$$+ x_1^2 [W_{1,MX} + (x_1 - x_1) U_{1,MX}] + 4x_1 x_M x_X (2 - 3x_1) V_{1,MX},$$

при чему параметри који описују интеракције дугог домета су параметри B_{MX} уз прикључену константу α , и B_{MX}^1 уз константу α' . Параметар B_{MX}^1 настоји да опише понашање електролитатипа 2:2 у разблаженим растворима у којима долази до асоцијације јона.

Интеракције кратког домета су узете у обзир преко параметара $W_{1,MX}$, $U_{1,MX}$ и $V_{1,MX}$, при чему се последњи параметар односи на интеракције при врло високим концентрацијама.

Израз Slegg-Pitzer-Brimblecombe-a за средњи јонски коефицијент активности електролита у скали молских удела има облик:

$$\ln \gamma_{x,\pm} = -z_M z_X A_x \left[\left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \frac{1 - \frac{2I_x}{(z_M z_X)}}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right]$$

$$+ 2z_M z_X x_1 B_{MX} \frac{g(\alpha I_x^{1/2})}{(z_M + z_X)^2} - x_M x_X B_{MX} \left[z_M z_X \frac{g(\alpha I_x^{1/2})}{2I_x} + \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \left(1 - \frac{z_M z_X}{2I_x} \right) \right]$$

$$+ 2z_M z_X x_1 B_{MX}^1 \frac{g(\alpha' I_x^{1/2})}{(z_M + z_X)^2} - x_M x_X B_{MX}^1 \left[z_M z_X \frac{g(\alpha' I_x^{1/2})}{2I_x} + \exp(-\alpha' I_x^{1/2}) \left(1 - \frac{z_M z_X}{2I_x} \right) \right]$$

$$+ x_1 (1 - x_1) W_{1,MX} + 2x_1^2 x_1 U_{1,MX} + 4x_1^2 x_1 (2 - 3x_1) \left(\frac{z_M z_X}{(z_M + z_X)^2} \right) V_{1,MX} - W_{1,MX}$$

(49)

2.2. Термодинамички модели за коефицијенте активности у мешаним растворима електролита

2.2.1. Pitzer-Kim-ов модел

Pitzer-ов и Kim-ов модел [93] се користи за предвиђање и прорачун термодинамичких особина у мешаним растворима електролита. Према овом моделу [93] јони се посматрају као компоненте раствора.

Параметри λ и μ , из израза за допунску Gibbs-ов енергије (6) су одређени особинама чистих раствора електролита. Особине мешаних раствора су одређене, поред ових збирова и додатним разликама које потичу од интеракција различитих комбинација јона.

Релација за осмотски коефицијент за мешани раствор два електролита са заједничким катјоном, М, при чему су анјони означени са X и Y, када се узме у обзир зависност трећег виријалног члана од јонске јачине раствора, може се написати у облику:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \left(\frac{m_M}{m^0} + \frac{m_X}{m^0} + \frac{m_Y}{m^0} \right)^{-1} \left[2 \left(\frac{I}{m^0} \right) f^\phi + \left[2 \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \right] \left(B_{MX}^\phi + ZC_{MX}^{T,\phi} \right) \right. \\ & \left. + \left[2 \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \right] \left(B_{MY}^\phi + ZC_{MY}^{T,\phi} \right) + \left[2 \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \right] \left[\Phi_{XY}^\phi + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \psi_{MXY} \right] \right] \end{aligned} \quad (50)$$

где је:

$$f^\phi = -A^\phi \frac{\left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{1 + b \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}} \quad (51)$$

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp \left[-\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] + \beta^{(2)} \exp \left[-\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] \quad (52)$$

$$C^{T,\phi} = C^{(0)} + C^{(1)} \exp \left[-\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right] \quad (53)$$

$$\Phi_{XY}^{\phi} = \theta_{XY} + \theta_{XY}^E(I) + \theta_{XY}^{E'}(I) \quad (54)$$

односно:

m_M , m_X , и m_Y — молалност јона назначених у индексу,
 B^{ϕ} и C^{ϕ} — параметри чистих раствора електролита који чине мешани раствор,
 θ и ψ — параметри мешања, који представљају интеракције између назначених јона у индексу,
 $\theta_{XY}^E(I)$ и $\theta_{XY}^{E'}(I)$ — чланови који представљају зависност параметара θ од јонске јачине.

Величина Z се дефинише на следећи начин:

$$\sum_i \left(\frac{m_i}{m^0} \right) z_i = \left(\frac{m_M}{m^0} \right) z_M = \left(\frac{m_X}{m^0} \right) |z_X| + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) |z_Y|. \quad (55)$$

Примена модела Pitzer-Kim-а на коефицијент активности јона М и Х даје:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(2B_{MX} + ZC_{MX}^T \right) + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \left(2B_{MY} + ZC_{MY}^T \right) \\ & + \left(\frac{m_X}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \psi_{MXY} + z_M \left[\left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) C_{MX}^T + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) C_{MY}^T \right] \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(2B_{MX} + ZC_{MX}^T \right) + \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) \left[2\Phi_{XY} + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \psi_{MXY} \right] \\ & + |z_X| \left[\left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_X}{m^0} \right) C_{MX}^T + \left(\frac{m_M}{m^0} \right) \left(\frac{m_Y}{m^0} \right) C_{MY}^T \right] \end{aligned} \quad (57)$$

где је:

$$\begin{aligned}
F = -A^\phi & \left\{ \frac{\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}}{\left[1+b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right]} + \left(\frac{2}{1.2}\right) \ln \left[1+b\left(\frac{I}{m^0}\right)^{1/2}\right] \right\} \\
& + \left(\frac{m_M}{m^0}\right) \left(\frac{m_X}{m^0}\right) (B'_{MX} + 0,5ZC_{MX}^{T'}) + \left(\frac{m_M}{m^0}\right) \left(\frac{m_Y}{m^0}\right) (B'_{MY} + 0,5ZC_{MY}^{T'}) \\
& + \left(\frac{m_X}{m^0}\right) \left(\frac{m_Y}{m^0}\right) \Phi'_{XY}
\end{aligned} \tag{58}$$

Други виријални члан дефинисан је као:

$$B = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} g \left(\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) + \beta^{(2)} g \left(\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \tag{59}$$

$$B' = \frac{\beta^{(1)}}{\left(\frac{I}{m^0}\right)} g' \left(\alpha_1 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) + \frac{\beta^{(2)}}{\left(\frac{I}{m^0}\right)} g' \left(\alpha_2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \tag{60}$$

а трећи виријални члан као:

$$C^T = C^{(0)} + 4C^{(1)} g \left(\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \tag{61}$$

$$C^{T'} = \frac{4C^{(1)}}{\left(\frac{I}{m^0}\right)} h' \left(\omega \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2} \right) \tag{62}$$

док су функције g и h као и изводи функција g' и h' дате као:

$$g(x) = \frac{2}{x^2} [1 - (1+x)\exp(-x)] \tag{63}$$

$$g'(x) = \exp(-x) - g(x) \tag{64}$$

$$h(x) = \frac{1}{x^4} \{6 - [6 + x(6 + 3x + x^2)]\exp(-x)\} \tag{65}$$

$$h'(x) = \frac{1}{2} \exp(-x) - 2h(x) \tag{66}$$

2.2.2. Scatchard-ов модел

Према Scatchard-овом моделу [94, 95] који се користи за предвиђање и прорачун термодинамичких особина у мешаним растворима електролита, електролити се посматрају као неутралне компоненте у раствору. Израз за допунск Gibbs-овау енергију раствора се дефинише као сума доприноса чистих раствора који чине мешани раствор као и доприноса ефеката мешања ова два раствора, као релативно једноставних функција јонске јачине мешаног раствора и састава.

Према Scatchard-овом моделу састав мешаног раствора се може изразити преко укупне јонске јачине раствора и удела јонске јачине сваког од електролита у укупној јонској јачини. Ако се удео јонске јачине електролита у укупној јонској јачини, I_J , дефинише преко количине електролита J , n_J^* , у мешаном раствору, онда се може написати:

$$\frac{n_J^*}{n_1 M_1} = I_J \quad (67)$$

$$y_J = \frac{n_J^*}{\sum_I n_i^*} = \frac{I_J}{I} \quad (68)$$

где је $\sum_I n_i^*$ сума количина свих електролита који чине мешани раствор а I укупна јонска јачина мешаног раствора.

Допунска Gibbs-ова енергија мешаног раствора, према Scatchard-овом моделу је:

$$\frac{\Delta G^E}{RT \sum_I n_i^*} = \sum_J A_J y_J + \sum_J \sum_{K>J} y_J y_K \sum_{t \geq 0} B_{JK}^{(t)} (y_J - y_K)^t + \sum_{JKL} \Gamma_{JKL} y_J y_K y_L + \dots \quad (69)$$

$$B_{JK}^{(t)} = (-1)^t B_{KJ}^{(t)} \quad (70)$$

Параметри A_J , B_{JK} , Γ_{JKL} , ... су функција јонске јачине раствора, температуре, притиска, природе растварача као и особина електролита назначених у индексу, али су независни од састава раствора. Параметар A_J потиче од доприноса чистих раствора електролита као компоненти мешаног, док су B_{JK} , Γ_{JKL} , ... други, трећи, виријални коефицијенти, који потичу од доприноса мешања електролита.

Изрази за осмотски коефицијент (39) односно коефицијент активности електролита (40) се могу добити диференцирањем израза (37). Уколико се релација за допунску Gibbs-ову енергију примени на раствор са два електролита А и В, који чине мешани раствор, следи:

$$(\phi-1)\left[(v_A + v_B)/(I/m^0)\right] = \alpha_A y_A + \alpha_B y_B + y_A y_B \left[\beta_{AB}^{(0)} + \beta_{AB}^{(1)}(y_A - y_B) + \beta_{AB}^{(2)}(y_A - y_B)^2 \right] \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \frac{v_A m_A}{\frac{I_A}{m^0}} \ln \gamma_{A\pm} = & A_A + \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) y_B + (\beta_{AB}^{(0)} + \beta_{AB}^{(1)} + \beta_{AB}^{(2)}) y_B \\ & + \left[(B_{AB}^{(0)} - \beta_{AB}^{(0)}) + 3(B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) + 5(B_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)}) \right] y_B^2 \\ & + \left[-2(B_{AB}^{(1)} - \beta_{AB}^{(1)}) - 8(B_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)}) \right] y_B^3 + \left[4(B_{AB}^{(2)} - \beta_{AB}^{(2)}) \right] y_B^4. \end{aligned} \quad (72)$$

Параметри α и β_{JK} се дефинишу на следећи начин:

$$\alpha_J = \frac{\partial A_J}{\partial \ln \left(\frac{I}{m^0} \right)} \quad (73)$$

J, K \equiv A, B

$$\beta_{JK} = \frac{\partial B_{JK}^{(i)}}{\partial \ln \left(\frac{I}{m^0} \right)} \quad (74)$$

Претходне једначине се могу применити у целом опсегу састава, те за раствор који садржи само један електролит важи:

$$\alpha_J = \frac{v_J m_J^*}{I_J^*} (\phi^* - 1), \quad J \equiv A, B \quad (75)$$

$$A_J + \alpha_J = \frac{v_J m_J^*}{I_J^*} \ln \gamma_{J\pm}^*, \quad (76)$$

где је:

m_J^* – молалност раствора електролита J, јонске јачине I_J^* једнаке укупној јонској јачини мешаног раствора,

ϕ_J^* – осмотски коефицијент чистог раствора електролита J при јонској јачини мешаног раствора,
 $\gamma_{J\pm}^*$ – коефицијент активности електролита J у раствору чија је јонска јачина једнака јонској јачини мешаног раствора.

Уколико се параметар B_{JK} развије у полином од јонске јачине са највишим степеном 3:

$$B_{AB}^{(0)} = \sum_{t+1}^3 b_{AB}^{(t,t+1)} I^{t+1}, \quad (77)$$

и у једначине (39) и (40) уведу релације (43), (44) и (45), при чему се може дефинисати следећа величина тзв. осмолалност или осмолални удео, x , као:

$$x_A = \frac{\nu_A m_A}{\nu_A m_A + \nu_B m_B}, \quad (78)$$

$$x_B = 1 - x_A, \quad (79)$$

тадасе за осмотски коефицијент мешаног раствора два електролита може написати:

$$\begin{aligned} \phi = & x_A \phi_A^* + x_B \phi_B^* \\ & + \frac{y_A y_B}{q} \left[b_{AB}^{(0,1)} \left(\frac{I}{m^0} \right) + b_{AB}^{(0,2)} \left(\frac{I}{m^0} \right)^2 + b_{AB}^{(0,3)} \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 \right. \\ & \left. + b_{AB}^{(1,2)} (y_A - y_B) \left(\frac{I}{m^0} \right)^2 + b_{AB}^{(1,3)} (y_A - y_B) \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 + b_{AB}^{(2,3)} (y_A - y_B)^2 \left(\frac{I}{m^0} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (80)$$

При чему q зависи од односа валентности електролита који чине мешани раствор.

Релација за коефицијентактивности електролита A, према Scatchard-овом моделу је:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{A\pm} = \ln \gamma_{A\pm}^* + & \left[\frac{\left(\frac{I_A}{m^0} \right)}{\nu_A \left(\frac{m_A}{m^0} \right)} \right] \left[\left(\nu_B \frac{\left(\frac{m_B^*}{m^0} \right)}{\left(\frac{I_A}{m^0} \right)} (\phi_B^* - 1) - \nu_A \frac{\left(\frac{m_A}{m^0} \right)}{\left(\frac{I_A}{m^0} \right)} (\phi_A^* - 1) \right) y_B \right. \\
& + \left[b_{AB}^{(0,1)} \left(\frac{I_A}{m^0} \right) + (b_{AB}^{(0,2)} + b_{AB}^{(1,2)}) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^2 + (b_{AB}^{(0,3)} + b_{AB}^{(1,3)} + b_{AB}^{(2,3)}) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B \\
& - \left[\left(\frac{1}{2} b_{AB}^{(0,2)} + \frac{3}{2} b_{AB}^{(1,2)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^2 + \left(\frac{2}{3} b_{AB}^{(0,3)} + 2b_{AB}^{(1,3)} + \frac{10}{3} b_{AB}^{(2,3)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B^2 \\
& \left. + \left[\left(\frac{2}{3} b_{AB}^{(1,3)} + \frac{8}{3} b_{AB}^{(2,3)} \right) \left(\frac{I_A}{m^0} \right)^3 \right] y_B^3 \right]
\end{aligned} \tag{81}$$

2.2.3. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел

Модел Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а се користи за описивање термодинамичких особина у мешаним растворима електролита, а заснива се на изразу за допунску Gibbs-ову енергију раствора дату релацијом (83).

$$g^E = g^{DH} + g^{KD} \tag{83}$$

За референтно стање и код разматрања мешаних водених раствора, је одабран бесконачно разблажен раствор, те стога коефицијент активности јонских врста i у скали молских удела,

у бесконачно разблаженом раствору,

$$\gamma_{x,i} \rightarrow 1 \text{ кад } x_i \rightarrow 1, \tag{84}$$

а за растварач,

$$f_1 \rightarrow 1, \text{ кад } x_1 \rightarrow 1, \tag{85}$$

при чему је:

$$f_{1=\frac{a_1}{x_1}} \quad y_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i} \tag{86}$$

где a представља активност.

Веза између коефицијента активности растварача у мешаном раствору у скали молских удела и осмотског коефицијента у скали молалности, ϕ , дата је следећом релацијом:

$$\ln a_1 = \ln(f_1 x_1) = -\left(\frac{M_1}{1000}\right) \phi \sum_i m_i, \quad (87)$$

где је m_i молалност присутних јонских врста у раствору.

Модел Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а дефинише изразе за прорачун средњих јонских коефицијената активности јонских врста у раствору у скали молских удела, $\gamma_{x,i}$, те се до коефицијената активности јонских врста у скали молалности, γ_i , може доћи коришћењем следеће једначине:

$$\gamma_{x,i} = \gamma_i \left[1 + \left(\frac{M_1}{1000}\right) \sum_i m_i \right], \text{ где је } i \equiv i_+; i \equiv i_- \quad (88)$$

при чему важи да је:

$$\gamma_{\pm}^{v_{\pm}} = \gamma_{i,+}^{v_{i,+}} \gamma_{i,-}^{v_{i,-}}, \quad (89)$$

где је γ_{\pm} средњи јонски коефицијент активности електролита у скали молалности, а $v_{i,+}$ и $v_{i,-}$ представљају број катјона и анјона редом, који се формирају потпуном дисоцијацијом једног молекула електролита при чему је $v_i = v_{i,+} + v_{i,-}$.

Примена услова неутралности (28) у једначину (26), уз дефинисање величина из релација (27), (29), (30), (33) и (34) за сложен систем, који садржи произвољан број катјона $M \equiv M, M', M'', \dots$, анјона $X \equiv X, X', X'', \dots$, и неутралних врста, $n \equiv n, n', n'', \dots$ даје уопштен израз за g^{KD} , односно допринос Gibbs-овој енергији раствора који потиче од интеракција кратког домета:

$$\begin{aligned}
\frac{g^{\text{KD}}}{RT} = & 2 \sum_X E_X \sum_{M \rightarrow M'} X_M X_{M'} W_{\text{MMX}} + 2 \sum_M E_M \sum_{X \rightarrow X'} X_X X_{X'} W_{\text{XXM}} \\
& + 2 \sum_X E_X \sum_{M \rightarrow M'} X_M X_{M'} \left(\frac{X_M}{V_{M(X)}} - \frac{X_{M'}}{V_{M'(X)}} \right) U_{\text{MMX}} + 2 \sum_M E_M \sum_{X \rightarrow X'} X_X X_{X'} \left(\frac{X_X}{V_{X(M)}} - \frac{X_{X'}}{V_{X'(M)}} \right) U_{\text{XXM}} \\
& + \left(\frac{1}{F} \right) \sum_n X_n \sum_M \sum_X E_M E_X \frac{Z_M + Z_X}{Z_M Z_X} W_{\text{nMX}} + \sum_n X_n \sum_M \sum_X X_M X_X \frac{(Z_M + Z_X)^2}{Z_M Z_X} U_{\text{nMX}} + 4 \sum_n X_n^2 \sum_M \sum_X X_M X_X V_{\text{nMX}} \\
& + 4 \sum_n X_n \sum_X E_X \sum_{M \rightarrow M'} X_M X_{M'} Q_{\text{nMMX}} + 4 \sum_n X_n \sum_X E_M \sum_{X \rightarrow X'} X_X X_{X'} Q_{\text{nXXM}} \\
& + \left(\frac{1}{F} \right) \sum_{n \rightarrow n'} \sum_M \sum_X E_M E_X \frac{Z_M + Z_X}{Z_M Z_X} Y_{\text{nnMX}} + \sum_X E_X \sum_{M \rightarrow M'} \sum_{M' \rightarrow M''} X_M X_{M'} X_{M''} X_{\text{MMM}'} \\
& + \sum_M E_M \sum_{X \rightarrow X'} \sum_{X''} X_X X_{X'} X_{X''} X_{\text{XX}'} + F \sum_{M < M'} \sum_{X < X'} X_M X_{M'} X_X X_{X'} Z_{\text{MMXX}} \\
& + \sum_{n < n'} \sum_n X_n X_{n'} \left[w_{\text{nn}'} + u_{\text{nn}'} (x_n - x_{n'}) \right] + \sum_n \sum_{n'} \sum_{n''} X_n X_{n'} X_{n''} C_{\text{nnn}''} + \frac{g^{\text{KDR}}}{RT},
\end{aligned} \tag{90}$$

где g^{KDR}/RT такође, као и код чистог раствора, представља део доприноса Gibbs-овој енергији који се односи на присутне јонске врсте у референтном стању, и једнак је нули за неутралне врсте:

$$\frac{g^{\text{KDR}}}{RT} = \frac{1}{F} \sum_M \sum_X \left(\frac{E_M E_X}{Z_M Z_X} \right) \left[w_{\text{MX}} + \left(\frac{Z_X - Z_M}{Z_M + Z_X} \right) u_{\text{MX}} \right]. \tag{91}$$

У једначини (85), W_{nMX} , U_{nMX} и V_{nM} представљају параметре чистих раствора електролита; W_{MMX} , W_{XXM} , U_{MMX} , U_{XXM} , Q_{nMMX} , Q_{nXXM} и Z_{MMXX} представљају параметре мешања који се могу одредити на основу експерименталних података мешаних раствора два електролита док $X_{\text{MMM}'} X_{\text{XX}'} M$, Y_{nnMX} и $C_{\text{nnn}''}$ представљају параметре за интеракције које се јављају у систему са више растварача.

Члан у изразу (26) за допунску Gibbs-ову енергију раствора који узима у обзир утицај сила дугачког домета, g^{DH} , се за случај сложенијих система гласи:

$$g^{\text{DH}} = g^{\text{DHM}} + g^{\text{DHE}}, \tag{92}$$

при чему је први члан претходног израза:

$$\frac{g^{\text{DHM}}}{RT} = -4 \left(\frac{A_x}{\rho} \right) I_x \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} \right) + \sum_M \sum_X x_M x_X B_{MX} g(\alpha I_x^{1/2}) + \sum_M \sum_X x_M x_X B_{MX}^1 g(\alpha' I_x^{1/2}) \quad (93)$$

а други члан, g^{DHE} , је уведен поузору на модел Pitzer-а који је у релацији за допунску Gibbs-ову енергију раствора увео електростатичке чланове вишег реда, који потичу од несиметричног мешања јона истог знака. Овај члан, g^{DHE} , је функција природе растварача, јонске јачине раствора и укупног наелектрисања, те следи:

$$\frac{g^{\text{DHE}}}{RT} = 2 \sum_M \sum_{M'} x_M x_{M'} \mathcal{G}_{MM'} + 2 \sum_X \sum_{X'} x_X x_{X'} \mathcal{G}_{XX'} \quad (94)$$

где се параметри $\mathcal{G}_{MM'}$ и $\mathcal{G}_{XX'}$, могу написати у облику:

$$\mathcal{G}_{MM'} = \frac{z_M z_{M'}}{4I_x} [J(x_{MM'}) - 0,5J(x_{MM}) - 0,5J(x_{M'M})], \quad (95)$$

$$\mathcal{G}_{XX'} = \frac{z_X z_{X'}}{4I_x} [J(x_{XX'}) - 0,5J(x_{XX}) - 0,5J(x_{X'X})] \quad (96)$$

а x представља релацију:

$$x_{MM'} = 6z_M z_{M'} A_x I_x^{1/2}, \quad (97)$$

$$x_{XX'} = 6z_X z_{X'} A_x I_x^{1/2}. \quad (98)$$

Функција J представља интеграл који се може апроксимирати једначином:

$$J(x_{MM'}) = \left[\frac{x_{MM'}}{4 + C_1 x_{MM'}^{C_2} \exp(C_3 x_{MM'}^{C_4})} \right] \quad (99)$$

$$J(x_{XX'}) = \left[\frac{x_{XX'}}{4 + C_1 x_{XX'}^{C_2} \exp(C_3 x_{XX'}^{C_4})} \right] \quad (100)$$

где константе имају следеће вредности:

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

Ако се модел Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a примени на мешани раствор два електролита, где су присутне три јонске врсте: $M \equiv M$; $X \equiv X$; $X' \equiv Y$, као и растварач $n \equiv 1$, може се добити израз за коефицијент активности растварача у скали молских удела:

$$\begin{aligned} \ln f_1 = & 2 \frac{A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} - x_M x_X B_{MX} \exp(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX}^1 \exp(\alpha'_{MX} I_x^{1/2}) \\ & - x_M x_Y B_{MY} \exp(\alpha_{MY} I_x^{1/2}) - x_M x_Y B_{MY}^1 \exp(\alpha'_{MY} I_x^{1/2}) - 2x_X x_Y (\mathcal{G}_{XY} + I_x \mathcal{G}'_{XY}) \\ & + (1 - x_1) \frac{1}{F} \left[E_X \frac{z_M + z_X}{z_M z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_M z_Y} W_{1,MY} \right] \\ & + (1 - 2x_1) x_M \left[x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} + x_Y \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \\ & + 4x_1 (2 - 3x_1) x_M (x_X V_{1,MX} + x_Y V_{1,MY}) - 2x_X x_Y W_{MXY} \\ & - 4x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} + 4(1 - 2x_1) x_X x_Y Q_{1,MXY}. \end{aligned} \quad (101)$$

Параметри B , B^1 , W , U и V су специфични за чисте раствора електролита су дефинисани у претходно, док W_{MXY} , U_{MXY} и $Q_{1,MXY}$ представљају параметре мешања.

Модел Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a за коефицијент активности јонске врсте M, у скали молских удела:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{x,M} = & -z_M^2 A_x \left\{ \left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \left[1 + \rho I_x^{1/2} \frac{1 - \left(2 \frac{I_x}{z_M^2} \right)}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \right\} + x_X B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) + x_Y B_{MY} g(\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \\
& - x_M x_X B_{MX} \left\{ z_M^2 g \frac{\alpha_{MX} I_x^{1/2}}{2I_x} + \left[\frac{1 - z_M^2}{2I_x} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] \right\} - x_M x_Y B_{MY} \left\{ z_M^2 g \frac{\alpha_{MY} I_x^{1/2}}{2I_x} + \left[\frac{1 - z_M^2}{2I_x} \exp(-\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \right] \right\} \\
& - 2x_X x_Y g_{XY} \\
& + x_1 E_X \left[\frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \left(\frac{1}{2} z_M + \frac{1}{F} \right) \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} \right] + x_1 E_Y \left[\frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} - \left(\frac{1}{2} z_M + \frac{1}{F} \right) \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right] \\
& + x_1 x_X \left[\frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} - 2x_M \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} \right] + x_1 x_Y \left[\frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} - 2x_M \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \\
& - 2x_X x_Y W_{MXY} - 4x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} - 8x_1 x_X x_Y Q_{1MXY} - \frac{1}{2} \left[E_X \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right]
\end{aligned} \tag{102}$$

а за коефицијент јонске врсте X, следећи израз:

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{x,x} = & -z_x^2 A_x \left[\left(\frac{2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} \frac{1 - \left(2 \frac{I_x}{z_x^2} \right)}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right] + x_M B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \\
& - x_M x_X B_{MX} \left[z_x^2 g \frac{g(\alpha_{MX} I_x^{1/2})}{2I_x} + \left(\frac{1 - z_x^2}{2I_x} \right) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] \\
& - x_M x_Y B_{MY} \left[z_x^2 g \frac{g(\alpha_{MY} I_x^{1/2})}{2I_x} + \left(\frac{1 - z_x^2}{2I_x} \right) \exp(-\alpha_{MY} I_x^{1/2}) \right] \\
& - 2x_X x_Y \left[g_{XY} + g'_{XY} \left(I_x - \frac{z_x^2}{2} \right) \right] \\
& + x_1 \left[\frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \left(\frac{1}{2} z_X + \frac{1}{F} \right) - \left(E_X \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} + E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right) \right] \\
& + x_1 x_M \left\{ \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} - 2 \left[x_X \frac{(z_M + z_X)^2}{z_M z_X} U_{1,MX} + x_Y \frac{(z_M + z_Y)^2}{z_M z_Y} U_{1,MY} \right] \right\} \\
& + 2(x_X W_{MXY} - x_X x_Y W_{MXY}) + 2 \left[x_Y \left(\frac{2x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} - 2x_X x_Y \left(\frac{x_X}{v_{X(M)}} - \frac{x_Y}{v_{Y(M)}} \right) U_{MXY} \right] \\
& + 4x_1 (x_Y Q_{1MXY} - 2x_X x_Y Q_{1MXY}) \\
& - \left[\left(1 - \frac{1}{2} E_X \right) \frac{z_M + z_X}{z_X} W_{1,MX} - \frac{1}{2} z_X E_Y \frac{z_M + z_Y}{z_Y} W_{1,MY} \right]
\end{aligned} \tag{103}$$

при чему се до средњег јонског коефицијента активности електролита у скали молалности долази применом релација (83) и (84).

3. Експериментални део

3.1. Изопиестичка метода

Изопиестичка метода се користи за одређивање вредности осмотских коефицијената у растворима електролита. Исопиестичком методом могуће је изводити неколико мерења истовремено тако да однос удела растворака у сваком раствору остане непромењен током експеримента. Физички изоловани узорци водених раствора електролита, познате почетне масе и познатих почетних концентрација се изотермски уравнотежавају преко парне фазе. Уравнотежавањем испитиваних раствора са референтним раствором чија је активност

позната у функцији молалности, могу се одредити осмотски коефицијенти испитиваних раствора. Када се достигне равнотежа активност растварача у свим растворима је иста. У референтном раствору R, активност у функцији састава је позната на константној температури, па је одатле могуће одредити осмотски коефицијент испитиваног раствора и применити релацију за изопиестичку равнотежу:

$$v_R m_R \phi_R = v_{MX} m_{MX} \phi \quad (104)$$

где је:

v_R – број јона на који потпуно дисосује један молекул електролита у референтном раствору,

m_R – молалност референтног раствора,

ϕ_R – осмотски коефицијент референтног раствора,

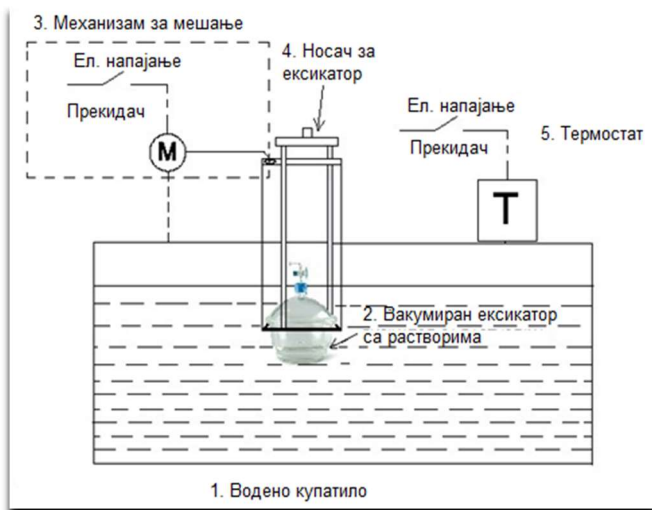
v_{MX} – број јона на који потпуно дисосује један молекул електролита MX у испитиваном раствору,

m_{MX} – молалност испитиваног раствора,

ϕ – осмотски коефицијент испитиваног раствора.

Апаратура за изопиестичка мерења (слика 17.) садржи водено купатило (1), ексикатор са бакарним блоком и позлаћеним посудама од сребра (2), механизам за мешање (3), регулатор температуре JULABO SE-Z (5) и носач за ексикатор (4). На слици 1. је приказана шема апаратуре.

У стакленом ексикатору налази се позлаћен бакарни са 12 посуда које су направљене од 99.99 mas.% сребра и које су позлаћене. Ексикатор се након уноса посуда са растворима вакуумира на подпритисак $p = 24 \text{ mmHg}$ који одговара напону паре воде на температури 298,15 K, што има за циљ брже успостављање равнотеже. Током уравниотежавања, неопходно је да посуде буду отворене да би водена пара могла да прелази из једног раствора у други, док је током мерења неопходно да посуде буду затворене. Ексикатор са испитиваним растворима се не спаја директно са вакуум пумпом, већ се вакуумира преко додатног ексикатора, који је повезан са ексикатором у коме се налазе раствори, да би спречили испрскавање раствора. Уравниотежавање раствора на одређеној температури изводи се потапањем ексикатора у водено купатило запремине 60 литара са термостатом. Термостатирање се изводи температуре JULABO SE-Z-овим урањајућим термостатом. Капацитет пумпе термостата је $25 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.



Слика 17. Апаратура за изопиестичка мерења [96]:

1. Водено купатило
2. Ексикатор са позлаћеним посудама
3. Механизам за мешање
4. Носач за ексикатор
5. Термостат JULABO SE-Z

Температура се одржава константном у границама ± 0.01 К помоћу регулатора температуре. Мешање раствора се изводи на тај начин што се потопљен ексикатор поставља на механизам помоћу кога се ексикатор ротира за угао од 15° на сваких 5 секунди. Након завршеног уравнотежавања ексикатор се вади, брише и посуде затварају. Након затварања посуда у ексикатор се пушта ваздух. Посуде се мере и експеримент наставља додавањем

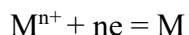
1-2 капи бидестиловане воде, чиме се постиже разблаживање раствора. Након тога ексикатор се опет вакуумира и враћа у систем на поновно уравнотежавање [96].

У овом раду изопиестичко мерење је изведено на температури $T = 298,15$ К. Период уравнотежавања је трајао од 4 до 21 дан у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), затим од 7 до 30 дана за експерименте у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), и од 4 до 27 дана у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) што је више него довољно за постизање термичке и изопиестичке равнотеже.

3.2. Метода мерења електромоторне силе

Коефицијент активности у разблаженим растворима електролита може се одредити применом методе мерења електромоторне силе. Метода мерења електромоторне силе се заснива на мерењу разлике потенцијала индикаторске и референтне електроде које су уроњене у раствор електролита чији се коефицијент активности мери. Услед размене наелектрисања јона из раствора са електродом, долази до превођења активности јона у електрични потенцијал. Везу између активности електролита, односно коефицијента активности електролита и електродног потенцијала даје Нернстова једначина.

Електрода од метала M уроњена у раствор своје соли M^{n+} има тежњу да размени електроне са раствором и успостави равнотежни потенцијал што се може представити реакцијом:



Нернстова једначина за наведену електрохемијску реакцију гласи:

$$E_{M^{n+}|M} = E^0 + k \ln a_{M^{n+}} \quad (105)$$

при чему је:

$E_{M^{n+}|M}$ - електродни потенцијал ћелије,

E^0 - стандардни електродни потенцијал,

k се израчунава као $k=RT/F= 25.69$, где је R , гасна константа, T , температура и F , Фарадејева константа,

a - активност електролита

m - молалност електролита,

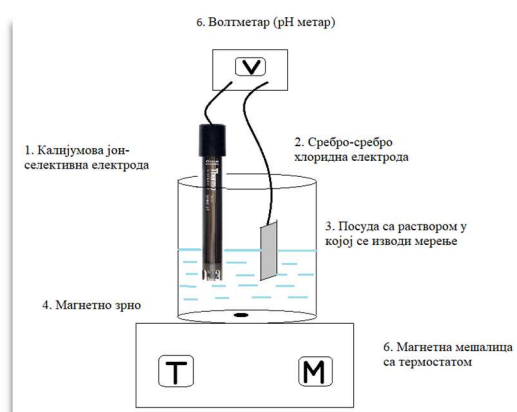
γ_{\pm} - средњи јонски коефицијент активности.

Претходно описана електрода представља электроду прве врсте која је конструкцијски најједноставнија али има јако ограничено поље примене. Најчешћи тип електроде која се користи као референтна електрода у електрохемијским мерењима је електрода друге врсте. У овом раду као референтна електрода је коришћена сребро-среброхлоридна електрода ($\text{Ag} | \text{AgCl}$). Како је у оквиру овог истраживања одређиван коефицијент активности KCl , као индикаторска електрода коришћена је калијумова-јонселективна електрода (K-ISE) ORION модел 93-13 са течном мембраном која садржи органску смолу за размену јона и представља јоноизмењивач јона калијума.

Мерење електромоторне силе може се изводити у ћелији са преносом која се састоји од две исте електроде урођене у растворе различитих концентрација електролита, као и у ћелији без преноса која се најчешће користи за одређивање коефицијента активности у мешаним рстворима електролита.

Галванска ћелија са преносом остварује потенцијал на рачун непосредног преноса наелектрисања, док галванска ћелија без преноса остварује потенцијал на рачун промене концентрације електролита али без непосредног контакта.

Апаратура за електрохемијска мерења (слика 18.) садржи: јон-селективну электроду (1), референтну электроду (2), посуду са раствором у којој се изводи мерење (3), магнетно зрно (4), pH метар Consort C830 (5), магнетну мешалицу (6).

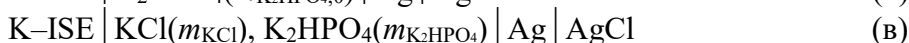


Слика 18. Апаратура за електрохемијска мерења:

1. Калијум-јонселективна електрода ORION модел 93-13
2. Сребро-среброхлоридна електрода
3. посуду са раствором у којој се изводи мерење
4. магнетно зрно
5. магнетна мешалица са термостатом
6. волтметар (pH метар) Consort C830

Одређивање коефицијента активности електролита мерењем електромоторне силе изведено је применом галванске ћелије без преноса која се састоји од раствора чистог или мешаног електролита у који су уроњене калијум-јон селективна електрода (K-ISE), тип Орион, модел 93-13 (Thermo Fisher Scientific) и сребро-среброхлоридна електрода (Ag | AgCl), прављена по поступку који су предложили Ives i Janz [97]. Како је потенцијал референтне електроде константан, промена електромоторне силе ћелије потиче једино од промене потенцијала јон-селективне електроде.

Електрохемијска мерења су изведена у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, у ћелијама типа:



где је:

- $m_{\text{KCl},0}$ молалност електролита KCl у чистом раствору,
- $m_{\text{K}_2\text{HPO}_4,0}$ молалност електролита K_2HPO_4 у чистом раствору,
- m_{KCl} молалност електролита KCl у мешаном раствору и
- $m_{\text{K}_2\text{HPO}_4}$ молалност електролита K_2HPO_4 у мешаном раствору.

Електрохемијска мерења су изведена у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, у ћелијама типа:



где је:

- $m_{\text{KCl},0}$ молалност електролита KCl у чистом раствору,
- $m_{\text{KH}_2\text{PO}_4,0}$ молалност електролита KH_2PO_4 у чистом раствору,
- m_{KCl} молалност електролита KCl у мешаном раствору и
- $m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$ молалност електролита KH_2PO_4 у мешаном раствору.

У циљу калибрације пара електрода и одређивања стандардног електродног потенцијала најпре су изведена мерења у ћелији типа (а). Затим је изведена серија мерења у мешаном раствору електролита, у ћелији типа (в). Коефицијент селективности сребро-среброхлоридне електроде за фосфатне јоне је одређен у ћелији типа (б). Експериментални резултати су приказани у табели 2.

Трокомпонентни, мешани раствори са различитим уделом јонске јачине електролита у јонској јачини мешаног раствора прављени су мешањем основних раствора у одређеном односу. Период уравнотежавања како у чистом, тако и у мешаном раствору електролита до постизања стабилне вредности електромоторне силе, са одступањем $\pm 0,1 \text{ mV}$, је трајао од 30 min до 1 h. Након успостављања равнотеже мерење се наставља додатком нове количине бидестиловане, дејонизоване воде у испитивани раствор чиме се дати раствор разблажује.

Ћелија је током мерења смештена у термостатски уређај са магнетним мешањем, док су мерења изведена на температури $T = 298,15$ К. За мерење електромоторне силе је коришћен рН метар са тачношћу $\pm 0,1$ mV.

3.3. Одређивање молалности основних раствора

3.3.1. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Основни раствори су припремљени од анхидрованих соли $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ и $\text{KCl}(\text{cr})$ и дејонизоване, бидестиловане воде. Порекло и чистоћа хемикалија, као и одговарајуће молалности основних раствора приказани су у табели 2.

Табела 2. Преглед коришћених чистоћа, молалности основних раствора^а и порекло соли коришћених за припрему основних раствора за изопиестичка мерења.

Хемикалија	Произвођач	Чистоћа (масени удео) ^б	Молалности основних раствора ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$	Merck Suprapure	0,9999	$1,3972 \pm 0,0029$
$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$	Merck Suprapure	0,99995	$1,7205 \pm 0,0059$
$\text{KCl}(\text{cr})$	Merck Suprapure	0,9999	$1,2132 \pm 0,0002$

^аПретпостављене моларне масе су: $119,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за NaH_2PO_4 ; $136,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за KH_2PO_4 и $74,5513 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за KCl . Приказана одступања за молалности ових раствора су несигурности мерења и гравиметријске методе одређивања молалности раствора.

^бПриказане чистоће на бази садржаја јона метала.

Молалност основних раствора $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ је одређена гравиметријским поступком методом по Воју [98].

Молалност основног раствора калијум–хлорида $\text{KCl}(\text{aq})$ одређена је сушењем три аликвота раствора на температури од $T = 573,15$ до $T = 673,15$ К, до константне масе.

Период уравнотежавања је трајао од 4 дана до 21 дан за експерименте са референтним раствором KCl (aq), као и са испитиваним растворима, што је више него довољно за постизање термичке и изопиестичке равнотеже [99].

3.3.2. Молалност основних раствора у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Основни раствори су припремљени од анхидрованих соли $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$, $\text{KCl}(\text{cr})$ и дејонизоване, бидестиловане воде. Порекло и чистоћа хемикалија, као и одговарајуће молалности основних раствора приказани су у табели 3.

Табела 3. Преглед коришћених чистоћа, молалности основних раствора^а и порекло соли коришћених за припрему основних раствора за изопиестичка мерења.

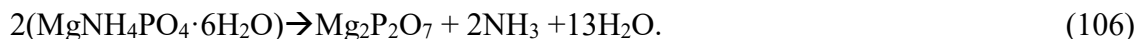
Хемикалија	Произвођач	Чистоћа (масени удео) ^а	Молалности основних раствора ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$	Merck Darmstadt, Germany	0,99999	$1,0246 \pm 0,0077$
$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$	Merck Darmstadt, Germany	0,99999	$1,7205 \pm 0,0049$
$\text{KCl}(\text{cr})$	Merck Darmstadt, Germany	0,99999	$1,2225 \pm 0,0017$

^аПретпостављене моларне масе су: $174,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$; $136,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ и $74,5513 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ за $\text{KCl}(\text{cr})$. Приказана одступања за молалности ових раствора су несигурности мерења и гравиметријске методе одређивања молалности раствора.

^бПриказане чистоће на бази садржаја јона метала.

Молалност основних раствора $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ је одређена гравиметријским поступком методом по Воју [98].

Метода по Воју: Уколико у основном раствору чија се молалност одређује, нису присутне супстанце које би сметале таложењу фосфата у облику $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, добија се чист талог који се може жарити до магнезијум – пирофосфата што се може представити следећом реакцијом:



Поступак се састоји у следећем: аликвоту запремине основног раствора који се испитује се додаје амонијум – нитрат, азотна киселина, ради подешавања киселости средине и мали вишак амонијум – молибдата. Када раствор почне да кључа, сав P_2O_5 из растворених фосфата се таложи као жут амонијум – фосфомолибдат, чији је састав, према Hundeschagen-у [98] следећи: $(NH_4)_3PO_4$, $12MoO_3$, $2HNO_3$, H_2O . Након испирања талог раствором 8 мас.% $NH_3(aq)$, а потом топлим 2,5 мас.% $NH_3(aq)$ додаје се $HCl(aq)$ да би се талог растворио. Затим се у раствор додаје магнезијумова микстура у вишку и загрева до кључања. У раствор који кључа дода се кап индикатора фенолфталеина и 2,5 мас.% $NH_3(aq)$, па раствор добија слабо црвену боју. Након тога се у раствор додаје концентровани раствор $NH_3(aq)$, те долази до промене боје раствора у љубичасту и таложи се $MgNH_4PO_4(cr)$. Жарење добијеног талог се постепено изводи, прво на температури $150\text{ }^\circ\text{C}$, а касније на $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$.

Молалност основног раствора калијум–хлорида $KCl(aq)$ одређена је сушењем три аликвота раствора на температури од $573,15$ до $673,15\text{ K}$, до константне масе.

3.3.3. Молалност основних раствора у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}(aq)$

Основни раствори су припремљени од анхидрованих соли $NaH_2PO_4(cr)$, $Na_2HPO_4(cr)$, хидратисане соли $CaCl_2 \cdot 4H_2O(cr)$ и дејонизоване, бидестиловане воде. Порекло и чистоћа хемикалија, као и одговарајуће молалности основних раствора приказани су у табели 4.

Табела 4. Преглед коришћених чистоћа, молалности основних раствора^а и порекло соли коришћених за припрему основних раствора за изопиестичка мерења.

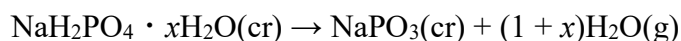
Хемикалија	Произвођач	Чистоћа (масени удео) ^б	Молалности основних раствора ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
$NaH_2PO_4(cr)$	Merck Suprapur	0,9999	$1,0873 \pm 0,0025$
$Na_2HPO_4(cr)$	Merck Suprapur	0,9999	$0,8256 \pm 0,0016$
$CaCl_2 \cdot 4H_2O(cr)$	Merck Suprapur	0,99995	$0,4875 \pm 0,0012$

^аПретпостављене моларне масе су: $119,9770\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за NaH_2PO_4 ; $141,9588\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за Na_2HPO_4 и $110,9800\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за $CaCl_2$. Приказана одступања за молалности ових раствора су несигурности мерења и гравиметријске методе одређивања молалности раствора.

^бПриказане чистоће на бази садржаја јона метала.

Моалалност основног раствора Na_2HPO_4 (aq) је одређена гравиметријским поступком, Шмитовом методом [98] која се састоји у следећем: аликвоту запремине основног раствора који се испитује додаје се NH_4Cl (aq) и MgCl_2 (aq), при чему се таложи HPO_4^{2-} (aq) у облику нерастворног талоба MgNH_4PO_4 (cr). Талог MgNH_4PO_4 (cr) се жари на температури $T = 1273$ К до формирања $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (cr). Средња вредност моалалности Na_2HPO_4 (aq) је одређена из три пробе.

Моалалност основног раствора NaH_2PO_4 (aq) одређена је сушењем три аликвота раствора на температури 393,15 К до формирања хидрата $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cr), а затим жарењем 1 h на температури 773,15 К до формирања метафосфата, према реакцији:



Моалалност основног раствора CaCl_2 (aq) одређена је гравиметријском методом, превођењем три аликвота раствора у анхидровани облик CaSO_4 (cr).

3.3.4. Моалалност основних раствора у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq)

Основни раствори су припремљени од анхидрованих соли KCl (cr), K_2HPO_4 (cr) и дејонизоване, бидестиловане воде. Порекло и чистоћа хемикалија, као и одговарајуће моалалности основних раствора приказани су у табели 5.

Табела 5. Преглед коришћених чистоћа, моалалности основних раствора^a и порекло соли коришћених за припрему основних раствора за изопиестичка мерења.

Хемикалија	Произвођач	Чистоћа (масени удео) ^b	Моалалности основних раствора ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) прве серије мерења	Моалалности основних раствора ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) друге серије мерења
KCl (cr)	Merck Suprapure	0,99999	$1,0664 \pm 0,0022$	$1,0365 \pm 0,0019$
K_2HPO_4 (cr)	Merck Suprapure	0,99999	$0,2235 \pm 0,0012$	$0,3510 \pm 0,0009$

^aПретпостављене моларне масе су: $74,5513 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за KCl (cr) и $174,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за K_2HPO_4 (cr). Приказана одступања за моалалности ових раствора су несигурности мерења и гравиметријске методе одређивања моалалности раствора.

^bПриказане чистоће на бази садржаја јона метала.

Молалност основног раствора K_2HPO_4 (aq) је одређена гравиметријским поступком, Шмитовом методом [98] која се састоји у следећем: аликвоту запремине основног раствора који се испитује додаје се NH_4Cl (aq) и $MgCl_2$ (aq), при чему се таложи HPO_4^{2-} (aq) у облику нерастворног талога $MgNH_4PO_4$ (cr). Талог $MgNH_4PO_4$ (cr) се жари на температури $T = 1273$ К до формирања $Mg_2P_2O_7$ (cr).

Молалност основног раствора калијум–хлорида KCl (aq) одређена је сушењем три аликвота раствора на температури од 523,15 до 573,15 К, до константне масе.

3.3.5. Молалност основних раствора у систему $\{yKCl + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$

Основни раствори су припремљени од анхидрованих соли $KCl(cr)$, $KH_2PO_4(cr)$ и дејонизоване, бидестиловане воде. Порекло и чистоћа хемикалија, као и одговарајуће молалности основних раствора приказани су у табели 6.

Табела 6. Преглед коришћених чистоћа, молалности основних раствора^а и порекло соли коришћених за припрему основних раствора за изопиестичка мерења.

Хемикалија	Произвођач	Чистоћа (масени удео) ^б	Молалности основних раствора ($mol \cdot kg^{-1}$)
$KCl(cr)$	Merck Suprapure	0,99999	0,1046
$KH_2PO_4(cr)$	Merck Suprapure	0,99999	1,7179

^аПретпостављене моларне масе су: $74,5513 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за KCl (cr) и $136,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ за KH_2PO_4 (cr). Приказана одступања за молалности ових раствора су несигурности мерења и гравиметријске методе одређивања молалности раствора.

^бПриказане чистоће на бази садржаја јона метала.

Молалност основног раствора KH_2PO_4 (aq) је одређена гравиметријским поступком, методом по Воју [98].

Молалност основног раствора калијум–хлорида KCl (aq) одређена је сушењем три аликвота раствора на температури од 523,15 до 573,15 К, до константне масе.

4. Експериментални резултати

У поглављу 4. приказани су експериментални подаци одређивања осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности у системима системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) и $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq).

4.1. Експериментални резултати за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq)

4.1.1. Експериментални резултати за двокомпонентне системе NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq)

Осмотски коефицијенти у систему NaH_2PO_4 (aq), у опсегу молалности од $1,2541 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,9082 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ као и у систему KH_2PO_4 (aq) у опсегу молалности од $1,3466 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2,1304 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ су одређени применом изопиестичке методе. Као референтни раствор коришћен је KCl (aq). Молалности основних раствора NaH_2PO_4 (aq), KH_2PO_4 (aq) и KCl (aq) приказане су у табели 2. Вредности осмотских коефицијената за референтни раствор KCl (aq) прорачунате су применом Archer-овог модела [100]. У табели 7. приказане су експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{KCl})$, молалности испитиваних раствора m_1 за NaH_2PO_4 (aq), и m_2 за KH_2PO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ раствора NaH_2PO_4 (aq) и раствора KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 7. Експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{KCl})$, молалности испитиваних раствора m_1 за NaH_2PO_4 (aq), и m_2 за KH_2PO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ раствора NaH_2PO_4 (aq) и раствора KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$.

m_R/m°	m_1/m°	ϕ	m_2/m°	ϕ
$1,5276 \pm 0,0004$	$1,9082 \pm 0,0034$	$0,7254 \pm 0,0018$	$2,1304 \pm 0,0060$	$0,6498 \pm 0,0021$
$1,3860 \pm 0,0004$	$1,7107 \pm 0,0031$	$0,7323 \pm 0,0018$	$1,8844 \pm 0,0054$	$0,6648 \pm 0,0022$
$1,3553 \pm 0,0004$	$1,6659 \pm 0,0032$	$0,7349 \pm 0,0019$	$1,8357 \pm 0,0053$	$0,6669 \pm 0,0022$
$1,3434 \pm 0,0004$	$1,6513 \pm 0,0031$	$0,7347_5 \pm 0,0019$	$1,8159 \pm 0,0052$	$0,6682 \pm 0,0022$

Наставак табеле 7.

1,3271 ₅ ±0,0002	1,6287 ± 0,0030	0,7358 ± 0,0018	1,7866 ± 0,0051	0,6707 ± 0,0022
1,2764 ±0,0002	1,5564 ± 0,0028	0,7399 ± 0,0018	1,6992 ± 0,0049	0,6777 ± 0,0023
1,2191 ±0,0006	1,4772 ± 0,0028	0,7440 ± 0,0019		
1,2106 ±0,0004	1,4637 ± 0,0027	0,7455 ± 0,0019	1,5965 ± 0,0046	0,6835 ± 0,0023
1,2022 ±0,0004	1,4530 ± 0,0026	0,7457 ± 0,0018	1,5820 ± 0,0047	0,6849 ± 0,0023
1,1900 ±0,0002	1,4369 ± 0,0026	0,7462 ₅ ± 0,0018	1,5637 ± 0,0045	0,6857 ± 0,0023
1,1761 ±0,0005	1,4177 ± 0,0026	0,7474 ± 0,0019	1,5405 ± 0,0044	0,6878 ± 0,0023
1,1556±0,0005	1,3906 ± 0,0025	0,7485 ± 0,0019	1,5073 ± 0,0043	0,6906 ± 0,0023
1,0538 ±0,0005	1,2541 ± 0,0023	0,7560 ± 0,0019	1,3466 ± 0,0038	0,7040 ₅ ± 0,0023

* $m^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања \pm за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.1.2. Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Омотски коефицијенти у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су одређени применом изопиестичке методе у опсегу јонске јачине раствора од $1,3250 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2,0084 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ $y = (0; 0,19108; 0,38306; 0,58192 \text{ и } 1)$, на температури $T=298,15 \text{ K}$. Молалности основних и референтних раствора су приказане у табели 7.

Експериментално одређене молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $i_R m_R \phi_R$, вредности јонске јачине I испитиваног раствора $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и удео јонске јачине y , наведене су у табели 8. Експериментална мерења су изведена применом изопиестичке методе на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 8. Експерименталне вредности молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $\nu_R m_R \phi_R$ и укупна јонска јачина I система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К, где је ϕ_R вредност осмотског коефицијента $\text{KCl}(\text{aq})$ који је израчунат применом Archer-ове једначине [100].

m_R/m°	$\nu_R m_R \phi_R/m^\circ$	I_m/m° $y = 0$	I_m/m° $y = 0,19108$	I_m/m° $y = 0,38306$	I_m/m° $y = 0,58192$	I_m/m° $y = 1$
1,5276 ± 0,0003	2,7684	2,1304 ± 0,0003	2,0937 ± 0,0001	2,0481 ± 0,0003	2,0084 ± 0,0003	1,9082 ± 0,0001
1,3860 ± 0,0003	2,5054	1,8844 ± 0,0001	1,8547 ± 0,0002	1,8182 ± 0,0001	1,7862 ± 0,0003	1,7107 ± 0,0001
1,3553 ± 0,0003	2,4486	1,8357 ± 0,0001	1,8007 ± 0,0005	1,7677 ± 0,0005	1,7387 ± 0,0007	1,6659 ± 0,0010
1,3434 ± 0,0003	2,4266	1,8159 ± 0,0003	1,7814 ± 0,0009	1,7493 ± 0,0003	1,7179 ± 0,0004	1,6513 ± 0,0007
1,3271 ₅ ± 0,0001	2,3967	1,7866 ± 0,0000 ₅	1,7564 ± 0,0006	1,7245 ± 0,0005	1,6939 ± 0,0002	1,6287 ± 0,0002
1,2764 ± 0,0001	2,3032	1,6992 ± 0,0005	1,6724 ± 0,0004	1,6451 ± 0,0001	1,6150 ± 0,0010	1,5564 ± 0,0002
1,2191 ± 0,0006	2,1979		1,5809 ± 0,0005	1,5587 ± 0,0002	1,5298 ± 0,0002	1,4772 ± 0,0007
1,2106 ± 0,0003	2,1823	1,5965 ± 0,0004	1,5660 ± 0,0003	1,5463 ± 0,0003	1,5155 ₅ ± 0,0003	1,4637 ± 0,0000 ₂
1,2022 ± 0,0003	2,1670	1,5820 ± 0,0014	1,5532 ± 0,0004	1,5327 ± 0,0005	1,5045 ± 0,0002	1,4530 ± 0,0002
1,1900 ± 0,0001	2,1445	1,5637 ± 0,0002	1,5351 ± 0,0004	1,5141 ± 0,0002	1,4855 ± 0,0002	1,4369 ± 0,0003
1,1761 ± 0,0005	2,1192	1,5405 ± 0,0002	1,5118 ± 0,0006	1,4936 ± 0,0002	1,4655 ± 0,0032	1,4177 ± 0,0000 ₄
1,1556 ± 0,0005	2,0817	1,5073 ± 0,0000 ₂	1,4797 ± 0,0001	1,4628 ± 0,0002	1,4353 ± 0,0005	1,3906 ± 0,0003
1,0538 ± 0,0005	1,8961	1,3466 ± 0,0001	1,3250 ± 0,0006	1,3080 ₅ ± 0,0003	1,2883 ± 0,0001	1,2541 ± 0,0002

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања ± за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.2. Експериментални резултати за систем { $y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4$ }(aq)

4.2.1. Експериментални резултати за двокомпонентне системе K_2HPO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq)

Осмотски коефицијенти у систему K_2HPO_4 (aq), као и у систему KH_2PO_4 (aq) су одређени применом изопиестичке методе. Као референтни раствор коришћен је KCl (aq). Молалности основних раствора K_2HPO_4 (aq), KH_2PO_4 (aq) и KCl (aq) приказане су у табели 3. Вредности осмотских коефицијената за референтни раствор KCl (aq) прорачунате су применом Archer-овог модела [100]. У табели 9. приказане су експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{KCl})$, молалности испитиваних раствора m_1 за K_2HPO_4 (aq), и m_2 за KH_2PO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ раствора K_2HPO_4 (aq) и раствора KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.

Табела 9. Експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{KCl})$, молалности испитиваних раствора m_1 за K_2HPO_4 (aq), и m_2 за KH_2PO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ раствора K_2HPO_4 (aq) и раствора KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.

m_R/m°	m_1/m°	ϕ	m_2/m°	ϕ
1,18360 ± 0,0015	1,0679 ± 0,0081	0,6658 ± 0,0052	1,5592 ± 0,0055	0,6840 ± 0,0028
1,16049 ± 0,0016	1,0453 ± 0,0078	0,6666 ± 0,0050	1,5185 ± 0,0043	0,6884 ± 0,0025
1,10249 ± 0,0014	0,98760 ± 0,0071	0,6699 ± 0,0050	1,4264 ± 0,0043	0,6957 ± 0,0026
1,06384 ± 0,0014	0,94913 ± 0,0073	0,6723 ± 0,0053	1,3668 ± 0,0040	0,7003 ± 0,0025
1,01243 ± 0,0013	0,89835 ± 0,0070	0,6756 ± 0,0054	1,2874 ± 0,0038	0,7072 ± 0,0026
0,85948 ± 0,0011	0,75065 ± 0,0050	0,6857 ± 0,0048	1,0569 ± 0,0030	0,7305 ± 0,0026
0,84572 ± 0,0012	0,73638 ± 0,0048	0,6878 ± 0,0048	1,0344 ± 0,0033	0,7344 ₅ ± 0,0028
0,81711 ± 0,0011	0,70939 ± 0,0046	0,6897 ± 0,0047	0,99322 ± 0,0030	0,7389 ± 0,0027
0,59944 ± 0,0008	0,50544 ± 0,0035	0,7106 ± 0,0051	0,69566 ± 0,0021	0,7745 ± 0,0029
0,50249 ± 0,0007	0,41848 ± 0,0028	0,7204 ± 0,0051	0,57264 ± 0,0017	0,7897 ± 0,0030
0,45260 ± 0,0007	0,37273 ± 0,0025	0,7293 ± 0,0051	0,51065 ± 0,0018	0,7985 ± 0,0033
1,06384 ± 0,0014	0,94913 ± 0,0073	0,6723 ± 0,0053	1,3668 ± 0,0040	0,7003 ± 0,0025

Наставак табеле 9.

1,01243 ± 0,0013	0,89835 ± 0,0070	0,6756 ± 0,0054	1,2874 ± 0,0038	0,7072 ± 0,0026
0,85948 ± 0,0011	0,75065 ± 0,0050	0,6857 ± 0,0048	1,0569 ± 0,0030	0,7305 ± 0,0026
0,84572 ± 0,0012	0,73638 ± 0,0048	0,6878 ± 0,0048	1,0344 ± 0,0033	0,7344 ₅ ± 0,0028
0,81711 ± 0,0011	0,70939 ± 0,0046	0,6897 ± 0,0047	0,99322 ± 0,0030	0,7389 ± 0,0027
0,59944 ± 0,0008	0,50544 ± 0,0035	0,7106 ± 0,0051	0,69566 ± 0,0021	0,7745 ± 0,0029
0,50249 ± 0,0007	0,41848 ± 0,0028	0,7204 ± 0,0051	0,57264 ± 0,0017	0,7897 ± 0,0030
0,45260 ± 0,0007	0,37273 ± 0,0025	0,7293 ± 0,0051	0,51065 ± 0,0018	0,7985 ± 0,0033

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања \pm за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.2.2. Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Омотски коефицијенти у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су одређени применом изопиестичке методе у опсегу јонске јачине раствора од $0,58651 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2,5221 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ $y = (0,23330, 0,47671$ и $0,73177)$, на температури $T=298,15 \text{ K}$. Молалности основних и референтних раствора су приказане у табели 9.

Експериментално одређене молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $v_R m_R \phi_R$, вредности јонске јачине I испитиваног раствора $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и удео јонске јачине y , наведене су у табели 10. Експериментална мерења су изведена применом изопиестичке методе на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 10. Експерименталне вредности молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $v_R m_R \phi_R$ и укупна јонска јачина I система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$, где је ϕ_R вредност осмотског коефицијента $\text{KCl}(\text{aq})$ који је израчунат применом Archer-ове једначине [100].

m_R/m°	$v_R m_R \phi_R/m^\circ$	I/m° ($y = 0$)	I/m° ($y = 0,23330$)	I/m° ($y = 0,47671$)	I/m° ($y = 0,73177$)	I/m° ($y = 1$)
1,18360 ± 0,00015	2,1329	1,5592 ± 0,0004	1,7824 ± 0,0005	2,0819 ± 0,0011	2,5221 ± 0,0021	3,20361 ± 0,00021
1,16049 ± 0,00040	2,0906	1,5185 ± 0,0005	1,7376 ₅ ± 0,0002	2,0371 ± 0,0008	2,4634 ± 0,0013	3,13602 ± 0,00027
1,10249 ± 0,00006	1,9847	1,4264 ± 0,0003	1,6391 ± 0,0006	1,9212 ± 0,0000 ₅	2,3265 ± 0,0013	2,96280 ± 0,00027

Наставак табеле 10.

1,06384 ± 0,00007	1,9143	1,3668 ± 0,0003	1,5684 ± 0,0006	1,8439 ₅ ± 0,0005	2,2214 ± 0,0021	2,84739 ± 0,00003
1,01243 ± 0,00013	1,8209	1,2874 ± 0,0001	1,4777 ± 0,0006	1,7407 ± 0,00125	2,1053 ± 0,0007	2,69505 ± 0,00021
0,85948 ± 0,00016	1,5442	1,0569 ± 0,0005	1,2201 ₅ ± 0,0003	1,4358 ± 0,0013	1,7515 ± 0,0009	2,25185 ± 0,00084
0,84572 ± 0,00030	1,5194	1,0344 ± 0,0001	1,1972 ± 0,0001	1,4057 ± 0,0001	1,7168 ± 0,0029	2,20914 ± 0,00051
0,81711 ± 0,00023	1,46785	0,99322 ± 0,0002	1,1492 ± 0,0006	1,3549 ± 0,0001	1,6531 ± 0,0009	2,12817 ± 0,00021
0,59944 ± 0,00017	1,0775	0,69566 ± 0,0002	0,80193 ± 0,00032	0,95370 ± 0,00004	1,1744 ± 0,0008	1,51632 ± 0,00006
0,50249 ± 0,00027	0,90446	0,57264 ± 0,0002	0,65858 ± 0,00022	0,78334 ± 0,00094	0,96723 ± 0,00136	1,25544 ± 0,00021
0,45260 ± 0,00027	0,81553	0,51065 ± 0,0002	0,58651 ± 0,00081	0,69967 ± 0,00004	0,86212 ± 0,00123	1,11819 ± 0,00012

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања \pm за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.3. Експериментални резултати за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}$ (aq)

4.3.1. Експериментални резултати за двокомпонентне системе NaH_2PO_4 (aq) и Na_2HPO_4 (aq)

Осмотски коефицијенти γ у систему NaH_2PO_4 (aq), у опсегу молалности од $0,50813 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $1,03272 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ као и у систему Na_2HPO_4 (aq) у опсегу молалности од $0,40525 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $0,87241 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ су одређени применом изопиестичке методе. Као референтни раствор коришћен је CaCl_2 (aq). Молалности основних раствора NaH_2PO_4 (aq), Na_2HPO_4 (aq) и CaCl_2 (aq) приказане су у табели 4. Вредности осмотских коефицијената за референтни раствор CaCl_2 (aq) прорачунате су применом Pitzer-овог модела [2]. У табелама 11. и 12. приказане су експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_{\text{R}}(\text{CaCl}_2)$, молалности испитиваних раствора m_1 за NaH_2PO_4 (aq), и m_2 за Na_2HPO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ раствора NaH_2PO_4 (aq) и раствора Na_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 11. Експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{CaCl}_2)$, вредности изопиестичког производа $v_R\phi_R m_R$, молалности испитиваног раствора NaH_2PO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ , раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$.

$m_R/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$v_R\phi_R m_R$	$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4)/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ
0,57034 ± 0,00018	1,597896	1,03272 ± 0,0026	0,77364
0,56280 ± 0,00052	1,573687	1,01445 ± 0,0041	0,77564
0,54070 ± 0,00037	1,503276	0,96399 ± 0,0041	0,77971
0,51884 ± 0,00044	1,434482	0,91456 ± 0,0035	0,78425
0,50465 ± 0,00048	1,390215	0,88301 ± 0,0033	0,78721
0,48261 ± 0,00064	1,322159	0,83509 ± 0,0034	0,79163
0,46661 ± 0,00037	1,273228	0,80066 ± 0,0022	0,79511
0,45261 ± 0,00014	1,230753	0,77068 ± 0,0022	0,79849
0,43677 ± 0,00040	1,183099	0,73774 ± 0,0021	0,80184
0,42652 ± 0,00030	1,152442	0,71675 ± 0,0019	0,80394
0,39838 ± 0,00063	1,069197	0,65928 ± 0,0022	0,81088
0,38790 ± 0,00053	1,038488	0,63848 ± 0,0037	0,81325
0,37146 ± 0,00054	0,990687	0,60640 ± 0,0018	0,81687
0,36163 ± 0,00012	0,962306	0,58749 ± 0,0032	0,81899
0,34314 ± 0,00054	0,909295	0,55211 ± 0,0016	0,82347
0,32958 ± 0,00042	0,870751	0,52630 ± 0,0020	0,82723
0,31969 ± 0,00032	0,842792	0,50813 ± 0,0020	0,82931

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања ± за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

Табела 12. Експериментално одређене молалности референтног раствора, $m_R(\text{CaCl}_2)$, вредности изопиестичког производа $v_R\phi_R m_R$, молалности испитиваног раствора Na_2HPO_4 (aq), као и вредности осмотског коефицијента ϕ , раствора Na_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ K.

$m_R/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$v_R m_R \phi_R$	$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ
0,57034 ± 0,00018	1,597896	0,87241 ± 0,0018	0,61053
0,56280 ± 0,00052	1,573687	0,85572 ± 0,0021	0,61301
0,54070 ± 0,00037	1,503276	0,80926 ± 0,0010	0,61920
0,51884 ± 0,00044	1,434482	0,76286 ± 0,0012	0,62680
0,50465 ± 0,00048	1,390215	0,73473 ± 0,0027	0,63071
0,48261 ± 0,00064	1,322159	0,69201 ± 0,0031	0,63687
0,46661 ± 0,00037	1,273228	0,66126 ± 0,0052	0,64182
0,45261 ± 0,00014	1,230753	0,63455 ± 0,0021	0,64652
0,43677 ± 0,00040	1,183099	0,60546 ± 0,0012	0,65135
0,42652 ± 0,00030	1,152442	0,58663 ± 0,0039	0,65483
0,39838 ± 0,00063	1,069197	0,53630 ± 0,0049	0,66455
0,38790 ± 0,00053	1,038488	0,51752 ± 0,0049	0,66889
0,37146 ± 0,00054	0,990687	0,48965 ± 0,0040	0,67442
0,36163 ± 0,00012	0,962306	0,47229 ± 0,0039	0,67918
0,34314 ± 0,00054	0,909295	0,44216 ± 0,0034	0,68549
0,32958 ± 0,00042	0,870751	0,42070 ± 0,0025	0,68992
0,31969 ± 0,00032	0,842792	0,40525 ± 0,0059	0,69323

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања ± за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.3.2. Експериментални резултати за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq)

Осмотски коефицијенти у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) су одређени применом изопиестичке методе у опсегу јонске јачине раствора од $0,91077 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,2334$

mol·kg⁻¹, за уделе јонске јачине NaH₂PO₄ (aq) $y = (0; 0,24851; 0,49862; 0,74544, \text{ и } 1)$ на температури $T = 298,15$ K. Молалности основних и референтних раствора су приказане у табелама 11. и 12.

Експериментално одређене молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $\nu_R m_R \phi_R$, вредности јонске јачине I испитиваног раствора $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) и удео јонске јачине y , наведене су у табели 13. Експериментална мерења су изведена применом изопиестичке методе на температури $T = 298,15$ K.

Табела 13. Експерименталне вредности молалности референтног раствора, m_R , изопиестички производ референтног раствора, $\nu_R m_R \phi_R$ и укупна јонска јачина I система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ K, где је ϕ_R вредност осмотског коефицијента CaCl₂ (aq).

$m_{\text{ref}}(\text{CaCl}_2)$ /mol·kg ⁻¹	$\nu_R m_R \phi_R$	$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ
$y = 0,24851$					
0,57034 ± 0,000177	1,597896	0,48683 ± 0,00113	0,48298 ± 0,0011	1,94348 ± 0,0036	0,65853
0,56280 ± 0,000523	1,573687	0,47815 ± 0,00071	0,47438 ± 0,0007	1,90884 ± 0,0023	0,66032
0,54070 ± 0,000368	1,503276	0,45169 ± 0,00062	0,44812 ± 0,0006	1,80317 ± 0,0020	0,66774
0,51884 ± 0,000438	1,434482	0,42624 ± 0,00098	0,42287 ± 0,0010	1,70161 ± 0,0031	0,67522
0,50465 ± 0,000475	1,390215	0,41042 ± 0,00065	0,40718 ± 0,0006	1,63844 ± 0,0021	0,67961
0,48261 ± 0,000643	1,322159	0,38612 ± 0,00070	0,38307 ± 0,0007	1,54143 ± 0,0022	0,68701
0,46661 ± 0,000367	1,273228	0,36900 ± 0,00062	0,36608 ± 0,0006	1,47308 ± 0,0020	0,69229
0,45261 ± 0,000136	1,230753	0,35480 ± 0,00070	0,35200 ± 0,0007	1,41640 ± 0,0022	0,69597
0,43677 ± 0,000393	1,183099	0,33871 ± 0,00064	0,33604 ± 0,0006	1,35218 ± 0,0020	0,70080
0,42652 ± 0,000296	1,152442	0,32781 ± 0,00136	0,32522 ± 0,0013	1,30865 ± 0,0043	0,70535
0,39838 ± 0,000634	1,069197	0,30041 ± 0,00078	0,29803 ± 0,0008	1,19925 ± 0,0025	0,71409
0,38790 ± 0,000526	1,038488	0,28990 ± 0,00115	0,28761 ± 0,0011	1,15731 ± 0,0036	0,71872
0,37146 ± 0,000535	0,990687	0,27456 ± 0,00113	0,27239 ± 0,0011	1,09608 ± 0,0036	0,72394
0,36163 ± 0,000115	0,962306	0,26528 ± 0,00070	0,26319 ± 0,0007	1,05904 ± 0,0022	0,72779
0,34314 ± 0,000541	0,909295	0,24888 ± 0,00032	0,24691 ± 0,0003	0,99356 ± 0,0010	0,73302
0,32958 ± 0,000419	0,870751	0,23668 ± 0,00037	0,23480 ± 0,0004	0,94483 ± 0,0012	0,73815
0,31969 ± 0,000321	0,842792	0,22814 ± 0,00078	0,22634 ± 0,0008	0,91077 ± 0,0025	0,74117

Наставак табеле 13.

$y = 0,49862$					
$m_{\text{ref}}(\text{CaCl}_2)$ /mol·kg ⁻¹	$\nu_{\text{R}}m_{\text{R}}\phi_{\text{R}}$	$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ
0,57034 ± 0,000177	1,597896	0,25313 ± 0,00034	0,75522 ± 0,0010	1,51461 ± 0,0014	0,70397
0,56280 ± 0,000523	1,573687	0,24873 ± 0,00100	0,74208 ± 0,0030	1,48826 ± 0,0042	0,70558
0,54070 ± 0,000368	1,503276	0,23511 ± 0,00067	0,70146 ± 0,0020	1,40680 ± 0,0028	0,71304
0,51884 ± 0,000438	1,434482	0,22278 ± 0,00046	0,66466 ± 0,0014	1,33299 ± 0,0019	0,71809
0,50465 ± 0,000475	1,390215	0,21457 ± 0,00107	0,64018 ± 0,0032	1,28390 ± 0,0045	0,72253
0,48261 ± 0,000643	1,322159	0,20232 ± 0,00050	0,60362 ± 0,0015	1,21057 ± 0,0021	0,72879
0,46661 ± 0,000367	1,273228	0,19362 ± 0,00043	0,57766 ± 0,0013	1,15852 ± 0,0018	0,73335
0,45261 ± 0,000136	1,230753	0,18594 ± 0,00035	0,55475 ± 0,0011	1,11258 ± 0,0015	0,73816
0,43677 ± 0,000393	1,183099	0,17770 ± 0,00028	0,53016 ± 0,0008	1,06325 ± 0,0011	0,74250
0,42652 ± 0,000296	1,152442	0,17223 ± 0,00067	0,51385 ± 0,0020	1,03054 ± 0,0028	0,74621
0,39838 ± 0,000634	1,069197	0,15812 ± 0,00088	0,47176 ± 0,0026	0,94614 ± 0,0037	0,75407
0,38790 ± 0,000526	1,038488	0,15298 ± 0,00052	0,45640 ± 0,0016	0,91533 ± 0,0022	0,75706
0,37146 ± 0,000535	0,990687	0,14496 ± 0,00050	0,43249 ± 0,0015	0,86738 ± 0,0021	0,76214
0,36163 ± 0,000115	0,962306	0,14027 ± 0,00074	0,41850 ± 0,0022	0,83931 ± 0,0031	0,76506
0,34314 ± 0,000541	0,909295	0,13142 ± 0,00048	0,39209 ± 0,0014	0,78636 ± 0,0020	0,77160
0,32958 ± 0,000419	0,870751	0,12508 ± 0,00085	0,37318 ± 0,0025	0,74842 ± 0,0036	0,77635
0,31969 ± 0,000321	0,842792	0,12060 ± 0,00038	0,35981 ± 0,0011	0,72160 ± 0,0016	0,77935
$y = 0,74544$					
$m_{\text{ref}}(\text{CaCl}_2)$ /mol·kg ⁻¹	$\nu_{\text{R}}m_{\text{R}}\phi_{\text{R}}$	$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ /mol·kg ⁻¹	$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ
0,57034 ± 0,000177	1,597896	0,10465 ± 0,00031	0,91938 ± 0,00270	1,23334 ± 0,0029	0,74227
0,56280 ± 0,000523	1,573687	0,10280 ± 0,00048	0,90314 ± 0,00419	1,21155 ± 0,0044	0,74417
0,54070 ± 0,000368	1,503276	0,09737 ± 0,00037	0,85535 ± 0,00323	1,14745 ± 0,0034	0,75059
0,51884 ± 0,000438	1,434482	0,09241 ± 0,00044	0,81180 ± 0,00387	1,08903 ± 0,0041	0,75466
0,50465 ± 0,000475	1,390215	0,08899 ± 0,00037	0,78177 ± 0,00323	1,04874 ± 0,0034	0,75947
0,48261 ± 0,000643	1,322159	0,08422 ± 0,00030	0,73985 ± 0,00262	0,99250 ± 0,0028	0,76322

Наставак табеле 13.

0,46661 ± 0,000367	1,273228	0,08060 ± 0,00043	0,70808 ± 0,00374	0,94988 ± 0,0040	0,76795
0,45261 ± 0,000136	1,230753	0,07753 ± 0,00022	0,68108 ± 0,00193	0,91366 ± 0,0020	0,77176
0,43677 ± 0,000393	1,183099	0,07416 ± 0,00043	0,65153 ± 0,00378	0,87402 ± 0,0040	0,77553
0,42652 ± 0,000296	1,152442	0,07205 ± 0,00019	0,63297 ± 0,00167	0,84913 ± 0,0018	0,77757
0,39838 ± 0,000634	1,069197	0,06630 ± 0,00012	0,58248 ± 0,00110	0,78139 ± 0,0012	0,78395
0,38790 ± 0,000526	1,038488	0,06405 ± 0,00009	0,56267 ± 0,00080	0,75482 ± 0,0009	0,78823
0,37146 ± 0,000535	0,990687	0,06074 ± 0,00038	0,53355 ± 0,00333	0,71576 ± 0,0035	0,79299
0,36163 ± 0,000115	0,962306	0,05879 ± 0,00038	0,51645 ± 0,00332	0,69281 ± 0,0035	0,79579
0,34314 ± 0,000541	0,909295	0,05524 ± 0,00030	0,48531 ± 0,00265	0,65105 ± 0,0028	0,80018
0,32958 ± 0,000419	0,870751	0,05270 ± 0,00032	0,46295 ± 0,00280	0,62104 ± 0,0030	0,80328
0,31969 ± 0,000321	0,842792	0,05075 ± 0,00019	0,44581 ± 0,00166	0,59804 ± 0,0018	0,80739

* $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Одступања \pm за приказане молалности су разлике молалности раствора у односу на средњу вредност мерења из две посуднице.

4.4. Експериментални резултати за систем { $y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4$ }(aq)

4.4.1. Калибрација пара електрода К-ISE и Ag | AgCl

Калибрација пара електрода и одређивање стандардног електродног потенцијала изведени су у ћелији (а) у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ применом једначина:

$$E_a = E^0 + k \ln a_{\text{KCl}} \quad (107)$$

$$E_a = E^0 + k \ln(m_{\text{KCl},0}^2 \gamma_{\pm\text{KCl},0}^2) \quad (108)$$

где је:

E_a електродни потенцијал ћелије (а),

E^0 стандардни електродни потенцијал,

k се израчунава као $k=RT/F= 25.69$, где је R , гасна константа, T , температура и F , Фарадејева константа,

a_{KCl} активност електролита KCl у чистом раствору KCl,

$m_{\text{KCl},0}$ молалност електролита KCl у чистом раствору KCl,

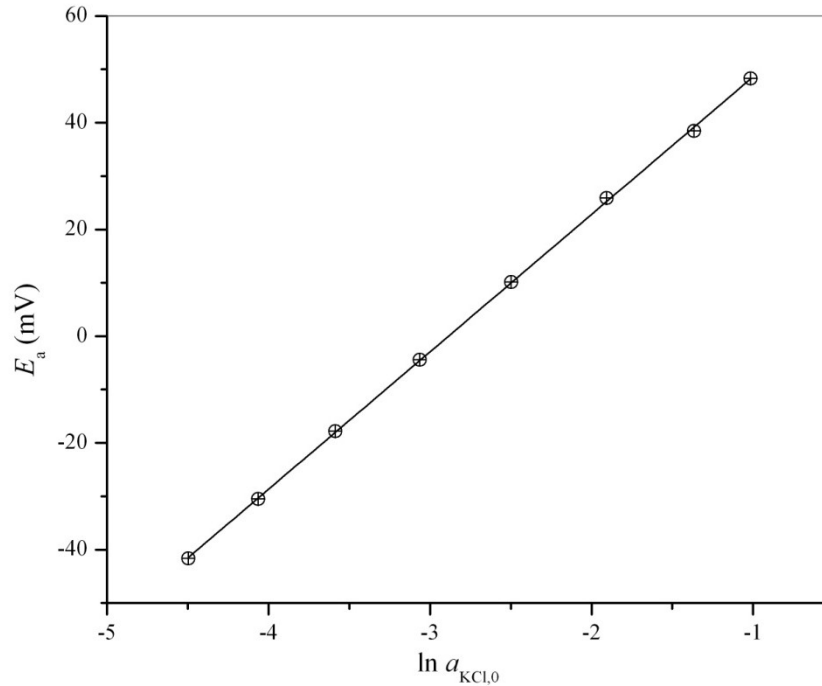
$\gamma_{\pm\text{KCl},0}$ средњи јонски коефицијент активности KCl у чистом раствору KCl.

Вредности средњих јонских коефицијената активности KCl су прорачунате применом Pitzer-овог модела, коришћењем параметара који су предложени од стране Archer-а [100]. Стандардни електродни потенцијал се може одредити применом методе линеарне регресије. Вредност стандардног електродног потенцијала која је добијена применом једначина (1) и (2) има вредност $E^0 = 74,357 \text{ mV}$. У табели 14. су наведени подаци за калибрацију: молалности раствора KCl, $m_{\text{KCl},0}$, активност, $\ln a_{\text{KCl}}$ и вредности електродног потенцијала, E_a .

Табела 14. Молалности раствора KCl, $m_{\text{KCl},0}$, активност, $\ln a_{\text{KCl}}$ и вредности електродног потенцијала, E_a .

m_{KCl} (mol/kg)	$\ln a_{\text{KCl}}$	E_a (mV)
0,9975	-1,014	48,27
0,8215	-1,3651	38,47
0,6072	-1,9072	25,87
0,4364	-2,4963	10,17
0,3174	-3,0637	-4,43
0,2367	-3,5870	-17,83
0,1813	-4,0634	-30,53
0,1425	-4,4965	-41,63

На слици 19. је приказан график зависности електромоторне силе која је мерена у раствору KCl, у функцији $\ln a_{\text{KCl}}$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.



Слика 19. Електромоторна сила мерена у раствору KCl у функцији $\ln a_{\text{KCl}}$ на температури $T = 298,15$ K.

Линеарни корелациони коефицијент за функцију $E_a = f(\ln a_{\text{KCl},0})$, која је приказана на слици 1. износи $R = 0,99983$. Добијена вредност k је блиска теоријској вредности, што указује да се наведеним паром електрода могу извести прецизна електрохемијска мерења.

4.4.2. Коефицијент селективности Ag | AgCl електроде за HPO_4^{2-} јоне

Сребро-среброхлоридна електрода представља электроду која је селективна на хлоридне јоне. Међутим HPO_4^{2-} јони могу ометати одређивање хлоридних јона у мешаном раствору $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, па је потребно одредити коефицијент селективности K^{pot} сребро-среброхлоридне електроде за HPO_4^{2-} јоне. Коефицијент селективности сребро-среброхлоридне електроде за $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ је одређен у ћелији типа (б). Прорачун је изведен применом једначине:

$$K^{\text{pot}} = [\exp\{(E_b - E^0)/k\}] / \{2(m_{\text{K}_2\text{HPO}_4,0} \gamma_{\pm\text{K}_2\text{HPO}_4,0})^{3/2}\}, \quad (109)$$

где је:

E_b електродни потенцијал ћелије (б),

$m_{\text{K}_2\text{HPO}_4,0}$ молалност електролита K_2HPO_4 у чистом раствору $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$,

$\gamma_{\pm\text{K}_2\text{HPO}_4,0}$ средњи јонски коефицијент активности K_2HPO_4 у чистом раствору $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

Вредности средњих јонских коефицијената активности K_2HPO_4 су прорачунате применом Pitzer-овог модела, коришћењем параметара који су предложени од стране Ivanović и сарадника [3].

Применом једначине (3) одређен је коефицијент селективности чија је вредност мања од 10^{-4} , што указује на то да HPO_4^{2-} јони не утичу на одређивање хлоридних јона у мешаном раствору $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$.

4.4.3. Средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$

Како би се одредио средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ у ћелији (в) изведена је серија мерења за уделе јонске јачине KCl (aq) $y = (0,1011; 0,3016; 0,5006; 0,7018; 0,8988)$ и друга серија мерења за уделе јонске јачине KCl (aq) $y = (0,1997; 0,4027; 0,6018; 0,8051)$.

Јонска јачина раствора, као и удео јонске јачине раствора KCl (aq) дефинисани су релацијама:

$$I_m = m_{KCl} + 3m_{K_2HPO_4} \quad (110)$$

$$y = I_{KCl}/I = m_{KCl}/(m_{KCl} + 3m_{K_2HPO_4}) \quad (111)$$

Применом Нернстове једначине одређен је средњи јонски коефицијент активности KCl , према релацији:

$$E_m = E^0 + k \ln \left\{ \gamma_{\pm KCl}^2 m_{KCl} (m_{KCl} + 2m_{K_2HPO_4}) + K^{pot} \gamma_{\pm K_2HPO_4}^{3/2} m_{\pm K_2HPO_4}^{1/2} (m_{KCl} + 2m_{K_2HPO_4}) \right\} \quad (112)$$

где је:

E_m електродни потенцијал наведене ћелије (в),

m_{KCl} молалност електролита KCl у мешаном раствору електролита,

$\gamma_{\pm KCl}$ средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита,

$m_{K_2HPO_4}$ молалност електролита K_2HPO_4 у мешаном раствору електролита,

$\gamma_{\pm K_2HPO_4}$ средњи јонски коефицијент активности K_2HPO_4 у мешаном раствору електролита.

Ниска вредност K^{pot} указује да се члан у једначини (6) $K^{pot} \gamma_{\pm K_2HPO_4}^{3/2} m_{\pm K_2HPO_4}^{1/2} (m_{KCl} + 2m_{K_2HPO_4})$ може занемарити, те се средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита може одредити применом једначине:

$$\ln \gamma_{\pm KCl} = (E_m - E^0)/2k - 1/2 \ln \{ m_{KCl} (m_{KCl} + 2m_{K_2HPO_4}) \} \quad (113)$$

У табели 15. приказане су вредности електромоторне силе ћелије (в), молалности KCl и K_2HPO_4 у мешаном раствору $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ на температури $T= 298,15$ К и средњи јонски коефицијент активности KCl , $\gamma_{\pm KCl}$ који је добијен применом релације (7).

Табела 15. Средњи јонски коефицијент активности KCl , $\gamma_{\pm KCl}$ у мешаном раствору $\{yKCl+(1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ на температури $T= 298,15$ К, молалности m_{KCl} и $m_{K_2HPO_4}$, удео јонске јачине раствора KCl , y и електромоторна сила E_m .

y	$m_{KCl}/$ $mol \cdot kg^{-1}$	$m_{K_2HPO_4}/$ $mol \cdot kg^{-1}$	E_m/mV	$\gamma_{\pm KCl}$	y	$m_{KCl}/$ $mol \cdot kg^{-1}$	$m_{K_2HPO_4}/$ $mol \cdot kg^{-1}$	E_m/mV	$\gamma_{\pm KCl}$
<i>I серија мерења</i>					<i>II серија мерења</i>				
0,1011	0,1015	0,3010	-19,52	0,6021	0,1997	0,1975	0,2638	-1,07	0,6087
	0,0917	0,2718	-24,21	0,6085		0,1821	0,2432	-4,82	0,6139
	0,0756	0,2241	-33,11	0,6208		0,1523	0,2034	-13,04	0,6253
	0,0573	0,1698	-45,88	0,6389		0,1148	0,1533	-26,06	0,6440
	0,0420	0,1246	-60,14	0,6599		0,0838	0,1120	-40,54	0,6654
	0,0298	0,0884	-75,92	0,6837		0,0616	0,0823	-54,69	0,6870
	(0,0207)	(0,0614)	(-92,75)	(0,7103)		0,0421	0,0563	-72,21	0,7147
	(0,0141)	(0,0419)	(-110,23)	(0,7398)		0,0290	0,0388	-89,38	0,7431
	0,0092	0,0273	-130,11	0,7727		0,0198	0,0264	-107,03	0,7732
	0,3016	0,3030	0,2339	11,26		0,6060	0,4027	(0,3995)	0,1975
0,2728		0,2105	6,42	0,6127	0,3619	0,1789		14,40	0,6101
0,2220		0,1713	-3,07	0,6259	0,3045	0,1506		6,46	0,6211
0,1702		0,1313	-15,31	0,6434	0,2312	0,1144		-6,02	0,6416
0,1225		0,0945	-30,44	0,6658	0,1699	0,0840		-20,41	0,6599
0,0868		0,0670	-46,29	0,6901	0,1208	0,0597		-36,12	0,6837
0,0610		0,0471	-62,55	0,7159	0,0846	0,0419		-52,23	0,7133
0,0416		0,0321	-80,13	0,7448	0,0577	0,0285		-69,63	0,7456
0,0270		0,0209	-92,30	0,9048	(0,0375)	0,0185		(-89,33)	(0,7828)
0,5006		0,5030	0,1673	26,25	0,6040	0,6018		0,5988	0,1321
	0,4524	0,1505	21,36	0,6106	0,5409		0,1193	27,10	0,6139
	0,3704	0,1232	12,16	0,6235	0,4533		0,1000	18,96	0,6253
	0,2786	0,0926	-0,96	0,6422	0,3423		0,0755	6,04	0,6439
	0,2031	0,0675	-15,51	0,6637	0,2504		0,0552	-8,36	0,6651
	0,1453	0,0483	-30,92	0,6872	0,1785		0,0394	-23,95	0,6889
	0,1019	0,0339	-47,28	0,7131	0,1247		0,0275	-40,44	0,7150
	0,0701	0,0233	-64,49	0,7413	(0,0850)		(0,0187)	(-60,22)	(0,7144)
	0,0458	0,0152	-84,07	0,7748	0,0555		0,0122	-78,22	0,7708
	0,7018	0,7054	0,0999	37,34	0,6089		0,8051	0,8036	0,0649
0,6410		0,0908	32,93	0,6149	0,7276	0,0587		37,08	0,6173
(0,5220)		(0,0739)	(23,47)	(0,6282)	0,6024	0,0486		28,38	0,5712
(0,3967)		(0,0562)	(10,83)	(0,6463)	0,4588	0,0370		16,05	0,6502
(0,2902)		(0,0411)	(-3,56)	(0,6677)	(0,3380)	(0,0273)		(2,89)	(0,6833)
0,2053		0,0291	-19,48	0,6921	(0,2407)	(0,0194)		(-12,73)	(0,7077)
0,1442		0,0204	-35,75	0,7180	0,1674	0,0135		-29,44	0,7351
0,0986		0,0140	-53,23	0,7470	0,1133	0,0091		-47,45	0,7654
(0,0632)		(0,0089)	(-73,76)	(0,7823)	0,0740	0,0060		-67,01	0,8001
0,8988		0,9036	0,0339	45,27	0,6059	y		$m_{KCl,0}/mol \cdot kg^{-1}$	$\ln a_{KCl,0}$
	0,8064	0,0303	40,03	0,6132	1,0	0,9975	-1,0142	48,27	0,6037
	0,6635	0,0249	31,05	0,6257		0,8215	-1,3651	38,47	0,6152
	0,5099	0,0191	18,93	0,6431		0,6072	-1,9072	25,87	0,6347
	0,3692	0,0138	4,06	0,6651		0,4364	-2,4963	10,17	0,6577
	0,2648	0,0099	-11,24	0,6885		0,3174	-3,0637	-4,43	0,6810
	0,1823	0,0068	-28,42	0,7158		0,2365	-3,5870	-17,83	0,7030

Наставак табеле 15.

0,1226	0,0046	-46,69	0,7458	0,1814	-4,0634	-30,53	0,7230
(0,0805)	(0,0030)	(-67,08)	(0,7642)	0,1425	-4,4965	-41,63	0,7410

Вредности у загради су занемарене у обради података применом сва три модела.

4.5. Експериментални резултати за систем { $y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4$ } (aq)

4.5.1. Калибрација пара електрода К-ISE и Ag | AgCl

Калибрација пара електрода и одређивање стандардног електродног потенцијала изведени су у ћелији (а) у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ применом једначина:

$$E_a = E^0 + k \ln a_{\text{KCl}} \quad (114)$$

$$E_a = E^0 + k \ln(m_{\text{KCl},0}^2 \gamma_{\pm\text{KCl},0}^2) \quad (115)$$

где је:

E_a –електродни потенцијал ћелије (а),

E^0 –стандардни електродни потенцијал,

k – се израчунава као $k=RT/F= 25.69$, где је R , гасна константа, T , температура и F , Фарадејева константа,

a_{KCl} –активност електролита KCl у чистом раствору KCl,

$m_{\text{KCl},0}$ – молалност електролита KCl у чистом раствору KCl,

$\gamma_{\pm\text{KCl},0}$ –средњи јонски коефицијент активности KCl у чистом раствору KCl.

Вредности средњих јонских коефицијената активности KCl су прорачунате применом Pitzer-овог модела, коришћењем параметара који су предложени од стране Archer-а [100].

Стандардни електродни потенцијал се може одредити применом методе линеарне регресије. Вредност стандардног електродног потенцијала која је добијена применом једначина (1) и (2) има вредност $E^0 = 74,36 \text{ mV}$. У табели 14. су наведени подаци за калибрацију: молалности раствора KCl, $m_{\text{KCl},0}$, активност, $\ln a_{\text{KCl}}$ и вредности електродног потенцијала, E_a , а на слици 19. је приказан график зависности електромоторне силе која је мерена у раствору KCl, у функцији $\ln a_{\text{KCl}}$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.

4.5.2. Коефицијент селективности Ag | AgCl електроде за H_2PO_4^- (aq) јоне

Сребро-среброхлоридна електрода представља электроду која је селективна на хлоридне јоне. Међутим H_2PO_4^- (aq) јони могу ометати одређивање хлоридних јона у

мешаном раствору $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, па је потребно одредити коефицијент селективности K^{pot} сребро-среброхлоридне електроде за $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$ јоне. Коефицијент селективности сребро-среброхлоридне електроде за $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$ је одређен у ћелији типа (б). Прорачун је изведен применом једначине:

$$K^{\text{pot}} = [\exp\{(E_b - E^0)/k\}]/\left\{ \left(\gamma_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4}^2 m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^2 \right) \right\}, \quad (116)$$

где је:

E_b – електродни потенцијал ћелије (б),

$m_{\text{KH}_2\text{PO}_4,0}$ – молалност електролита KH_2PO_4 у чистом раствору $\text{KH}_2\text{PO}_4 (\text{aq})$,

$\gamma_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4,0}$ – средњи јонски коефицијент активности KH_2PO_4 у чистом раствору $\text{KH}_2\text{PO}_4 (\text{aq})$.

Вредности средњих јонских коефицијената активности KH_2PO_4 су прорачунате применом Pitzer-овог модела, коришћењем параметара који су предложени од стране Ivanović и сарадника [4].

Применом једначине (3) одређен је коефицијент селективности чија је вредност мања од 10^{-4} , што указује на то да $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$ јони не утичу на одређивање хлоридних јона у мешаном раствору $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$.

4.5.3. Средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Како би се одредио средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ у ћелији (в) изведена је серија мерења за уделе јонске јачине KCl (aq) $y = (0,1046; 0,3004; 0,5014; 0,6998; 0,9001)$ и друга серија мерења за уделе јонске јачине KCl (aq) $y = (0,2001; 0,4009; 0,6001; 0,7995)$.

Јонска јачина раствора, као и удео јонске јачине раствора KCl (aq) дефинисани су релацијама:

$$I_m = m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4} \quad (117)$$

$$y = I_{\text{KCl}}/I = m_{\text{KCl}}/(m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}) \quad (118)$$

Применом Нернстове једначине одређен је средњи јонски коефицијент активности KCl, према релацији:

$$E_m = E^0 + k \ln\{\gamma_{\pm\text{KCl}}^2 m_{\text{KCl}}(m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}) + K^{\text{pot}} \gamma_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4}^2 m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}(m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4})\} \quad (119)$$

где је:

E_m – електродни потенцијал наведене ћелије (в),

m_{KCl} – молалност електролита KCl у мешаном раствору електролита,

$\gamma_{\pm\text{KCl}}$ – средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита,

$m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$ – молалност електролита KH_2PO_4 у мешаном раствору електролита,

$\gamma_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4}$ – средњи јонски коефицијент активности KH_2PO_4 у мешаном раствору електролита.

Ниска вредност K^{pot} указује да се члан у једначини (6) $K^{\text{pot}} \gamma_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4}^{3/2} m_{\pm\text{KH}_2\text{PO}_4}^{1/2} (m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4})$ може занемарити, те се средњи јонски коефицијент активности KCl у мешаном раствору електролита може одредити применом једначине:

$$\ln \gamma_{\pm\text{KCl}} = (E_m - E^0) / 2k - 1/2 \ln \{ m_{\text{KCl}} (m_{\text{KCl}} + m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}) \} \quad (120)$$

У табели 16. приказане су вредности електромоторне силе ћелије (в), молалности KCl и KH_2PO_4 у мешаном раствору $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$ и средњи јонски коефицијент активности KCl, $\gamma_{\pm\text{KCl}}$ који је добијен применом релације (7).

Табела 16. Средњи јонски коефицијент активности KCl, $\gamma_{\pm\text{KCl}}$ у мешаном раствору $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$, молалности m_{KCl} и $m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}$, удео јонске јачине раствора KCl, y и електромоторна сила E_m .

y	$m_{\text{KCl}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{KH}_2\text{PO}_4} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	E_m / mV	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	y	$m_{\text{KCl}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m_{\text{KH}_2\text{PO}_4} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	E_m / mV	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$
<i>I серија мерења</i>				<i>II серија мерења</i>					
0,1046	0,1001	0,9005	-17,33	0,5305	0,2001	0,2011	0,8001	1,57	0,5404
	0,0904	0,8135	-21,43	0,5422		0,1817	0,7228	-2,43	0,5534
	0,0738	0,6638	-30,03	0,5621		0,1493	0,5938	-10,73	0,5732
	0,0561	0,5045	-41,73	0,5889		0,1133	0,4507	-23,03	0,5944
	0,0412	0,3710	-55,03	0,6181		0,0832	0,3311	-36,33	0,6246
	0,0292	0,2629	-70,63	0,6440		0,0595	0,2368	-51,43	0,6509
	(0,0203)	(0,1829)	(-87,43)	(0,6675)		(0,0417)	(0,1659)	(-68,63)	(0,6647)
	(0,0139)	(0,1250)	(-104,73)	(0,6977)		(0,0282)	(0,1123)	(-86,43)	(0,6942)
	(0,0090)	(0,0809)	(-124,33)	(0,7358)		(0,0183)	(0,0729)	(-104,73)	(0,7490)
0,3004	(0,30045)	(0,7012)	(12,37)	(0,5454)	0,4009	0,4011	0,6013	20,97	0,5580
	0,2725	0,6359	8,87	0,5619		0,3623	0,5431	16,87	0,5703
	0,2231	0,5206	-0,43	0,5727		0,2975	0,4460	7,97	0,5840
	(0,1703)	(0,3974)	(-11,13)	(0,6092)		0,2257	0,3385	-3,93	0,6105
	0,1248	0,2913	-25,33	0,6303		0,1658	0,2486	-17,53	0,6380
	0,0891	0,2080	-40,73	0,6541		0,1176	0,1763	-33,73	0,6561
	(0,0620)	(0,1446)	(-58,53)	(0,6784)		0,08170	0,1225	-49,93	0,6892
	(0,0423)	(0,0988)	(75,13)	(0,7051)		(0,0560)	(0,0840)	(-67,83)	(0,7093)
	(0,02743)	(0,0640)	(-94,13)	(0,7517)		(0,0358)	(0,0538)	(-87,53)	(0,7546)

Наставак табеле 16.

0,5014	0,5014	0,5014	27,47	0,5662	0,6001	0,602	0,40127 7	33,37	0,5793
	0,4528	0,4529	23,27	0,5776		0,5439	0,36245 8	28,47	0,5830
	0,3646	0,3646	13,57	0,5940		0,4380	0,29187	18,97	0,601
	0,2791	0,2791	1,87	0,6180		0,3339	0,2225	7,87	0,6237
	0,2017	0,2017	-12,73	0,6435		0,2409	0,16055	-7,93	0,6481
	0,1440	0,1440	-27,93	0,6705		0,1725	0,11498	-23,03	0,6745
	0,1000	0,1000	-44,93	0,6935		0,120	0,0804	-38,83	0,7091
	(0,0686)	(0,0686)	(-62,43)	(0,7194)		0,082	0,0550	-56,53	0,7343
	(0,0435)	(0,0435)	(-83,03)	(0,7594)		0,0532	0,0354	-76,83	0,7671
0,6998	0,7026	0,3014	37,57	0,58184 677	0,7995	0,8031	0,2015	42,17	0,5950
	0,6315	0,2709	32,97	0,5919		0,7254	0,1820	37,77	0,6047
	0,5193	0,2228	24,370	0,6089		0,5840	0,1465	27,57	0,6159
	0,3962	0,1699	12,17	0,6294		0,4452	0,1117	14,87	0,6310
	(0,2868)	(0,1238)	(-2,23)	(0,6568)		0,3246	0,0814	0,57	0,6551
	0,2051	0,0880	-17,93	0,6768		(0,2317)	(0,0581)	(-14,13)	(0,6894)
	(0,1426)	(0,0612)	(-33,93)	(0,7130)		(0,1617)	(0,0406)	(-30,63)	(0,7166)
	0,0978	0,0420	-51,33	0,7405		(0,1104)	(0,0277)	(-47,53)	(0,7551)
	0,0621	0,0266	-72,63	0,7707		0,0711	0,0178	-68,63	0,7776
0,9001	0,9047	0,1004	45,67	0,5960	y	$m_{\text{KCl},0}/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\ln a_{\text{KCl},0}$	E_a/mV	$\gamma_{\pm\text{KCl},\text{calc}}$
	0,8153	0,0905	41,07	0,6087	1,0	0,9975	-1,0142	48,27	0,6037
	(0,6679)	(0,0741)	(32,17)	(0,6249)		0,8215	-1,3651	38,47	0,6152
	(0,5101)	(0,0566)	(19,97)	(0,6453)		0,6072	-1,9072	25,87	0,6347
	(0,3692)	(0,0409)	(5,07)	(0,6672)		0,4364	-2,4963	10,17	0,6577
	(0,2598)	(0,0288)	(-10,83)	(0,6957)		0,3174	-3,0637	-4,43	0,6810
	(0,1822)	(0,0202)	(-27,23)	(0,7209)		0,2365	-3,5870	-17,83	0,7030
	(0,1253)	(0,0139)	(-45,13)	(0,7401)		0,1814	-4,0634	-30,53	0,7230
	(0,0816)	(0,0090)	(-63,63)	(0,7929)		0,1425	-4,4965	-41,63	0,7410

*Вредности у загради су занемарене у обради података применом сва три модела.

5. Обрада и дискусија резултата

У поглављу 5. приказани су и дискутовани резултати обраде података применом различитих термодинамичких модела у системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) и $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq). Разматрањем понашања коефицијената активности електролита са фосфатним јонима, у мешаним системима, у функцији јонске јачине раствора и удела јонске јачине електролита омогућен је увид у сложене интеракције јона као последице мешања електролита

5.1. Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq)

Обрада и дискусија резултата приказана је у двокомпонентним системима NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq), применом Pitzer-овог и Clegg-овог модела, као и у трокомпонентном систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) применом Pitzer-овог, Schachard-овог и Clegg-овог модела.

5.1.1. Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система

5.1.1.1. Систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15\text{ K}$

Експериментални резултати за систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15\text{ K}$ приказани у табели 3. поређени су са резултатима изопиестичких мерења из следећих објављених студија: Scherge [10], Scatchard and Breckenridge [11], са резултатима хигрометријских мерења од стране Mohamed El Guendouzi и Asma Benbiyi [13], Childs [14], Stokes [15], затим Wood и Platford [18], Filippov и Charykova [19], Platford [101], Filippov и сарадници [102]. У табели 17. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, експерименталне молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15\text{ K}$, експериментално одређени осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [10, 11, 13-15, 18 – 20, 101, 102] Pitzer-овим моделом.

Табела 17. Молалности референтног раствора, m_{ref} , молалности раствора NaH_2PO_4 (aq), m , на температури $T=298,15$ К, осмотски коефицијент и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ из литературе [10, 11, 13-15, 18-20-, 101, 102] Pitzer-овим моделом.

Childs и сарадници [14]			
$m_{\text{R (KCl)}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
0,8729	1,0108	0,7758	-0,0002
1,0328	1,2218	0,7603	0,0001
1,0796	1,2852	0,7559	-4,3709
1,3975	1,7276	0,7313	-0,0008
1,4095	1,7450	0,7303	-0,0010
2,2144	2,9172	0,6985	-0,0013
3,1866	4,3284	0,6956	0,0016
4,5911	6,2868	0,7186	-0,0016
4,7539	6,4996	0,7231	-0,0020
$m_{\text{R (NaCl)}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
0,8599	1,0330	0,7757	0,0014
0,9190	1,1209	0,7658	-0,0016
1,0760	1,3452	0,7521	-0,0005
1,1948	1,5224	0,7420	-0,0003
1,2699	1,6398	0,7348	-0,0013
1,3750	1,8003	0,7285	-0,0004
1,5186	2,0291	0,7191	-0,0012
1,8490	2,5712	0,7036	-0,0021
2,1149	3,0144	0,6970	-0,0015
2,5614	3,7718	0,6930	-0,0003
3,1242	4,7232	0,6991	0,0026
3,6115	5,5733	0,7065	-0,0001
3,9004	6,0674	0,7140	-0,0015

Наставак табеле 17.

Scatchard and Breckenridge [11]			
$m_{\text{R (NaCl)}} \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	$m \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\Delta\phi$
0,9529	1,1679	0,7632	-0,0007
0,9277	1,1305	0,7668	0,0001
0,8927	1,0871	0,7662	-0,0038
0,8899	1,0792	0,7693	-0,0013
0,7927	0,9426	0,7817	-0,0002
0,7838	0,9316	0,7818	-0,0010
0,7720	0,9239	0,7761	-0,0074
0,7209	0,8468	0,7894	-0,0013
0,6951	0,8120	0,7931	-0,0010
0,6190	0,7139	0,8015	-0,0028
0,6012	0,6881	0,8072	-0,0003
0,5541	0,6322	0,8088	-0,0049
0,5438	0,6167	0,8136	-0,0020
0,4811	0,5374	0,8251	-0,0006
0,4611	0,5143	0,8261	-0,0027
0,4445	0,4931	0,8302	-0,0015
0,4284	0,4739	0,8325	-0,0020
0,3826	0,4191	0,8404	-0,0022
0,3286	0,3548	0,8527	-0,0004
0,2445	0,2596	0,8679	-0,0028
0,2049	0,2151	0,8795	-0,0008
0,1909	0,1993	0,8846	0,0007
0,1844	0,1929	0,8838	-0,0016
0,1299	0,1338	0,9013	0,0003

Stokes [15]

Наставак табеле 17.

$m_{\text{R (KCl)}} \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	$m \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\Delta\phi$
0,1240	0,1262	0,9057	0,0024
0,1442	0,1479	0,8959	-0,0011
0,1955	0,2020	0,8838	0,0005
0,3116	0,3285	0,8590	0,0013
0,3332	0,3526	0,8548	0,0013
0,4429	0,4782	0,8346	0,0007
0,5105	0,5570	0,8247	0,0016
0,5366	0,5897	0,8185	-0,0004
0,7545	0,8520	0,7953	0,0051
0,8944	1,0320	0,7787	0,0044
0,9092	1,0520	0,7766	0,0039
1,0220	1,2090	0,7602	-0,0008
1,3050	1,5900	0,7408	0,0022
1,3670	1,6730	0,7383	0,0037
1,4850	1,8430	0,7295	0,0023
1,5900	1,9920	0,7241	0,0025
1,8110	2,3120	0,7140	0,0022
1,8320	2,3480	0,7115	0,0007
1,8700	2,4050	0,7096	0,0002
1,9190	2,4690	0,7102	0,0023
2,0040	2,6300	0,6976	-0,0069
2,2460	2,9560	0,6998	0,0005
2,4030	3,1820	0,6983	0,0016
2,4050	3,1840	0,6985	0,0019
2,4720	3,2900	0,6961	0,0004
2,6300	3,5280	0,6935	-0,0006

Наставак табеле 17.

2,7790	3,7410	0,6939	0,0005
2,8590	3,8580	0,6938	0,0006
2,9240	3,9450	0,6951	0,0019
3,1200	4,2320	0,6953	0,0016
3,3450	4,5470	0,6982	0,0030
3,5770	4,8680	0,7021	0,0044
3,7700	5,1360	0,7053	0,0047
3,9620	5,4140	0,7071	0,0028
4,0570	5,5610	0,7069	0,0004
4,1190	5,6240	0,7109	0,0034
4,8100	6,5850	0,7233	-0,0039
Рајићевић и сарадници [20]			
$m_R(\text{Na}_2\text{SO}_4)(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
1,6082	2,1563	0,6991	
1,0803	1,4153	0,7329	
0,9562	1,2524	0,7416	
0,7626	0,9804	0,7732	
0,6679	0,8644	0,7789	
0,5833	0,7419	0,8039	
0,5423	0,6865	0,8138	
0,5187	0,6615	0,8114	
0,5053	0,6491	0,8077	
$m_R(\text{NaCl})(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	
2,6742	3,8688	0,7103	
2,3359	3,4008	0,6914	
2,5164	3,2179	0,7958	

Наставак табеле 17.

1,9702	2,8913	0,6713	
1,8510	2,6819	0,6753	
1,7038	2,4269	0,6813	
1,5834	2,3663	0,6452	
El Guendozi i Benbiyi [13]			
	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
	0,10	0,9180	0,0061
	0,20	0,8780	-0,0057
	0,30	0,8650	0,0021
	0,40	0,8450	-0,0007
	0,50	0,8340	0,0032
	1,00	0,7830	0,0060
	1,50	0,7480	0,0048
	2,00	0,7240	0,0027
	2,50	0,7080	0,0008
	3,00	0,6960	-0,0027
	3,50	0,6880	-0,0063
	4,00	0,6890	-0,0042
	4,50	0,6900	-0,0049
	5,00	0,6970	-0,0020
	5,50	0,7050	-0,0005
	6,00	0,7140	-0,0002
	6,50	0,7250	-0,0001
	7,00	0,7400	0,0016
	7,50	0,7580	0,0040
	7,90	0,7790	
Platford [101]			

Наставак табеле 17.

m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
0,1706	0,1776	0,88864	-0,0005
0,4401	0,4889	0,82905	-0,0033
0,6020	0,6903	0,80576	-0,0012
0,6484	0,7498	0,80003	-0,0004
0,6546	0,7547	0,80258	0,0026
1,4772	1,9743	0,71740	-0,0048
2,5862	3,8180	0,69230	-0,0010
4,0590	6,3340	0,71901	-0,0022
Wood and Platford [18]			
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
0,1463	0,1517	0,89393	-0,0020
0,2797	0,2984	0,86335	0,0002
0,5251	0,5916	0,81860	-0,0009
1,3441	1,7539	0,72981	-0,0011
2,8160	4,1988	0,69527	0,0017
4,1234	6,4550	0,71970	-0,0044
Scharge и сарадници [10]			
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
1,7354	2,3706	0,71170	0,00144
1,0637	1,3237	0,75518	0,0017
0,7015	0,8172	0,79545	0,0019
0,4698	0,5225	0,82842	0,0007
0,7563	0,8907	0,78825	0,0017
0,6201	0,7116	0,80554	0,0009
0,4739	0,5256	0,83078	0,0035

Наставак табеле 17.

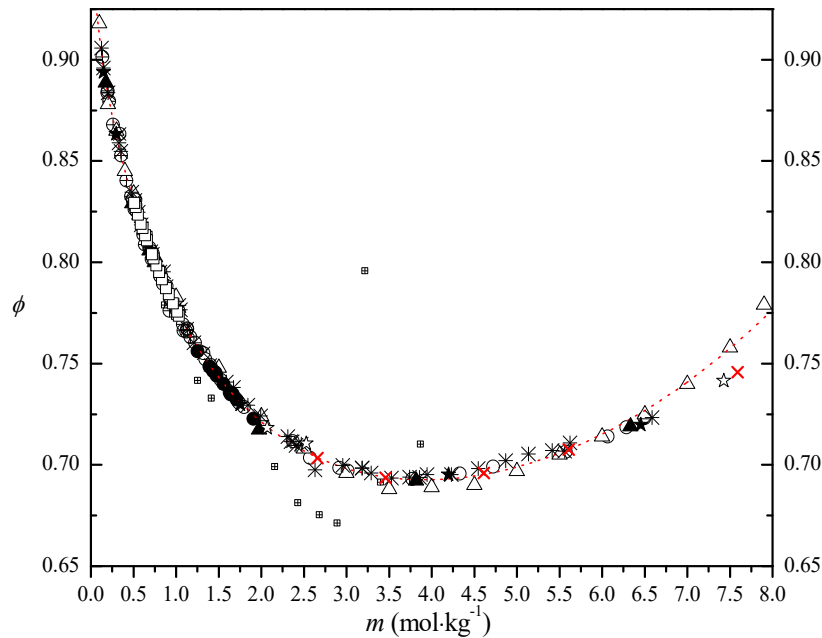
0,3151	0,3360	0,86338	0,0070
1,1165	1,4037	0,74927	0,0006
0,9307	1,1335	0,76728	0,0008
0,6332	0,7281	0,80421	0,0014
Filipov and Charykova [19]			
$m_{\text{R (NaCl)}} \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	$m \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\Delta\phi$
1,545	2,070	0,7182	-0,0007
1,838	2,529	0,7106	0,0040
4,708*	7,427	0,7415	/
Filipov и сарадници [102]			
$m_{\text{R (NaCl)}} \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	$m \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\Delta\phi$
1,9068	2,661	0,7034	-0,0005
2,3765	3,457	0,6937	-0,0008
3,05	4,610	0,6960	0,0004
3,6342	5,608	0,7075	0,0003
4,808	7,589	0,7458	/
експериментални подаци			
$m_{\text{R (KCl)}} \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	$m \text{ (mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{)}$	ϕ	$\Delta\phi$
1,52761	1,90824	0,72273	-0,0019
1,38603	1,71070	0,73221	-0,0006
1,35529	1,66591	0,73491	00002
1,34339	1,65133	0,73475	-0,0008
1,32715	1,62867	0,73577	-0,0009
1,27642	1,55638	0,73993	-0,0003
1,21910	1,47717	0,74397	-0,0005
1,21058	1,46366	0,74549	0,0003

Наставак табеле 17.

1,20221	1,45304	0,74566	-0,0002
1,18997	1,43687	0,74625	-0,0005
1,17612	1,41768	0,74742	-0,0004
1,15563	1,39059	0,74850	-0,0009
1,05384	1,25406	0,75599	-0,0020

*Вредности назначене црвено у табели нису разматране у даљој обради података јер показују значајна одступања у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада као и из објављених студија [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102].

На слици 20. је приказан график зависности експериментално одређених осмотских коефицијената раствора NaH_2PO_4 (aq) у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.



Слика 20. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К: *– Stokes [15], \oplus –Pavićević и сарадници [20]; \oplus – Scatchard and Breckenridge [11], \circ –Childs [14], \otimes –Scharge [10], \triangle – El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], \star –Wood и Platford [18], \blacktriangle –Platford [101], \star –Filippon и Charykova [19], \times –Filippon и сарадници [102], \square –експериментални подаци из табеле 4.

Термодинамички подаци за систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К могу се наћи у објављеним студијама [10, 11, 13-15, 18-20, 101, 102] у којима су коришћени различити референтни раствори. Вредности осмотских коефицијената из студије [20] за систем NaH_2PO_4 (aq) нису разматране у даљој обради података јер показују значајна одступања у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада и објављених студија [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102], као што се може видети на слици 21. Експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената из студија [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102] су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и NaCl (aq) [100, 103].

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем NaH_2PO_4 (aq) из литературе [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102] на температури $T=298,15$ К коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 18.

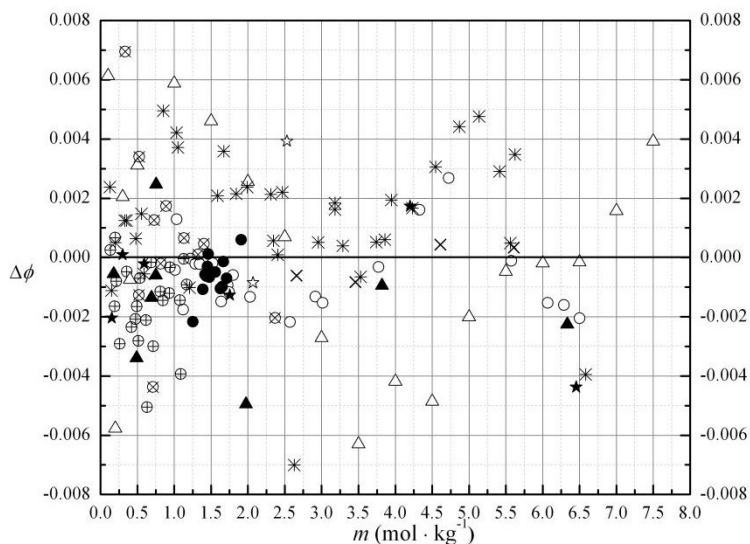
Табела 18. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.

Проширен Pitzer-ов модел	NaH ₂ PO ₄ (aq)	Clegg-Pitzer-Brimblecombe модел
$\alpha_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$		$\alpha_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 8,0$
$\omega_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$		
$\beta_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = -0,168499$		$B_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = -6,6459$
$\beta_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 0,319280$		
$C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0049988$		$W_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = -2,7755$
$C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0956196$		$U_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = -4,5297$
$u(\phi) = 0,0024$		$u(\phi) = 0,0028$

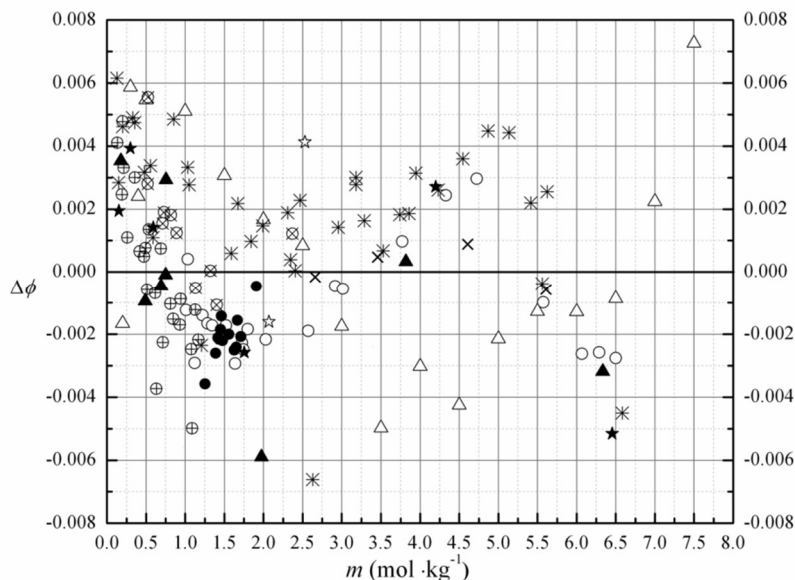
За систем NaH_2PO_4 (aq) параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела су прорачунати коришћењем 145, односно 143 вредности осмотских коефицијената које обухватају експерименталне податке из табеле 2. и литературне изворе [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102]. Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) $m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0,9239$ [11], 0,1 (Clegg) и 7,9 [13], 0,3360 (Clegg) [10], 7,427 [19] и 7,589 [102] су занемарене у обради података јер су разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената $\Delta\phi \geq 0,0075$.

На основу вредности стандардних девијација фитовања експерименталних података за систем NaH_2PO_4 (aq) које износе $u(\phi) = 0,0024$ и $u(\phi) = 0,0028$ може се закључити да проширени Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента у систему NaH_2PO_4 (aq). Како се наведеним моделима поуздано могу одредити осмотски коефицијенти за вредности молалности NaH_2PO_4 (aq) које су $\leq 7,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, за вредности молалности $\geq 6,0$ уочена су велика одступања у различитим литературним изворима [13, 19, 102].

Слике 21. и 22. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15 \text{ K}$.



Слика 21. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15 \text{ K}$: * – Stokes [15], \oplus – Scatchard and Breckenridge [11], \circ – Childs [14], \otimes – Schrage [10], \triangle – El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], \star – Wood и Platford [18], \blacktriangle – Platford [101], \star – Filippov и Charykova [19], \times – Filippov и сарадници [102], \square – експериментални подаци из табеле 4.



Слика 22. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К: *– Stokes [15], \oplus – Scatchard and Breckenridge [11], \circ – Childs [14], \otimes –Scharge [10], \triangle – El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], \star –Wood и Platford [18], \blacktriangle –Platford [101], \star –Filippon и Charykova [19], \times –Filippon и сарадници [102], \square – експериментални подаци из табеле 4.

Како се може видети из графика који су приказани на сликама 21. и 22. оба оптимизована модела задовољавајуће описују понашање експериментално одређених осмотских коефицијената у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq), нарочито до вредности молалности NaH_2PO_4 (aq) које су $m \leq 4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pitzer-ов проширени модел боље фитује експерименталне резултате осмотских коефицијената у односу на Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел за вредности молалности NaH_2PO_4 (aq) које су $m \leq 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Осмотски коефицијенти за систем NaH_2PO_4 (aq) на $T = 298,15$ К су у сагласности са резултатима из литературе при нижим вредностима јонских јачина а значајне разлике у резултатима се јављају када су јонске јачине $I_m > 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, те су неопходна додатна мерења својстава у циљу боље карактеризације система.

5.1.1.2. Систем KH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К

Постоји прилично обиман број студија за систем KH_2PO_4 (aq) у којима се могу наћи вредности осмотских коефицијената на температури $T = 298,15$ К [10, 11, 13-17]. У табели 19. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, молалности раствора

KH_2PO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ К, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [10, 11, 13-17] Pitzer-овим моделом.

Табела 19. Молалности референтног раствора, m_R , молалности раствора KH_2PO_4 (aq), m , на температури $T = 298,15$ К, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ , из литературе [10, 11, 13-17] Pitzer-овим моделом.

Експериментални подаци				
m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
1,52761	2,13037	0,6474	-0,0003	-0,0002
1,38603	1,88441	0,6647	0,0007	0,0008
1,35529	1,83571	0,6669	-0,0001	-0,0005
1,34339	1,81590	0,6682	-0,0001	-0,0008
1,32715	1,78658	0,6707	0,0005	0,0006
1,27642	1,69922	0,6777	0,0017	0,0017
1,21058	1,59649	0,6849	0,00021	0,0002
1,20221	1,58199	0,6878	0,00057	0,0005
1,18997	1,56370	0,6857	0,0002	0,0002
1,17612	1,54047	0,6878	0,0004	0,0004
1,15563	1,50727	0,6906	0,0006	0,0005
1,05384	1,34659	0,7041	0,0010	0,0009
Scatchard and Breckenridge [11]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,95289	1,25414	0,7106	-0,0006	-0,0008
0,92773	1,21154	0,7155	0,0004	0,0002
0,89267	1,15619	0,7204	-0,0002	-0,0002
0,88989	1,15350	0,7197	-0,0009	-0,0012
0,79265	1,00109	0,7360	-0,0004	-0,0006
0,78377	0,98764	0,7374	-0,0005	-0,0007

Наставак табеле 19.

0,77198	0,96882	0,7401	0,0008	-0,0007
0,72093	0,89257	0,7489	0,0006	-0,0003
0,69512	0,85528	0,7530	-0,0003	-0,0004
0,61902	0,74374	0,7694	0,0017	0,0018
0,60786	0,73077	0,7687	-0,0008	-0,000
0,60115	0,72163	0,7697	-0,0010	-0,0009
0,55410	0,65576	0,7798	-0,0003	0,0009
0,54381	0,64174	0,7818	-0,0004	-0,0003
0,48114	0,55594	0,7975	0,0020	0,0025
0,46114	0,53097	0,8001	0,0005	0,0011
0,44452	0,50715	0,8073	0,0037	0,0044
0,42844	0,48849	0,8077	0,0008	0,0016
0,40561	0,45757	0,8161	0,0037	0,0046
0,38264	0,42976	0,8196	0,002	0,0030
0,37021	0,41453	0,8221	0,0017	0,0027
0,32862	0,36330	0,8327	0,0021	0,0033
0,24445	0,26331	0,8558	0,0029	0,0042
0,20494	0,21872	0,8651	0,0006	0,0021
0,19085	0,20218	0,8721	0,0030	0,0045
0,18440	0,19548	0,8719	0,0009	0,00240
0,12992	0,13535	0,8912	0,0012	0,0026
0,11553	0,12018	0,8941	-0,0014	-0,0004
Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16]				
$m_{\text{R (NaCl)}}$ (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,5690	0,6874	0,7642		
1,0054	1,3325	0,7073	0,0031	0,0029

Наставак табеле 19.

1,0685	1,4546	0,6905	-0,0036	-0,0037
1,1395	1,5709	0,6840	-0,0011	-0,0012
1,3390	1,9158	0,6654	0,0032	0,0033
1,3695	1,9913	0,6558	-0,0019	-0,0018
Scharge и сарадници [10]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,7110	0,8777	0,7509	0,0002	0,0002
0,5512	0,6515	0,7807	0,00005	0,0003
0,3854	0,4336	0,8182	0,0014	0,0024
0,2011	0,2147	0,8649	-0,0007	0,0008
1,1818	1,6385	0,6815	0,0012	0,0012
0,8958	1,1612	0,7199	-0,000	-0,000
0,5842	0,6975	0,7735	-0,0006	-0,0004
0,2225	0,2398	0,8560	-0,0030	-0,0015
1,2711	1,7969	0,6712	0,0017	0,0018
1,0147	1,3525	0,7035	0,0010	0,0009
0,7448	0,9262	0,7462	0,0013	0,0012
0,4552	0,5218	0,8036	0,00246	0,0031
1,3011	1,8522	0,6675	0,0015	0,0016
1,2027	1,6745	0,6793	0,0016	0,0016
0,8539	1,0919	0,7286	0,0017	0,0015
0,4029	0,4537	0,8176	0,0045	0,0054
1,1165	1,5254	0,6895	0,0009	0,0009
0,9307	1,2153	0,7156	0,0009	0,0007
0,6332	0,7637	0,7667	0,0017	0,0018
Stokes[15]				

Наставак табеле 19.

$m_{\text{R (KCl)}}$ (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,0972	0,0993	0,9071	0,0034	0,0046
0,1115	0,1148	0,8973	-0,0002	0,0011
0,1355	0,1412	0,8829	-0,0050	-0,0036
0,1512	0,1578	0,8795	-0,0029	-0,0015
0,1632	0,1708	0,8757	-0,0026	-0,0012
0,2580	0,2764	0,8479	-0,0019	-0,0005
0,3481	0,3814	0,8251	-0,0018	-0,0007
0,3669	0,4029	0,8226	-0,0004	0,0010
0,3736	0,4123	0,8183	-0,0025	-0,0015
0,3972	0,4425	0,8100	-0,0051	-0,0042
0,4994	0,5636	0,7975	0,0032	0,0038
0,5240	0,5942	0,7934	0,0040	0,0045
0,6134	0,7130	0,7731	0,0012	0,0013
0,6134	0,7157	0,7702	-0,0013	-0,0012
0,6351	0,7450	0,7660	-0,0015	-0,0014
0,7126	0,8503	0,7527	-0,0012	-0,0013
0,7437	0,8940	0,7471	-0,0016	-0,0017
0,7850	0,9523	0,7404	-0,0015	-0,0016
0,9268	1,1590	0,7186	-0,0015	-0,0017
0,9600	1,2060	0,7155	-0,0001	-0,0003
0,9772	1,2300	0,7142	0,0008	0,0006
1,0810	1,3950	0,6973	-0,0016	-0,0017
1,1220	1,4520	0,6957	0,001	0,0013
1,1860	1,5550	0,6872	0,0009	0,0008
1,1960	1,5700	0,6865	0,0013	0,0012

Наставак табеле 19.

1,3090	1,7520	0,6744	0,0019	0,0020
1,3470	1,8200	0,6685	0,0004	0,0005
Simanova i Shults[17]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,721	0,906	0,7379		
0,854	1,094	0,7273	0,0007	0,0005
1,026	1,365	0,7052	0,0038	0,0036
1,053	1,441	0,6864		
1,259	1,778	0,6715	0,0007	0,0008
1,421	2,095	0,6485	-0,0035	-0,0034
1,440	2,140	0,6350		
Childs и сарадници [14]				
m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,7164	0,8528	0,7545	0,0008	0,0008
0,7704	0,9285	0,7452	0,0006	0,0004
0,7889	0,9530	0,7435	0,001	0,0015
0,8455	1,0367	0,7326	-0,00002	-0,0020
0,9311	1,1618	0,7202	0,0003	0,0001
1,0505	1,3430	0,7037	0,0004	0,0002
1,2517	1,6662	0,6775	-0,0008	-0,0008
1,3476	1,8202	0,6687	0,0006	0,0007
1,5288	2,1290	0,6507	0,0005	0,0006
1,5612	2,1866	0,6474	0,0002	0,0003
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,8599	1,1022	0,7270	0,0012	0,0010

Наставак табеле 19.

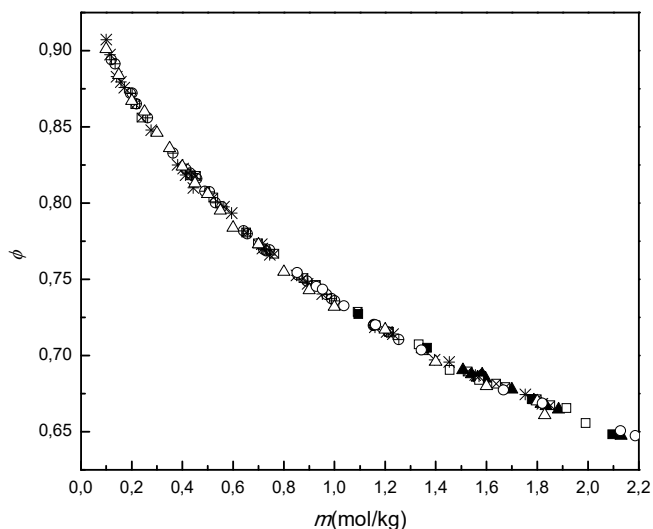
0,9190	1,2005	0,7150	-0,0011	-0,0013
1,0760	1,4588	0,6935	-0,0002	-0,0003
1,1948	1,6648	0,6785	0,0001	0,0001
1,2699	1,8005	0,6692	-0,0006	-0,00003
1,3750	1,9928	0,6581	0,0005	0,0006

Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13]

$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi(\text{Pitzer})$	$\Delta\phi(\text{Clegg})$
0,1000	0,9010	-0,0024	-0,0012
0,1500	0,8840	-0,0010	0,0004
0,2000	0,8670	-0,0027	-0,0012
0,2500	0,8600	0,0037	0,0051
0,3000	0,8460	0,0017	0,0030
0,3500	0,8360	0,0026	0,0038
0,4000	0,8240	0,0008	0,0018
0,4500	0,8130	-0,0007	0,0001
0,5000	0,8060	0,0011	0,0019
0,5500	0,7950	-0,0014	-0,0009
0,6000	0,7840	-0,0045	-0,0040
0,7000	0,7730	-0,0007	-0,0005
0,8000	0,7550	-0,0053	-0,0053
0,9000	0,7430	-0,0049	-0,0050
1,0000	0,7320	-0,0046	-0,0047
1,2000	0,7170	0,0008	0,0060
1,4000	0,6960	-0,0025	-0,0026
1,6000	0,6800	-0,0030	-0,0030
1,8000	0,6700	0,0007	0,0007
1,8300	0,6610	-0,0064	-0,0063

*Вредности назначене црвеним у табели нису разматране у даљој обради података јер су разлике између експериментаних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената износиле $\Delta \phi \geq 0,0075$.

На слици 23. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената у систему KH_2PO_4 (aq) из студија [10, 11, 13-17] који су сагласни са експерименталним резултатима из овог рада.



Слика 23. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К: * Stokes[15], \oplus Scatchard and Breckenridge [11], \blacksquare Simanova i Shults[17], \circ Childs и сарадници [14], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16], \boxtimes Scharge и сарадници [10], \triangle Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], \blacktriangle експериментални подаци из овог рада.

Вредности осмотских коефицијената за систем KH_2PO_4 (aq) из студија [10, 11, 13-17] које су приказане на слици 23. су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и NaCl (aq) [100, 103].

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем KH_2PO_4 (aq) [10, 11, 13-17] на температури $T=298,15$ К коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 20.

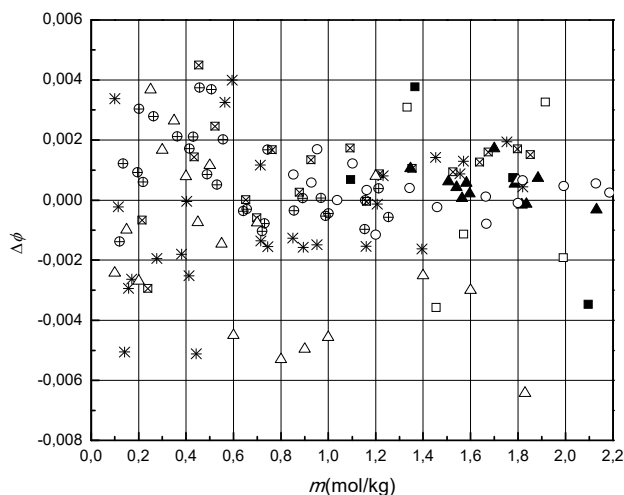
Табела 20. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.

Проширен Pitzer-ов модел	Clegg–Pitzer–Brimblecombe модел
KH_2PO_4 (aq)	
$\alpha_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$	$\alpha_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 8,0$
$\omega_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$	$B_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = -12,2505$
$\beta_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = -0,187619$	$W_{w,\text{KH}_2\text{PO}_4} = -2,3125$
$\beta_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 0,199972$	$U_{w,\text{KH}_2\text{PO}_4} = -4,8226$
$C_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0057215$	$V_{w,\text{KH}_2\text{PO}_4} = 0$
$C_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,086574$	
$u(\phi) = 0,0020$	$u(\phi) = 0,0022$

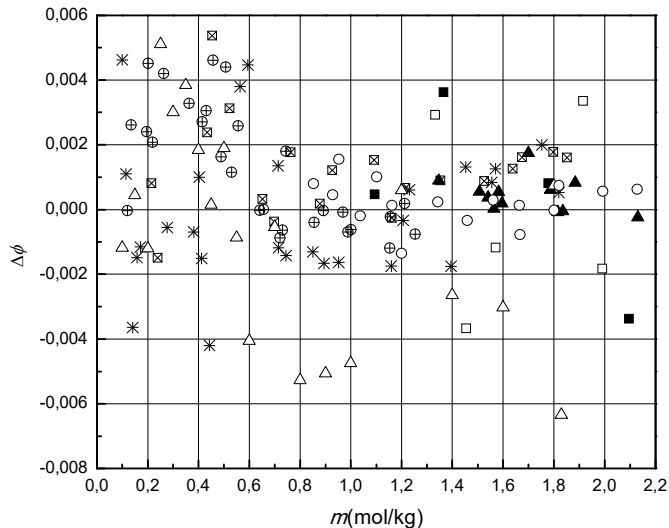
За систем KH_2PO_4 (aq) параметри модела су прорачунати коришћењем 131 вредности осмотских коефицијената (експерименталних података из табеле 2. и литературних извора [10, 11, 13-17]). Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора KH_2PO_4 (aq) $m = 0,906 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $m = 1,441 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $m = 2,140 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [17] и $m = 0,6874 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [16] су занемарене у даљој обради јер су разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената $\Delta\phi \geq 0,0075$.

На основу вредности стандардних девијација фитовања експерименталних података за систем KH_2PO_4 (aq) које износе $u(\phi) = 0,0020$ и $u(\phi) = 0,0022$ може се закључити да проширени Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента у систему KH_2PO_4 (aq) за вредности молалности које су $m \leq 2,187 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Слике 24. и 25. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора KH_2PO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К.



Слика 24. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора K_2HPO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15$ К: * Stokes[15], \oplus Scatchard and Breckenridge [11], \blacksquare Simanova i Shults[17], \circ Childs и сарадници [14], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16], \boxtimes Scharge и сарадници [10], Δ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], \blacktriangle експериментални подаци из овог рада.

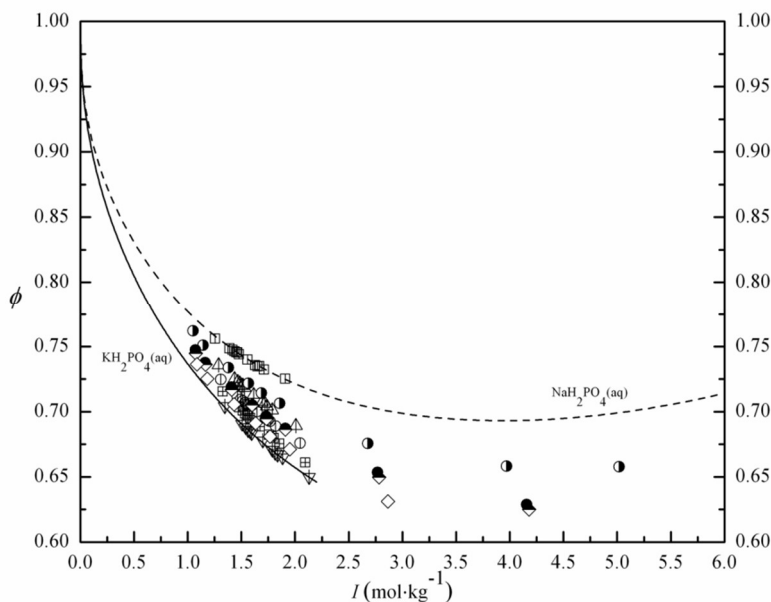


Слика 25. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора K_2HPO_4 (aq) применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe модела на температури $T=298,15$ К: * Stokes[15], \oplus Scatchard and Breckenridge [11], \blacksquare Simanova i Shults[17], \circ Childs и сарадници [14], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16], \boxtimes Scharge и сарадници [10], Δ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], \blacktriangle експериментални подаци из овог рада.

Како се може видети из графика који су приказани на сликама 24. и 25. оба оптимизована модела задвољавајуће описују понашање осмотских коефицијената у функцији молалности раствора KH_2PO_4 (aq). Највеће одступање експерименталних вредности осмотских коефицијената које су прорачунате моделом Pitzer-а у односу на вредности добијене Slegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, осим једне вредности, износи 0,001.

5.1.2. Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$

Експерименталне вредности осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), за различите уделе јонске јачине NaH_2PO_4 (aq) $y = (0; 0,19108; 0,38306; 0,58192 \text{ и } 1)$ су одређене изопиестичком методом. На слици 26. је приказан график зависности експериментално одређених осмотских коефицијената мешаног раствора, као и чистих раствора NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq) at $T = 298.15 \text{ K}$ у функцији јонске јачине I_m из овог рада и студије [36].



Слика 26. Зависност осмотских коефицијената од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$ из овог рада: \square , $y=0$; \square с \bullet , $y=0,19108$; \odot , $y=0,38306$; \triangle , $y=0,58192$; \square с \times , $y=1$ и студије Childs и сарадници [36]: \diamond , $y = 0.2620$; \diamond с \bullet , $y = 0.4968$; \bullet , $y = 0.5257$; \bullet с \bullet , $y = 0.7552$.

Са слике 26. може се уочити да вредности осмотских коефицијената у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) опадају са порастом јонске јачине раствора. Вредности осмотских

коэффицијената NaH_2PO_4 (aq) су више од вредности KH_2PO_4 (aq) у приказаном опсегу јонске јачине раствора. У наведеној области јонске јачине раствора не долази до преклапања вредности осмотских коэффицијената. Овај тренд понашања је очекиван имајући у виду сличне структуре конституената који чине мешани раствор. У студији [23] вредности осмотских коэффицијената K_2HPO_4 (aq) су више од вредности Na_2HPO_4 (aq), што је супротан тренд понашања осмотских коэффицијената у зависности од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) који су добијени у овом раду. Уочено неслагање може се објаснити израженијим интеракцијама јонских парова електролита Na_2HPO_4 (aq) у односу на електролит K_2HPO_4 (aq) при једнаким јонским јачинама, што није случај у системима MH_2PO_4 (aq), где је $M = \text{Na}, \text{K}$.

Резултати мерења из студије [36] показују ниже вредности осмотских коэффицијената за $\sim 0,005$ у односу на резултате мерења који су добијени у оквиру овог рада. Како су у оквиру овог истраживања осмотски коэффицијенти двокомпонентних раствора NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq) од којих су прављени мешани раствори сагласни са подацима из литературних извора [10, 11, 13-19, 101, 102], може се закључити да су експериментални резултати осмотских коэффицијената за трокомпонентни систем поуздани. Са друге стране, Childs и сарадници [17] су припрему узорака извели мерењем анхидрованих соли NaH_2PO_4 (cr) и KH_2PO_4 (cr) директно из посуде и сушењем узорака на температури $T=423$ К, што резултате погрешним, нижим вредностима осмотских коэффицијената услед садржаја вишка воде у узорцима. Мерења у студији [36] су изведена у ширем опсегу јонске јачине раствора у односу на вредности из овог рада, те су подаци из студије [36] коришћени у даљој обради података.

Експерименталне вредности осмотских коэффицијената за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) су обрађене следећим моделима: Pitzer-овим моделом Scatchard-овим моделом и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом. Параметри модела за чисте растворе електролита NaH_2PO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq), као и параметри мешања који су потребни за обраду података трокомпонентног система одређени су коришћењем експерименталних резултата из рада, као и података за осмотске коэффицијенте доступних у студији [17]. Вредности параметара модела за чисте растворе електролита који чине мешани раствор преузети су за NaH_2PO_4 (aq) из табеле 18., а за KH_2PO_4 (aq) из табеле 20.

5.1.2.1. Обрада осмотских коэффицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) применом проширеног Pitzer-овог модела

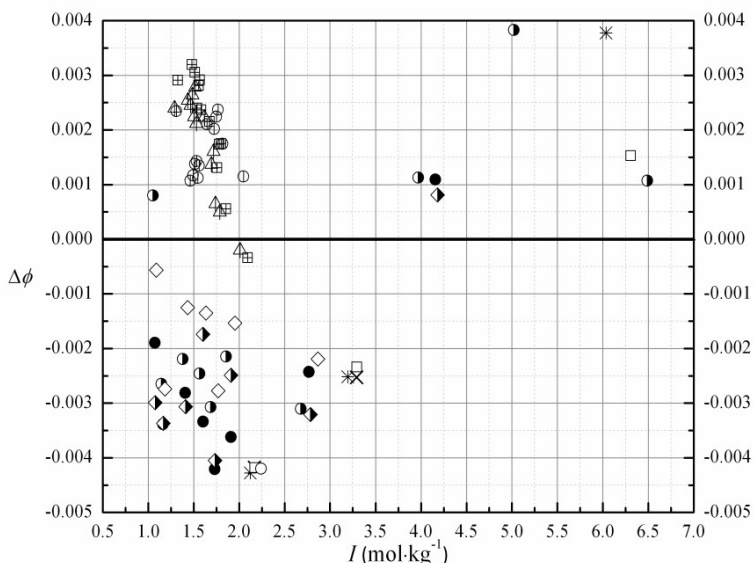
У табели 21. дати су процењени параметри мешања $\theta_{\text{Na,K}}$ и $\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела (без електростатичких параметара вишег реда) за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ К.

Табела 21. Параметри мешања $\theta_{\text{Na,K}}$ и $\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К и стандардне девијације $u(\phi)$.

$\theta_{\text{Na,K}} (\text{m}^\circ)$	$\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} (\text{m}^\circ)^2$	$u(\phi)$
—	—	$8,1 \times 10^{-3}$
$-1,46 \times 10^{-2}$	—	$3,3 \times 10^{-3}$
—	$-4,4358 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$
$-4,1064 \times 10^{-3}$	$-2,881 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К применом проширеног Pitzer-овог модела добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 8,1 \times 10^{-3}$ до $u(\phi) = 2,5 \times 10^{-3}$. Најнижа вредност стандардне девијације ($u(\phi) = 0,0025$) применом проширеног Pitzer-овог модела добијена је укључивањем у прорачун два параметра мешања.

На слици 27. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ из овог рада, добијене применом два параметра мешања: $\theta_{\text{Na,K}} = -4,1064 \times 10^{-3}$ и $\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -2,881 \times 10^{-3}$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 $y=0,19108$; $0,38306$ и $0,58192$ и из студије [36].



Слика 27. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $\theta_{\text{Na,K}} = -4,1064 \times 10^{-3}$ и $\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -2,881 \times 10^{-3}$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 : \boxplus , $y=0,19108$; \square , $y=0,38306$ и за $y=0,58192$, и студије Childs и сарадници [36]: \diamond , $y = 0,2620$; \blacklozenge , $y = 0,4968$; \bullet , $y = 0,5257$; \bigcirc , $y = 0,7552$; \square , $y = 0,6893$; \times , $y = 0,5157$; \square , $y = 0,5046$; \circ , $y = 0,2146$.

Као што се може видети из графика (слика 27.) највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената моделом Pitzer-а се јављају код вредности са уделом јонске јачине NaH_2PO_4 $y = 0,19108$, за јонске јачине раствора $I \sim 1,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,19108$; $y = 0,38306$ и $y = 0,58192$ имају позитивна одступања до вредности $\Delta\phi \sim 0,0030$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Pitzer–овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, где је $u(\phi) = 0,0025$, може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.1.2.2. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела

Процењени параметри мешања Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ приказани су у табели 22. са различитим комбиновањем параметара мешања.

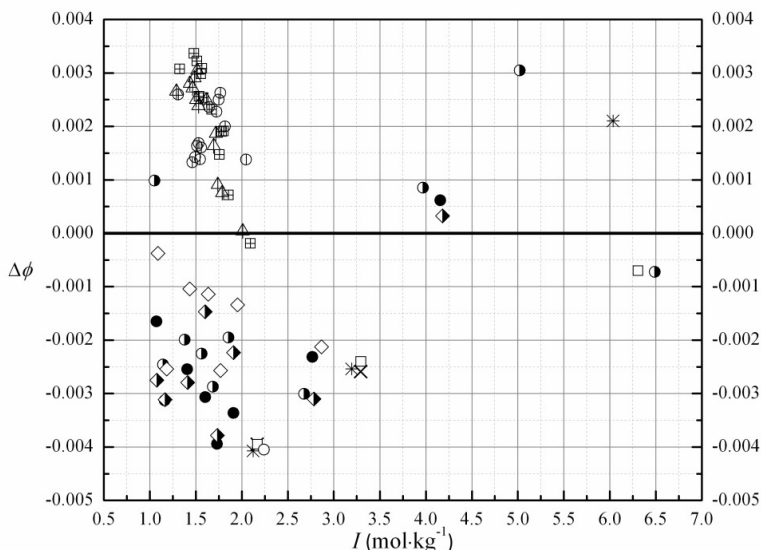
Табела 22. Параметри мешања, b_{ij} , Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

$b_{01}(m^\circ)$	$b_{02}(m^\circ)^2$	$b_{03}(m^\circ)^3$	$b_{12}(m^\circ)^2$	$b_{13}(m^\circ)^3$	$b_{23}(m^\circ)^3$	$u(\phi)^a$
						$8,1\cdot 10^{-3}$
$-1,4296\cdot 10^{-2}$						$3,3\cdot 10^{-3}$
$-5,50\cdot 10^{-3}$	$-2,436\cdot 10^{-2}$					$2,4\cdot 10^{-3}$
	$-6,0174\cdot 10^{-3}$	$4,4784\cdot 10^{-4}$				$2,4\cdot 10^{-3}$
$1,6387\cdot 10^{-3}$	$-5,032\cdot 10^{-3}$	$3,2977\cdot 10^{-4}$				$2,4\cdot 10^{-3}$
$-5,6899\cdot 10^{-3}$	$-2,3503\cdot 10^{-2}$		$-1,74655\cdot 10^{-4}$			$2,4\cdot 10^{-3}$
$-9,5027\cdot 10^{-3}$		$-2,720\cdot 10^{-4}$	$-3,607\cdot 10^{-4}$			$2,5\cdot 10^{-3}$
		$-7,142\cdot 10^{-3}$	$-3,2541\cdot 10^{-3}$	$9,1834\cdot 10^{-4}$		$4,1\cdot 10^{-3}$
			$-5,93585\cdot 10^{-3}$	$1,81055\cdot 10^{-3}$	$-4,107\cdot 10^{-3}$	$6,7\cdot 10^{-3}$
$-1,8215\cdot 10^{-3}$	$-4,9638\cdot 10^{-3}$	$3,3473\cdot 10^{-4}$	$-2,1891\cdot 10^{-4}$			$2,4\cdot 10^{-3}$
$-4,384\cdot 10^{-3}$	$-3,2728\cdot 10^{-3}$	$8,6541\cdot 10^{-5}$	$-3,2145\cdot 10^{-3}$	$6,1889\cdot 10^{-4}$		$2,3\cdot 10^{-3}$
$-9,0587\cdot 10^{-3}$	$-3,1355\cdot 10^{-3}$	$-1,0588\cdot 10^{-4}$	$-9,68014\cdot 10^{-3}$	$2,0144\cdot 10^{-3}$	$-1,10545\cdot 10^{-3}$	$2,3\cdot 10^{-3}$

Стандардне девијације добијене применом Scatchard-овог неутралног модела приказане у табели 22, показују да је стандардна девијација најнижа када је у прорачун осмотских коефицијената укључено 5 или 6 параметара мешања $u(\phi) = 2,3 \cdot 10^{-3}$. Оваква вредност девијације представља незнатно побољшање у односу на вредност девијације када су укључена 2 параметра мешања, b_{01} и b_{02} које су притом приближно исте $u(\phi) = 2,4 \cdot 10^{-3}$. С обзиром да се не уочава значајна разлика у резултатима фитовања експерименталних

результата када се користи више од два параметра мешања, препорука је да се за прорачун коефицијената активности испитиваног система користе 2 параметра мешања Scatchard-овог модела (b_{01} и b_{02}).

Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања, $b_{\text{AB}}^{(0,1)}$ и $b_{\text{AB}}^{(0,2)}$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0024$ приказане су на слици 28.



Слика 28. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Schachard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $b_{01} = -5.50 \times 10^{-3}$ и $b_{02} = -2,436 \times 10^{-2}$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 \boxplus $y=0,19108$; \square , $y=0,38306$ и за $y=0,58192$, и студије Childs и сарадници [17]: \diamond , $y = 0,2620$; \blacklozenge , $y = 0,4968$; \bullet , $y = 0,5257$; \bullet , $y = 0,7552$; \square , $y = 0,6893$; \times , $y = 0,5157$; \square , $y = 0,5046$; \circ , $y = 0,2146$.

Са слике 28. може се видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената моделом Scatchard-а јављају код вредности са уделом јонске јачине NaH_2PO_4 $y = 0,19108$, за јонске јачине раствора $I \sim 1,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,19108$; $y = 0,38306$ и $y = 0,58192$ имају позитивна одступања до вредности $\Delta\phi \sim 0,0035$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard-овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, $u(\phi) = 0,0024$ може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.1.2.3. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела

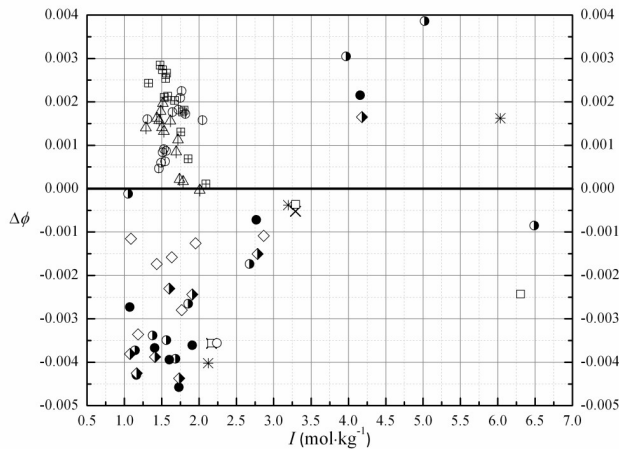
У табели 23. дати су процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (са и без електростатичких чланова вишег реда) за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К.

Табела 23. Процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (без електростатичких чланова вишег реда) $W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$, $U_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$ и $Q_{w, \text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$ за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и стандардна девијација на температури $T=298,15$ К.

$W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$	$U_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$	$Q_{w, \text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$	$u(\phi)$
–	–	–	$9,0 \times 10^{-3}$
–1,60112			$5,6 \times 10^{-3}$
	–10,9394		$7,8 \times 10^{-3}$
		–1,0853	$7,4 \times 10^{-3}$
–1,4603	–2,1361		$4,9 \times 10^{-3}$
–5,3431		2,6762	$2,4 \times 10^{-3}$
	–3,7163	–0,9255	$5,8 \times 10^{-3}$
–5,6531	0,8303	2,8588	$2,4 \times 10^{-3}$

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 9,0 \times 10^{-3}$ до $u(\phi) = 2,4 \times 10^{-3}$. Најнижа вредност стандардне девијације ($u(\phi) = 0,0024$) применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела добијена је укључивањем у прорачун два параметра мешања ($W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$ и $Q_{w, \text{Na,K,H}_2\text{PO}_4}$), као и укључивањем сва три параметра мешања.

На слици 29. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -5,3431$ и $Q_{w, \text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = 2,6762$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 , $y=0,19108$; $y=0,38308$ и $y=0,58192$.



Слика 29. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -5,3431$ и $Q_{w,\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = 2,6762$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 : \boxplus , $y = 0,19108$; \square , $y = 0,38306$ и $y = 0,58192$, и студије Childs и сарадници [17]: \diamond , $y = 0,2620$; \blacklozenge , $y = 0,4968$; \bullet , $y = 0,5257$; \bullet , $y = 0,7552$; \square , $y = 0,6893$; \times , $y = 0,5157$; \square , $y = 0,5046$; \circ , $y = 0,2146$.

Са слике 29. може се видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом јављају код вредности са уделом јонске јачине NaH_2PO_4 $y = 0,19108$, за јонске јачине раствора $I \sim 1,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,19108$; $y = 0,38306$ и $y = 0,58192$ имају позитивна одступања до вредности $\Delta\phi \sim 0,0030$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard-овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, $u(\phi) = 0,0024$ може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.1.2.4. Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Pitzer-а, Scatchard-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15 \text{ K}$ приказане су у табелама 24. - 26.

За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Pitzer-а усвојена су два параметра мешања: $\theta_{\text{Na,K}} = -4,1064 \times 10^{-3}$ и $\psi_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -2,881 \times 10^{-3}$ и стандардном

девијацијом $u(\phi) = 0,0025$. За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Scatchard-а усвојена су два параметра мешања $b_{01} = -5.50 \times 10^{-3}$ и $b_{02} = -2,436 \times 10^{-2}$ и стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0024$ и за прорачун Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом усвојена су два параметра $W_{\text{Na,K,H}_2\text{PO}_4} = -5,3431$ и $Q_{\text{w, Na,K,H}_2\text{PO}_4} = 2,6762$ и стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0024$.

Табела 24. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Pitzer-а на температури $T = 298,15$ К.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
0,2000	0,6662	0,6681	0,6701	0,6721	0,6741	0,6761
0,4000	0,5788	0,5816	0,5844	0,5873	0,5902	0,5931
0,6000	0,5217	0,5250	0,5284	0,5318	0,5353	0,5388
0,8000	0,4792	0,4829	0,4867	0,4905	0,4944	0,4984
1,0000	0,4456	0,4496	0,4537	0,4579	0,4622	0,4665
1,2000	0,4180	0,4223	0,4267	0,4312	0,4358	0,4406
1,4000	0,3948	0,3993	0,4040	0,4088	0,4137	0,4188
1,6000	0,3750	0,3798	0,3846	0,3897	0,3950	0,4004
1,8000	0,3579	0,3628	0,3679	0,3732	0,3788	0,3845
2,0000	0,3428	0,3479	0,3532	0,3588	0,3646	0,3707
2,5000	(0,3122) ^a	0,3176	0,3234	0,3295	0,3360	0,3429
3,0000	(0,2886) ^a	0,2944	0,3006	0,3073	0,3144	0,3220
3,5000						0,3059
4,0000						0,2933
4,5000						0,2835
5,0000						0,2757
5,5000						0,2697

Наставак табеле 24.

6,0000							0,2652
$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$							
0,2000	0,6552	0,6569	0,6586	0,6603	0,6621	0,6638	
0,4000	0,5628	0,5651	0,5674	0,5698	0,5721	0,5745	
0,6000	0,5026	0,5052	0,5078	0,5105	0,5132	0,5159	
0,8000	0,4579	0,4607	0,4635	0,4664	0,4693	0,4723	
1,0000	0,4228	0,4257	0,4286	0,4316	0,4347	0,4378	
1,2000	0,3941	0,3970	0,4001	0,4032	0,4063	0,4096	
1,4000	0,3701	0,3731	0,3761	0,3793	0,3826	0,3860	
1,6000	0,3497	0,3526	0,3557	0,3589	0,3623	0,3658	
1,8000	0,3320	0,3350	0,3381	0,3413	0,3447	0,3483	
2,0000	0,3166	0,3195	0,3226	0,3258	0,3293	0,3329	
2,5000	(0,2854) ^a	0,2881	0,2911	0,2944	0,2979	0,3016	
3,0000	(0,2616) ^a	0,2642	0,2670	0,2702	0,2737	0,2775	
ϕ							
0,2000	0,8698	0,8724	0,8752	0,8779	0,8808	0,8838	
0,4000	0,8233	0,8275	0,8318	0,8363	0,8409	0,8457	
0,6000	0,7886	0,7939	0,7994	0,8053	0,8114	0,8178	
0,8000	0,7604	0,7666	0,7732	0,7802	0,7876	0,7954	
1,0000	0,7366	0,7436	0,7512	0,7593	0,7679	0,7771	
1,2000	0,7163	0,7239	0,7323	0,7414	0,7513	0,7618	
1,4000	0,6986	0,7068	0,7160	0,7261	0,7371	0,7490	
1,6000	0,6830	0,6918	0,7018	0,7128	0,7250	0,7382	
1,8000	0,6694	0,6786	0,6893	0,7012	0,7145	0,7291	
2,0000	0,6573	0,6670	0,6782	0,6910	0,7054	0,7214	
2,5000	(0,6326) ^a	0,6431	0,6557	0,6707	0,6878	0,7073	
3,0000	(0,6144) ^a	0,6251	0,6389	0,6558	0,6757	0,6987	

Наставак табеле 24.

3,5000	0,6117	0,6264	0,6451	0,6677	0,6943
4,0000	0,6022	0,6174	0,6377	0,6629	0,6932
4,5000	0,5958	0,6114	0,6331	0,6609	0,6949
5,0000	0,5925	0,6080	0,6309	0,6613	0,6990
5,5000	0,5920	0,6072	0,6312	0,6639	0,7055
6,0000	0,5942	0,6088	0,6337	0,6688	0,7142

Табела 25. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Scatchard–а на температури $T= 298,15 \text{ K}$.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
0,2000	0,6664	0,6684	0,6703	0,6722	0,6742	0,6762
0,4000	0,5792	0,5820	0,5847	0,5875	0,5903	0,5931
0,6000	0,5223	0,5255	0,5288	0,5321	0,5354	0,5388
0,8000	0,4800	0,4836	0,4872	0,4909	0,4946	0,4984
1,0000	0,4465	0,4504	0,4544	0,4584	0,4624	0,4665
1,2000	0,4192	0,4233	0,4275	0,4318	0,4361	0,4406
1,4000	0,3962	0,4006	0,4050	0,4095	0,4141	0,4188
1,6000	0,3767	0,3812	0,3858	0,3906	0,3954	0,4004
1,8000	0,3597	0,3644	0,3693	0,3742	0,3793	0,3845
2,0000	0,3449	0,3498	0,3548	0,3599	0,3652	0,3707
2,5000	(0,3149) ^a	0,3201	0,3255	0,3311	0,3369	0,3429
3,0000	(0,2919) ^a	0,2975	0,3032	0,3092	0,3155	0,3220

Наставак табеле 25.

3,5000						0,3059
4,0000						0,2933
4,5000						0,2835
5,0000						0,2757
5,5000						0,2697
6,0000						0,2652
$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$						
0,2000	0,6552	0,6569	0,6587	0,6605	0,6622	0,6640
0,4000	0,5628	0,5652	0,5676	0,5700	0,5724	0,5749
0,6000	0,5026	0,5053	0,5081	0,5109	0,5137	0,5165
0,8000	0,4579	0,4609	0,4639	0,4669	0,4700	0,4731
1,0000	0,4228	0,4259	0,4291	0,4323	0,4355	0,4388
1,2000	0,3941	0,3974	0,4006	0,4040	0,4073	0,4108
1,4000	0,3701	0,3734	0,3768	0,3803	0,3838	0,3873
1,6000	0,3497	0,3531	0,3565	0,3600	0,3637	0,3673
1,8000	0,3320	0,3355	0,3390	0,3426	0,3463	0,3500
2,0000	0,3166	0,3201	0,3236	0,3273	0,3311	0,3349
2,5000	(0,2854) ^a	0,2889	0,2925	0,2963	0,3002	0,3042
3,0000	(0,2616) ^a	0,2651	0,2687	0,2726	0,2766	0,2808
ϕ						
0,2000	0,8698	0,8724	0,8751	0,8779	0,8808	0,8838
0,4000	0,8233	0,8274	0,8317	0,8362	0,8408	0,8457
0,6000	0,7886	0,7938	0,7993	0,8051	0,8113	0,8178
0,8000	0,7604	0,7664	0,7730	0,7800	0,7875	0,7955
1,0000	0,7366	0,7435	0,7509	0,7590	0,7678	0,7771
1,2000	0,7163	0,7238	0,7321	0,7412	0,7511	0,7618
1,4000	0,6986	0,7067	0,7158	0,7258	0,7369	0,7490

Наставак табеле 25.

1,6000	0,6830	0,6917	0,7015	0,7125	0,7248	0,7382
1,8000	0,6694	0,6785	0,6890	0,7010	0,7143	0,7291
2,0000	0,6573	0,6668	0,6780	0,6908	0,7053	0,7214
2,5000	(0,6326) ^a	0,6429	0,6556	0,6705	0,6877	0,7073
3,0000	(0,6144) ^a	0,6251	0,6389	0,6557	0,6757	0,6987
3,5000		0,6118	0,6266	0,6452	0,6678	0,6943
4,0000		0,6024	0,6178	0,6380	0,6632	0,6932
4,5000		0,5963	0,6120	0,6337	0,6613	0,6949
5,0000		0,5932	0,6090	0,6319	0,6619	0,6990
5,5000		0,5929	0,6086	0,6326	0,6649	0,7055
6,0000		0,5955	0,6107	0,6355	0,6700	0,7142

Табела 26. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом на температури $T=298,15\text{ K}$.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
0,2000	0,6605	0,6621	0,6636	0,6651	0,6667	0,6682
0,4000	0,5730	0,5754	0,5778	0,5802	0,5827	0,5852
0,6000	0,5166	0,5195	0,5225	0,5256	0,5287	0,5319
0,8000	0,4747	0,4781	0,4816	0,4851	0,4888	0,4926
1,0000	0,4417	0,4454	0,4492	0,4532	0,4573	0,4616
1,2000	0,4145	0,4185	0,4226	0,4270	0,4315	0,4362
1,4000	0,3916	0,3958	0,4002	0,4049	0,4098	0,4149
1,6000	0,3720	0,3764	0,3810	0,3860	0,3912	0,3967
1,8000	0,3549	0,3595	0,3643	0,3695	0,3750	0,3809

Наставак табеле 26.

2,0000	0,3399	0,3446	0,3497	0,3551	0,3609	0,3671
2,5000	(0,3093) ^a	0,3143	0,3198	0,3258	0,3323	0,3393
3,0000	(0,2859) ^a	0,2911	0,2970	0,3034	0,3105	0,3183
3,5000						0,3023
4,0000						0,2898
4,5000						0,2802
5,0000						0,2727
5,5000						0,2669
6,0000						0,2627
$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$						
0,2000	0,6522	0,6537	0,6552	0,6567	0,6582	0,6597
0,4000	0,5600	0,5622	0,5644	0,5667	0,5689	0,5713
0,6000	0,5002	0,5028	0,5055	0,5082	0,5110	0,5139
0,8000	0,4559	0,4588	0,4618	0,4648	0,4680	0,4712
1,0000	0,4211	0,4241	0,4272	0,4305	0,4338	0,4374
1,2000	0,3925	0,3956	0,3988	0,4022	0,4058	0,4095
1,4000	0,3686	0,3717	0,3750	0,3784	0,3821	0,3860
1,6000	0,3482	0,3513	0,3545	0,3580	0,3617	0,3657
1,8000	0,3306	0,3336	0,3368	0,3403	0,3440	0,3481
2,0000	0,3152	0,3181	0,3212	0,3247	0,3284	0,3325
2,5000	(0,2842) ^a	0,2867	0,2896	0,2929	0,2966	0,3007
3,0000	(0,2607) ^a	0,2629	0,2655	0,2686	0,2721	0,2762
ϕ						
0,2000	0,8681	0,8704	0,8727	0,8750	0,8773	0,8797
0,4000	0,8221	0,8261	0,8301	0,8342	0,8383	0,8426
0,6000	0,7881	0,7933	0,7988	0,8044	0,8102	0,8162
0,8000	0,7603	0,7667	0,7734	0,7803	0,7876	0,7953

Наставак табеле 26.

1,0000	0,7368	0,7441	0,7518	0,7600	0,7687	0,7779
1,2000	0,7165	0,7245	0,7331	0,7424	0,7525	0,7632
1,4000	0,6987	0,7073	0,7167	0,7271	0,7384	0,7506
1,6000	0,6831	0,6921	0,7022	0,7135	0,7260	0,7397
1,8000	0,6693	0,6786	0,6893	0,7015	0,7152	0,7304
2,0000	0,6571	0,6666	0,6779	0,6909	0,7057	0,7223
2,5000	(0,6326) ^a	0,6422	0,6545	0,6694	0,6870	0,7072
3,0000	(0,6152) ^a	0,6244	0,6373	0,6538	0,6739	0,6978
3,5000		0,6118	0,6250	0,6429	0,6656	0,6930
4,0000		0,6036	0,6168	0,6360	0,6611	0,6920
4,5000		0,5990	0,6121	0,6324	0,6598	0,6943
5,0000		0,5975	0,6103	0,6315	0,6611	0,6992
5,5000		0,5986	0,6109	0,6330	0,6648	0,7063
6,0000		0,6019	0,6136	0,6364	0,6703	0,7153

Највеће разлике у вредностима средњих јонских коефицијената активности електролита за систем NaH_2PO_4 (aq) прорачунате моделом Pitzer–а у односу на вредности добијене Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом износе $\Delta\phi = 0,004$, осим за вредности молалности које су $m \leq 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. За систем KH_2PO_4 (aq) највеће разлике у вредностима средњег јонског коефицијента активности електролита претходно наведеним моделима износе $\Delta\phi = 0,003$.

Највеће разлике у вредностима средњих јонских коефицијената активности NaH_2PO_4 у мешаном раствору електролита прорачунате моделом Scatchard–а у односу на вредности добијене моделом Pitzer–а износе $\Delta\phi = 0,0033$, за вредности молалности које су $m \leq 3,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел је мање прецизан од друга два модела за ниже вредности молалности, те су одступања $\Delta\phi \leq 0,0075$. Највеће разлике у вредностима средњих јонских коефицијената активности KH_2PO_4 у мешаном раствору електролита прорачунате моделом Scatchard–а у односу на вредности добијене моделом Pitzer–а износе 0,0033, док одступање претходно поменутих модела у односу на Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел износи 0,0043.

5.2. Обрада и дискусија резултата у систему { y K_2HPO_4 + (1- y) KH_2PO_4 }(aq)

Обрада и дискусија резултата приказана је у двокомпонентним системима K_2HPO_4 (aq) и KH_2PO_4 (aq), применом Pitzer-овог и Clegg-овог модела, као и у трокомпонентном систему { yK_2HPO_4 + (1- y) KH_2PO_4 } (aq) применом Pitzer-овог, Schachard-овог и Clegg-овог модела.

5.2.1. Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система

5.2.1.1. Систем K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ K

Експериментални резултати за систем K_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ K приказани у табели 9. поређени су са резултатима изопиестичких мерења из следећих објављених студија: Scatchard and Breckenridge [11] и са резултатима хигрометријских мерења од стране Mohamed El Guendouzi и Asma Benbiyi [13], Роровић и сарадници [38] и Роровић и сарадници [39]. У табели 27. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, експерименталне молалности раствора K_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15$ K, експериментално одређени осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [11, 13, 38, 39] Pitzer-овим моделом.

Табела 27. Молалности референтног раствора, m_{ref} , молалности раствора K_2HPO_4 (aq), m , на температури $T=298,15$ K, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ из литературе [11, 13, 38, 39] Pitzer-овим моделом.

Роровић и сарадници [39]				
m_{ref} (CaCl ₂) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
1,5701	2,7898	0,6914	0,0025	0,0005
1,8413	3,3751	0,7218	0,0027	0,0025
2,0397	3,8226	0,7446	-0,0013	-0,0005
2,1174	4,0084	0,7524	-0,0055	-0,0043
2,2524	4,2594	0,7802	0,0056	0,0071
2,2926	4,3822	0,7799	-0,0031	-0,0014
2,7951	5,4667	0,8633	0,0011	0,0027
3,5851	7,2280	0,9978	-0,0047	-0,005
4,5422	9,2723	1,1754	0,0019	0,0010
6,7476	13,939	1,4745		
0,8973	1,3846	0,6608	0,0027	-0,0008
0,9351	1,4792	0,6513	-0,0059	-0,0098
1,0145	1,6446	0,6496	-0,0074	-0,0116
1,1361	1,8891	0,6550	-0,0045	-0,0088
1,2699	2,1665	0,6626	-0,0030	-0,0069
1,4451	2,4665	0,6954		
1,4729	2,5938	0,6792	-0,0012	-0,0039

Наставак табеле 27.

1,9574	3,6221	0,7377	0,0041	0,0045
Porović и сарадници [38]				
$m_{\text{ref}} (\text{CaCl}_2)$ (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
4,7742	9,7740	1,2156	-0,0004	-0,0007
4,7796	9,7924	1,2157	-0,0019	-0,0015
4,7576	9,74085	1,2124	-0,0008	-0,0006
4,7595	9,7421	1,2131	-0,0002	0,0003
4,7600	9,7457	1,2129	-0,0007	-0,0005
Scatchard and Breckenridge[11]				
$m_{\text{R}} (\text{NaCl})$ (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,11553	0,0895	0,8007	-0,0040	-0,0073
0,12992	0,1013	0,7938	-0,0050	-0,0078
0,18440	0,1464	0,7764	-0,0043	-0,0052
0,19085	0,1518	0,7740	-0,0049	-0,0055
0,20494	0,1645	0,7668	-0,0082	-0,0085
0,24445	0,1979	0,7594	-0,0056	-0,0048
0,32862	0,2698	0,7473	-0,000	0,0019
0,37021	0,3060	0,7425	0,0020	0,0050
0,38264	0,3191	0,7357	-0,002	0,0008
0,40561	0,3419	0,7280	-0,0058	-0,0025
0,44452	0,3758	0,7263	-0,0017	0,0017
0,48114	0,4079	0,7244	0,0015	0,0050
0,55410	0,4794	0,7110	-0,0017	0,0016
0,60115	0,5266	0,7030	-0,0037	-0,0006
0,60786	0,5269	0,7107	0,0040	0,0071
0,61902	0,5396	0,7069	0,0017	0,0047
0,69512	0,6129	0,7003	0,0032	0,0057
0,72093	0,6396	0,6966	0,0022	0,0044
0,77198	0,6916	0,6911	0,0015	0,0033
0,78377	0,6987	0,6949	0,0060	0,0076
0,79265	0,7131	0,6887	0,0010	0,0025
0,88989	0,8095	0,6836	0,0034	0,0040
0,89267	0,8118	0,6839	0,0039	0,0044
0,92773	0,8450	0,6838	0,0060	0,0063
0,95289	0,8729	0,6806	0,0046	0,0046
Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13]				
	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
	0,1	0,806	0,0066	0,0037
	0,2	0,767	0,0025	0,0034
	0,3	0,743	0,0014	0,0042
	0,4	0,723	-0,0011	0,0023
	0,5	0,708	-0,0020	0,0012

Наставак табеле 27.

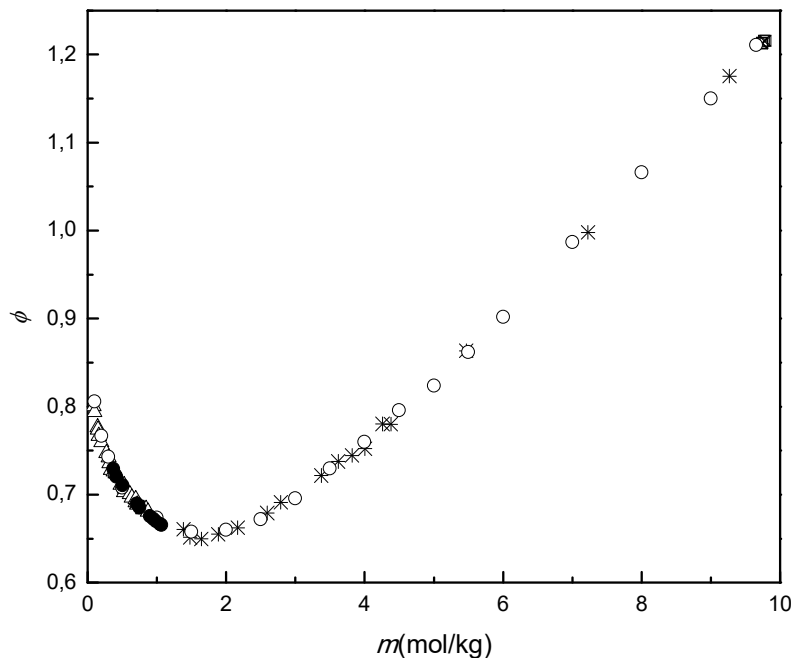
1,0	0,674	0,0049	0,0037
1,5	0,658	0,0009	-0,0030
2,0	0,660	-0,00160	-0,0057
2,5	0,672	-0,0047	-0,0077
3,0	0,696	-0,0029	-0,004
3,5	0,730	0,0037	0,0038
4,0	0,760	0,0026	0,0038
4,5	0,796	0,0048	0,0066
5,0	0,824	-0,0031	-0,001
5,5	0,862	-0,0027	-0,0011
6,0	0,902	-0,0015	-0,0005
7,0	0,987	0,0031	0,0027
8,0	1,066	-0,0004	-0,0020
9,0	1,150	-0,0005	-0,0018
9,66	1,211	0,0046	0,0047

Експериментални подаци

m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
1,18360	1,06787	0,66577	-0,00040	-0,00211
1,16049	1,04534	0,66664	-0,0004	-0,0020
1,10249	0,98760	0,66988	0,00019	-0,0009
1,06384	0,94913	0,67230	0,0007	-0,0006
1,01243	0,89835	0,67564	0,0012	0,0009
0,85948	0,75065	0,68571	0,0011	0,0023
0,84572	0,73638	0,68777	0,0020	0,0033
0,81712	0,70939	0,68972	0,0017	0,0033
0,59944	0,50544	0,71062	0,0013	0,0045
0,50249	0,41848	0,72044	-0,0009	0,0020
0,45260	0,37273	0,72933	0,0008	0,0042

*вредности назначене црвеним у табели нису разматране у даљој обради података

На слици 30. је приказан график зависности експериментално одређених осмотских коефицијената раствора K₂HPO₄ (aq) у функцији молалности раствора K₂HPO₄ (aq) на температури T=298,15 K.



Слика 30. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора K_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К: \square – Popović и сарадници [39]; \boxtimes – Popović и сарадници [38]; Δ – Scatchard and Breckenridge [11]; \circ – Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13]; \bullet – експериментални подаци из табеле 4.

Термодинамички подаци за систем K_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К могу се наћи у објављеним студијама [10, 11, 13, 16, 38, 39, 104] у којима су коришћени различити референтни раствори. На слици 1. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената из студија [11, 13, 38, 39] које су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и $NaCl$ (aq) [100 и 103] и применом Pitzer-овог модела за референтни систем $CaCl_2$ [89]. Вредности осмотских коефицијената из студија [10, 16, 10] су значајно ниже у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада и нису разматране у обради података за систем K_2HPO_4 (aq). Аутори [5 и 6] су користили анхидровани K_2HPO_4 и мерили узорке директно из посуде претпостављајући да је стехиометрија поуздана. Scherge и сарадници [10] су сушили K_2HPO_4 на $T = 378$ К. Како је K_2HPO_4 (cr) хигроскопан под уобичајеним атмосферским условима, као и на температурама које су више од температуре $T=378$ К [105], велика је вероватноћа да је узорак садржао вишак воде. Присуство вишка воде које се не узме у обзир даје погрешну, вишу вредност молалности од реалне вредности и тако прерачуната молалност биће превисока што резултује прениским вредностима осмотских коефицијената.

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем K_2HPO_4 (aq) из литературе [11, 13, 38, 39] на температури $T=298,15$ К коришћена су два

модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 28.

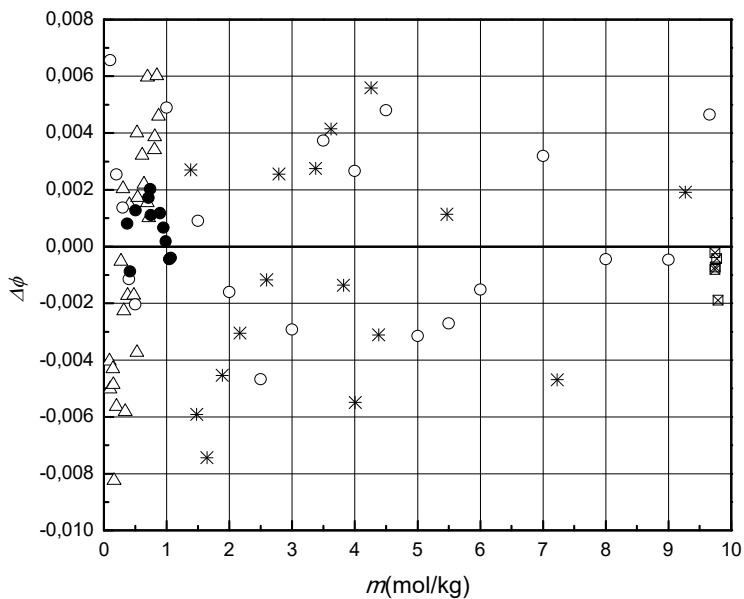
Табела 28. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $K_2HPO_4(aq)$ на температури $T=298,15$ К.

Проширен Pitzer-ов модел	Clegg-Pitzer-Brimblecombe модел
$K_2HPO_4(aq)$	
$\alpha_{K,HPO_4} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$	$\alpha_{K_2HPO_4} = 21,0$
$\omega_{K,HPO_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$	
$\beta_{K,HPO_4}^{(0)} \cdot m^\circ = 0,065527$	$B_{K_2HPO_4} = 92,9334$
$\beta_{K,HPO_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 1,127569$	$V_{K_2HPO_4} = -4,0707$
$C_{K,HPO_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = -0,0000265$	$W_{K_2HPO_4} = -6,1289$
$C_{K,HPO_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = -0,026141$	$U_{K_2HPO_4} = -9,9395$
$u(\phi) = 0,0034$	$u(\phi) = 0,0044$

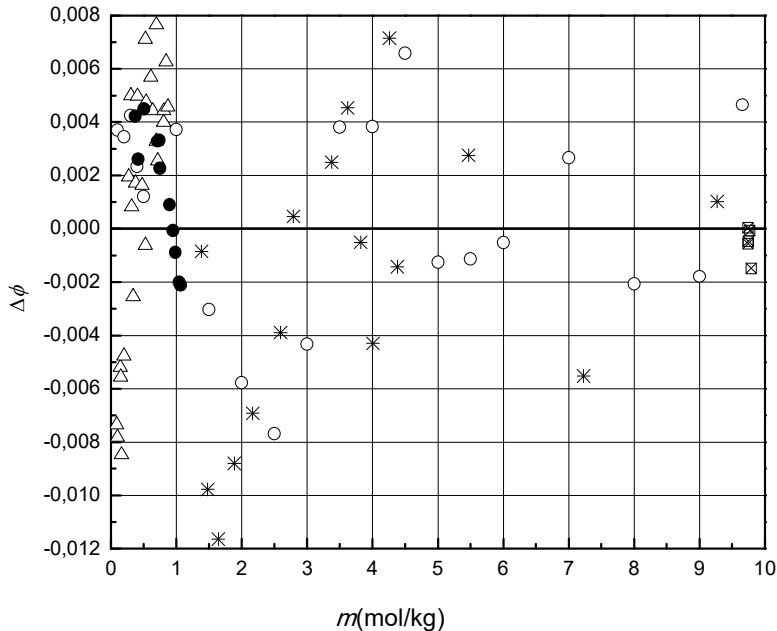
Параметри модела за систем $K_2HPO_4(aq)$ су прорачунати коришћењем 77 вредности осмотских коефицијената - експериментални подаци из табеле 9. и из литературних извора [11, 13, 38, 39]. Осмотски коефицијенти из студија Поповић и сарадници [38], Поповић и сарадници [39], Scatchard and Breckenridge [11] и Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], за систем $K_2HPO_4(aq)$ су сагласни иако су у студијама коришћени различити референтни раствори: $KCl(aq)$, $NaCl(aq)$, $LiCl(aq)$, $CaCl_2(aq)$. Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора $K_2HPO_4(aq)$ $m = 2,4665 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ и $m = 13,938 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [39] су занемарене у обради.

Стандардне девијације фитовања експерименталних података за проширени Pitzer-ов модел ($u(\phi) = 0,0034$) и за Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел ($u(\phi) = 0,0044$) за систем K_2HPO_4 које су приказане су у табели 5. указују на то да оба модела дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента у систему $K_2HPO_4(aq)$ за вредности молалности које су $\leq 2,938 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Слике 31. и 32. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора K_2HPO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К.



Слика 31. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора K_2HPO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15$ К: Δ Scatchard and Breckenridge [11], \circ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], $*$ Porović и сарадници [38], \boxtimes Porović и сарадници [39] и \bullet експериментални подаци из овог рада.



Слика 32. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $K_2HPO_4(aq)$ Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К: Δ Scatchard and Breckenridge [11], \circ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], $*$ Porović и сарадници [39], \boxtimes Porović и сарадници [38]; и \bullet експериментални подаци из овог рада.

Како се може видети из графика приказаних на сликама 31. и 32. експерименталне вредности осмотских коефицијената за систем $K_2HPO_4(aq)$ се слажу са прорачунатим вредностима моделом Pitzer-а, док се код примене Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела уочавају систематска одступања за вредности молалности око $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

5.2.1.2. Систем $KH_2PO_4(aq)$ на температури $T = 298,15$ К

Постоји прилично обиман број студија за систем $K_2HPO_4(aq)$ у којима се могу наћи вредности осмотских коефицијената на температури $T=298,15$ К [10, 11, 13-17, 104, 106]. У табели 29. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, експерименталне молалности раствора $KH_2PO_4(aq)$ на температури $T=298,15$ К, експериментално одређени осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [10, 11, 13-17, 106] Pitzer-овим моделом и Clegg-овим моделом.

Табела 29. Молалности референтног раствора, m_R , молалности раствора KH_2PO_4 (aq), m , на температури $T = 298,15$ К, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ из литературе [10, 11, 13-17, 106] Pitzer-овим моделом.

Ivanović и сарадници [106]				
m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹) 1)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
1,52761	2,13037	0,6474	-0,00032	-0,0002
1,38603	1,88441	0,6647	0,0007	0,0008
1,35529	1,83571	0,6669	-0,0001	-0,0005
1,34339	1,81590	0,6682	-0,0001	-0,0008
1,32715	1,78658	0,6707	0,0005	0,0006
1,27642	1,69922	0,6777	0,0017	0,0017
1,21058	1,59649	0,6849	0,0002	0,0002
1,20221	1,58199	0,6878	0,0006	0,0005
1,18997	1,56370	0,6857	0,0006	0,0002
1,17612	1,54047	0,6878	0,0004	0,0004
1,15563	1,50727	0,6906	0,00062	0,0005
1,05384	1,34659	0,7041	0,0010	0,0009
Scatchard and Breckenridge [11]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,95289	1,25414	0,7106	-0,0006	-0,0008
0,92773	1,21154	0,7155	0,0004	0,0002
0,89267	1,15619	0,7204	-0,0001	-0,0002
0,88989	1,15350	0,7197	-0,0010	-0,0012
0,79265	1,00109	0,7360	-0,0004	-0,0006
0,78377	0,98764	0,7374	-0,0005	-0,0007
0,77198	0,96882	0,7401	0,0008	-0,0008
0,72093	0,89257	0,7489	0,0006	-0,0003
0,69512	0,85528	0,7530	-0,0003	-0,0004
0,61902	0,74374	0,7694	0,0017	0,00180
0,60786	0,73077	0,7687	-0,0008	-0,0006
0,60115	0,72163	0,7697	-0,0010	-0,0009
0,55410	0,65576	0,7798	-0,0003	0,00009
0,54381	0,64174	0,7818	-0,0004	-0,0003
0,48114	0,55594	0,7975	0,0020	0,0026
0,46114	0,53097	0,8001	0,0005	0,0011
0,44452	0,50715	0,8073	0,0037	0,0044
0,42844	0,48849	0,8077	0,0009	0,0016
0,40561	0,45757	0,8161	0,0037	0,0046
0,38264	0,42976	0,8196	0,0021	0,0030
0,37021	0,41453	0,8221	0,0017	0,0027
0,32862	0,36330	0,8327	0,0021	0,0033
0,24445	0,26331	0,8558	0,0028	0,0042
0,20494	0,21872	0,8651	0,0006	0,0021

Наставак табеле 29.

0,19085	0,20218	0,8721	0,0030	0,0045
0,18440	0,19548	0,8719	0,0009	0,0024
0,12992	0,13535	0,8912	0,0012	0,0026
0,11553	0,12018	0,8941	-00014	-0,00004
Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,5690	0,6874	0,7642		
1,0054	1,3325	0,7073	0,0031	0,0029
1,0685	1,4546	0,6905	-0,0036	-0,0037
1,1395	1,5709	0,6840	-0,0011	-0,0012
1,3390	1,9158	0,6654	0,0032	0,0033
1,3695	1,9913	0,6558	-0,0019	-0,0018
Scharge и сарадници [10]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,7110	0,8777	0,7509	0,0002	0,0002
0,5512	0,6515	0,7807	0,00005	0,0003
0,3854	0,4336	0,8182	0,0014	0,0024
0,2011	0,2147	0,8649	-0,0007	0,0008
1,1818	1,6385	0,6815	0,0012	0,001
0,8958	1,1612	0,7199	-0,00005	-0,0002
0,5842	0,6975	0,7735	-0,0006	-0,0004
0,2225	0,2398	0,8560	-0,0030	-0,0015
1,2711	1,7969	0,6712	0,0017	0,0018
1,0147	1,3525	0,7035	0,0010	0,0009
0,7448	0,9262	0,7462	0,0013	0,0012
0,4552	0,5218	0,8036	0,0024	0,0031
1,3011	1,8522	0,6675	0,0015	0,0016
1,2027	1,6745	0,6793	0,0016	0,0016
0,8539	1,0919	0,7286	0,0017	0,00152
0,4029	0,4537	0,8176	0,0045	0,0054
1,1165	1,5254	0,6895	0,0009	0,0009
0,9307	1,2153	0,7156	0,000	0,0007
0,6332	0,7637	0,7667	0,0017	0,0018
Stokes[15]				
m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$ (Pitzer)	$\Delta\phi$ (Clegg)
0,0972	0,0993	0,9071	0,0034	0,0046
0,1115	0,1148	0,8973	-0,0002	0,0011
0,1355	0,1412	0,8829	-0,0050	-0,0036
0,1512	0,1578	0,8795	-0,0029	-0,0015
0,1632	0,1708	0,8757	-0,0026	-0,0017
0,2580	0,2764	0,8479	-0,0019	-0,0005
0,3481	0,3814	0,8251	-0,0018	-0,0007

Наставак табеле 29.

0,3669	0,4029	0,8226	-0,00004	0,0010
0,3736	0,4123	0,8183	-0,0025	-0,0015
0,3972	0,4425	0,8100	-0,0051	-0,0042
0,4994	0,5636	0,7975	0,0032	0,0038
0,5240	0,5942	0,7934	0,0040	0,0045
0,6134	0,7130	0,7731	0,0012	0,0013
0,6134	0,7157	0,7702	-0,001	-0,0012
0,6351	0,7450	0,7660	-0,0015	-0,0014
0,7126	0,8503	0,7527	-0,0013	-0,0013
0,7437	0,8940	0,7471	-0,0016	-0,0017
0,7850	0,9523	0,7404	-0,0015	-0,0016
0,9268	1,1590	0,7186	-0,0015	-0,0017
0,9600	1,2060	0,7155	-0,0001	-0,0003
0,9772	1,2300	0,7142	0,0008	0,0006
1,0810	1,3950	0,6973	-0,0016	-0,0017
1,1220	1,4520	0,6957	0,0014	0,0013
1,1860	1,5550	0,6872	0,0009	0,0008
1,1960	1,5700	0,6865	0,0013	0,0013
1,3090	1,7520	0,6744	0,0019	0,0020
1,3470	1,8200	0,6685	0,0004	0,000
Simanova i Shults[17]				
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta \phi$ Pitzer	$\Delta \phi$ Clegg
0,721	0,906	0,7379		
0,854	1,094	0,7273	0,0007	0,0005
1,026	1,365	0,7052	0,0038	0,0036
1,053	1,441	0,6864		
1,259	1,778	0,6715	0,0007	0,0008
1,421	2,095	0,6485	-0,0035	-0,0034
1,440	2,140	0,6350		
Childs и сарадници [14]				
m_R (KCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta \phi$ Pitzer	$\Delta \phi$ Clegg
0,7164	0,8528	0,7545	0,0008	0,0008
0,7704	0,9285	0,7452	0,0006	0,0004
0,7889	0,9530	0,7435	0,0017	0,0015
0,8455	1,0367	0,7326	-0,00002	-0,0002
0,9311	1,1618	0,7202	0,0003	0,0001
1,0505	1,3430	0,7037	0,0004	0,0002
1,2517	1,6662	0,6775	-0,0008	-0,0008
1,3476	1,8202	0,6687	0,0006	0,0007
1,5288	2,1290	0,6507	0,0005	0,0006
1,5612	2,1866	0,6474	0,0002	0,0003
m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta \phi$ Pitzer	$\Delta \phi$ Clegg

Наставак табеле 29.

0,8599	1,1022	0,7270	0,0012	0,0010
0,9190	1,2005	0,7150	-0,0011	-0,0013
1,0760	1,4588	0,6935	-0,0002	-0,0003
1,1948	1,6648	0,6785	0,0001	0,0001
1,2699	1,8005	0,6692	-0,00001	-0,0003
1,3750	1,9928	0,6581	0,0005	0,0006

Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13]

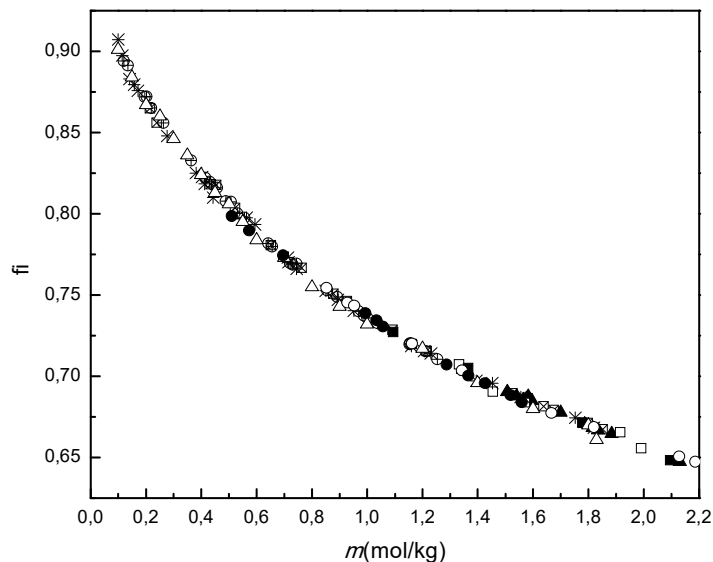
$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$ Pitzer	$\Delta\phi$ Clegg
0,1000	0,9010	-0,0024	-0,0012
0,1500	0,8840	-0,0010	0,0004
0,2000	0,8670	-0,0027	-0,0012
0,2500	0,8600	0,0037	0,0051
0,3000	0,8460	0,0017	0,0030
0,3500	0,8360	0,0026	0,0038
0,4000	0,8240	0,0008	0,0018
0,4500	0,8130	-0,0007	0,00015
0,5000	0,8060	0,0011	0,00189
0,5500	0,7950	-0,0014	-0,0009
0,6000	0,7840	-0,0045	-0,0040
0,7000	0,7730	-0,0007	-0,0005
0,8000	0,7550	-0,0053	-0,0052
0,9000	0,7430	-0,0049	-0,0050
1,0000	0,7320	-0,0046	-0,0047
1,2000	0,7170	0,0008	0,0006
1,4000	0,6960	-0,0025	-0,0026
1,6000	0,6800	-0,0030	-0,0030
1,8000	0,6700	0,0007	0,0007
1,8300	0,6610	-0,0064	-0,0063

Експериментални подаци

$m_{\text{R}}(\text{KCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$ Pitzer	$\Delta\phi$ Clegg
1,183597	1,55919	0,68397	-0,0020	-0,0021
1,160487	1,51848	0,68839	-0,0007	-0,0007
1,102486	1,42637	0,69572	-0,0006	-0,0007
1,063840	1,36679	0,70030	-0,0010	-0,0011
1,012432	1,28737	0,70721	-0,0010	-0,0011
0,859481	1,05692	0,73051	0,0005	-0,0001
0,845724	1,03437	0,73445	0,0016	0,0014
0,817114	0,99322	0,73893	0,0016	0,0014
0,599443	0,69566	0,77446	0,0001	0,0003
0,502490	0,57264	0,78973	-0,0031	-0,0025
0,452597	0,51065	0,79852	-0,0045	-0,0038

*вредности назначене црвеним у табели нису разматране у даљој обради података

На слици 33. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената из студија [10, 11, 13-17, 106] који су сагласни са експерименталним резултатима из овог рада.



Слика 33. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора K_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ K: \diamond Scatchard and Breckenridge [3], \circ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [4], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [5], \boxtimes Scharge и сарадници [7], \blacktriangle Ivanović и сарадници [12], $*$ Stokes[13], \triangle Simanova i Shults[14], Childs и сарадници [15], \bullet експериментални подаци из овог рада.

На слици 33. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената за систем K_2HPO_4 (aq) из студија [10, 11, 13-17, 106] које су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и NaCl (aq) [100 и 103] и применом Pitzer-овог модела за референтни систем CaCl_2 [89]. Вредности осмотских коефицијената из студије [104] су значајно више у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада и нису разматране у даљој обради података.

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем K_2HPO_4 (aq) [10, 11, 13-17, 106] на температури $T=298,15$ K коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 30.

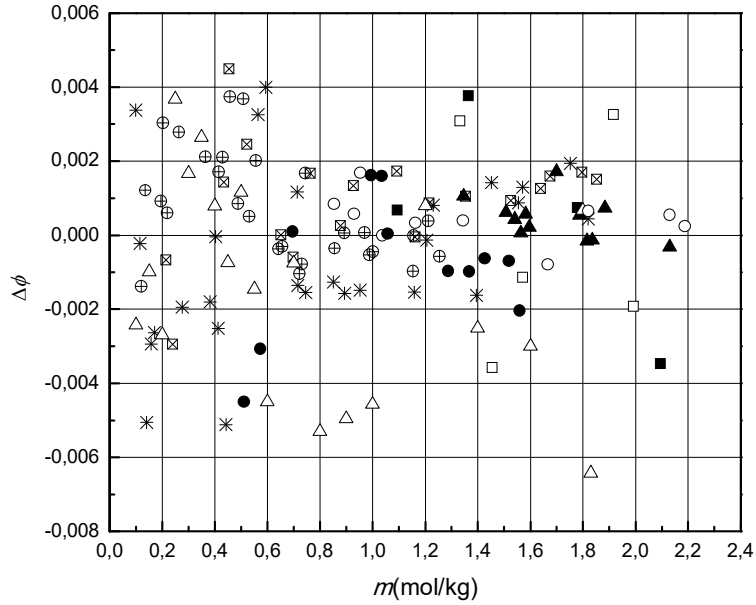
Табела 30. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.

Проширен Pitzer-ов модел	Clegg–Pitzer–Brimblecombe модел
KH_2PO_4 (aq)	
$\alpha_{\text{K,H}_2\text{PO}_4} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$	$\alpha_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = 8,0$
$\omega_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$	
$\beta_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = -0,187405$	$B_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = -11,9595$
$\beta_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 0,19828$	
$C_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0056757$	$W_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = -2,4375$
$C_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,086618$	$U_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = -4,9868$
$u(\phi) = 0,0020$	$u(\phi) = 0,0021$

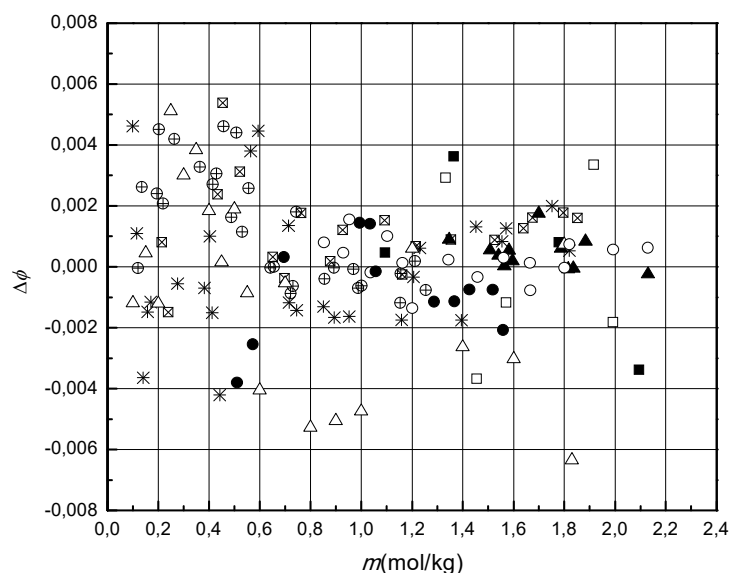
За систем KH_2PO_4 (aq) параметри модела су прорачунати коришћењем 142 вредности осмотских коефицијената (експерименталних података из табле 2 и литературних извора [10, 11, 13-17, 106]). Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора KH_2PO_4 (aq) $m = 0,906 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $m = 1,441 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $m = 2,140 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [17] и $m = 0,6874 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [16] су занемарене у даљој обради јер су разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената $\Delta\phi \geq 0,008$.

На основу вредности стандардних девијација фитовања експерименталних података за систем KH_2PO_4 (aq) које износе $u(\phi) = 0,0020$ и $u(\phi) = 0,0021$ може се закључити да проширени Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента у систему KH_2PO_4 (aq) за вредности молалности које су $\leq 2,187 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Слике 34. и 35. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора KH_2PO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К.



Слика 34. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора K_2HPO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15$ K: \oplus Scatchard and Breckenridge [11], \circ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16], \boxtimes Scharge и сарадници [10], \blacktriangle Ivanović и сарадници [106], $*$ Stokes[15], \triangle Simanova i Shults[17], Childs и сарадници [14], \bullet експериментални подаци из овог рада.

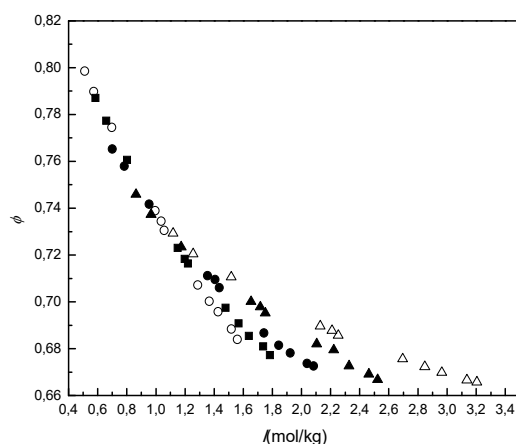


Слика 35. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ K: \oplus Scatchard and Breckenridge [11], \circ Mohamed El Guendouzi, Asmaa Benbiyi [13], \square Kabiri-Badr и Zafari-Moatar [16], \boxtimes Scharge и сарадници [10], \blacktriangle Ivanović и сарадници [106], $*$ Stokes[15], \triangle Simanova i Shults[17], Childs и сарадници [14], \bullet експериментални подаци из овог рада.

Како се може видети из графика који су приказани на сликама 35. и 36. оба оптимизована модела задвољавајуће описују понашање осмотских коефицијената у функцији молалности раствора.

5.2.2. Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15$ K

Експериментални резултати осмотских коефицијената система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15$ K у функцији јонске јачине раствора из табеле 10. за различите уделе јонске јачине $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ $y = (0; 0,23330, 0,47671; 0,73177$ и $1)$, који су одређени изопиестичком методом, приказани су на слици 36.



Слика 36. Зависност осмотских коефицијената од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К: празан круг \circ , $y=0$; \blacksquare , $y=0,23330$; \bullet , $y=0,47671$; \blacktriangle , $y=0,73177$; \triangle , $y=1$.

Са слике 36. може се уочити да вредности осмотских коефицијената у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом јонске јачине раствора.

Експерименталне вредности осмотских коефицијената за трокомпонентни систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су обрађене Pitzer-овим моделом у коме се јони посматрају као компоненте раствора, Scatchard-овим моделом где се електролити третирају као неутралне компоненте и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Обрадом експерименталних резултата су одређени параметри мешања који су потребни за прорачун средњих јонских коефицијената електролита. Вредности параметара модела за чисте растворе електролита који чине мешани раствор преузети су за $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ из табеле 29, а за $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ из табеле 31.

5.2.2.1. *Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела*

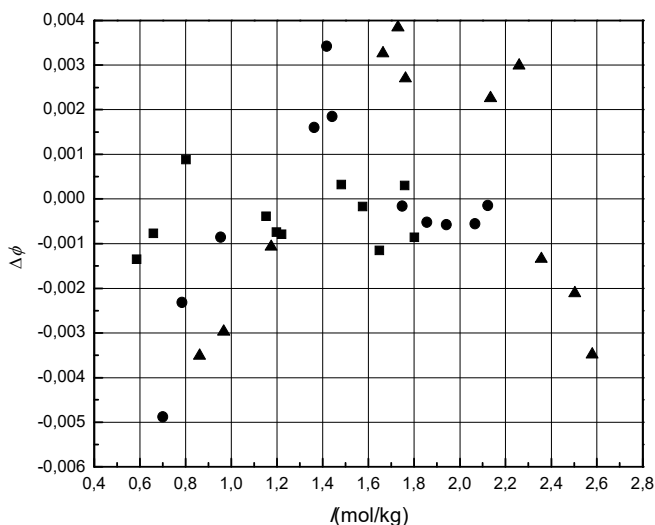
У табели 31. дати су процењени параметри мешања $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ и $\psi_{\text{K}, \text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела (са и без електростатичких параметара вишег реда) за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К.

Табела 31. Параметри мешања $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ и $\psi_{\text{K,HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

$\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} (m^\circ)$	$\psi_{\text{K,HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} (m^\circ)^2$	$u(\phi)$
Без коришћења електростатичких чланова вишег реда		
$7,3 \times 10^{-3}$		$6,0 \times 10^{-3}$
	$9,2 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$
$-1,575 \times 10^{-1}$	$1,087 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-3}$
		$2,3 \times 10^{-3}$
Без коришћења електростатичких чланова вишег реда		
$6,23 \times 10^{-2}$		$1,1 \times 10^{-2}$
	$4,29 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$
$-6,39 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-3}$
		$2,0 \times 10^{-3}$

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$ применом проширеног Pitzer-овог модела добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 1,1 \times 10^{-2}$ до $u(\phi) = 2,0 \times 10^{-3}$. Када параметри мешања нису уврштени у прорачун осмотских коефицијената у обради резултата Pitzer-овим моделом добија се стандардна девијација $u(\phi) = 0,006$ (без електростатичких параметара вишег реда) и $u(\phi) = 0,011$ (са електростатичким параметрима вишег реда). Најнижа вредност стандардне девијације применом проширеног Pitzer-овог модела добијена је укључивањем у прорачун два параметра мешања (са члановима вишег реда) и има вредност $u(\phi) = 0,002$.

На слици 37. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања: $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -6,39 \times 10^{-2}$ и $\psi_{\text{K,HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 8,33 \times 10^{-2}$ за уделе јонске јачине K_2HPO_4 $y=0,23330$; $0,47671$ и $y=0,73177$.



Слика 37. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -6,39 \times 10^{-2}$ и $\psi_{\text{K}, \text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 8,33 \times 10^{-2}$ за уделе јонске јачине K_2HPO_4 ■, $y=0,23330$; ●, $y=0,47671$ и за ▲, $y=0,73177$.

Са слике 37. се може видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијента јављају за удео јонске јачине K_2HPO_4 $y=0,47671$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,23330$ и $y = 0,73177$ се крећу у интервалу $\Delta\phi \sim \pm 0,005$. Како је вредност стандардне девијације фитовања података коришћењем проширеног Pitzer-овог модела, $u(\phi) = 0,002$ која је добијена применом два параметра мешања, може се сматрати да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.2.2.2. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела

Процењени параметри мешања Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ приказани су у табели 32. са различитим комбиновањем параметара мешања.

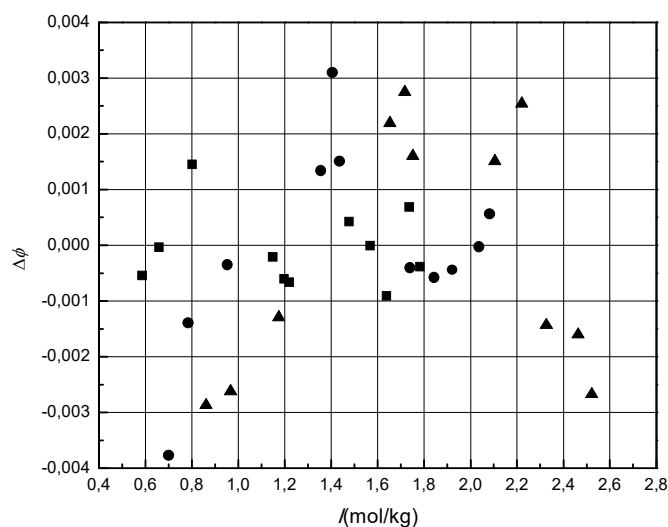
Табела 32. Параметри мешања, b_{ij} , Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$.

$b_{01}(m^\circ)$	$b_{02}(m^\circ)^2$	$b_{03}(m^\circ)^3$	$b_{12}(m^\circ)^2$	$b_{13}(m^\circ)^3$	$b_{23}(m^\circ)^3$	$u(\phi)^a$
$2,01 \times 10^{-2}$						$5,3 \times 10^{-3}$
$-2,5 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$					$2,1 \times 10^{-3}$
	$1,30 \times 10^{-2}$	$-1,0 \times 10^{-3}$				$1,6 \times 10^{-3}$
$-4,27 \times 10^{-2}$	$6,19 \times 10^{-2}$	$-1,42 \times 10^{-2}$				$1,6 \times 10^{-3}$
$-2,4 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$		$-1,0 \times 10^{-4}$			$1,3 \times 10^{-3}$
$9,3 \times 10^{-3}$		$2,9 \times 10^{-3}$	$-4,0 \times 10^{-4}$			$1,6 \times 10^{-3}$
		$-6,2 \times 10^{-2}$	$-2,15 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-2}$		$1,8 \times 10^{-3}$
			$-2,60 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$2,79 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$
$-4,90 \times 10^{-2}$	$7,36 \times 10^{-2}$	$-1,87 \times 10^{-2}$	$-4,11 \times 10^{-3}$			$3,3 \times 10^{-3}$
$-6,41 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-2}$	$-2,66 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-3}$		$1,2 \times 10^{-3}$
$-6,73 \times 10^{-2}$	$1,010 \times 10^{-1}$	$-2,081 \times 10^{-2}$	$1,93 \times 10^{-2}$	$-1,37 \times 10^{-2}$	$-13,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ применом Scatchard-овог модела добијена је вредност стандардне девијације фитовања експерименталних података која износи $u(\phi) = 1,6 \times 10^{-3}$, за препоручене параметре мешања $b_{AB}^{(0,1)}(m^0) = -2,5 \times 10^{-3}$, и $b_{AB}^{(0,2)}(m^0)^2 = 1,22 \times 10^{-2}$.

Различитим комбинацијама параметара мешања модела Scatchard-а за испитивани систем могу се добити изузетно ниске вредности стандардне девијације. Ако се користи само један параметар мешања $b_{AB}^{(0,1)}(m^0) = 2,01 \times 10^{-3}$ тада стандардна девијација износи $u(\phi) = 2,1 \times 10^{-3}$. Најнижа вредност стандардне девијације ($u(\phi) = 0,0011$) је добијена када је у прорачун осмотских коефицијената уврштено пет или шест параметара мешања.

Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања, $b_{AB}^{(0,1)}$ и $b_{AB}^{(0,2)}$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0016$ приказане су на слици 38.



Слика 38. Разлике експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Scatchard–овог модела, за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијених применом два параметра мешања, $b_{\text{AB}}^{(0,1)} = -0,0025$ и $b_{\text{AB}}^{(0,2)} = 0,012$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0016$, за уделе јонске јачине K_2HPO_4 ■, $y=0,23330$; ●, $y=0,47671$ и за ▲, $y=0,73177$.

Са слике 38. се може уочити да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената моделом Scatchard–а јављају код вредности са уделом јонске јачине K_2HPO_4 $y = 0,47671$, за јонске јачине раствора $I \sim 0,7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,23330$ и $y = 0,73177$ се крећу у интервалу $\Delta\phi \sim \pm 0,004$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard–овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, $u(\phi) = 0,0016$ може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.2.2.3. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела

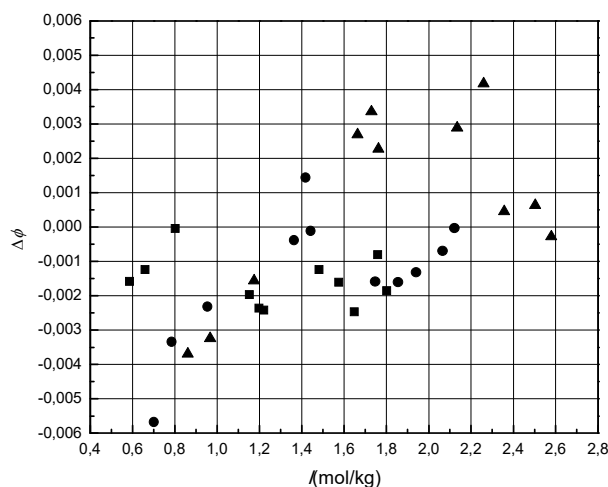
У табели 33. дати су процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (са и без електростатичких чланова вишег реда) за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 33. Процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (са и без електростатичких чланова вишег реда) $W_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$, $U_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ и $Q_{\text{w, K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и стандардна девијација на температури $T=298,15$ К.

$W_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$	$U_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$	$Q_{\text{w, K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$	$u(\phi)$
Без укључивања електростатичких чланова вишег реда			
			$12,4 \times 10^{-3}$
-4,0536			$4,4 \times 10^{-3}$
	63,0410		$10,9 \times 10^{-3}$
		-2,2495	$4,2 \times 10^{-3}$
	18,3118	-2,1118	$4,0 \times 10^{-3}$
43,1589		26,1399	$2,8 \times 10^{-3}$
-3,8034	18,3991		$4,2 \times 10^{-3}$
44,4647	18,9902	-26,7199	$2,3 \times 10^{-3}$
Са укључивањем електростатичких чланова вишег реда			
-1,0579			$3,2 \times 10^{-3}$
	23,4784		$4,1 \times 10^{-3}$
		-0,5891	$3,2 \times 10^{-3}$
	13,0855	-0,4907	$3,0 \times 10^{-3}$
27,8703		-16,0165	$2,3 \times 10^{-3}$
-0,8790	13,1614		$3,1 \times 10^{-3}$
28,8003	13,5249	-16,4296	$2,0 \times 10^{-3}$

Укључивање електростатичких чланова вишег реда довело је до бољег фитовања експерименталних резултата, што се огледа у вредностима стандардне девијације приказаним у табели 10. Када електростатички параметри вишег реда нису уврштени у прорачун осмотских коефицијената и када се процена осмотских коефицијената изведе на основу доприноса само чистих раствора електролита вредност стандардне девијације има вредност $u(\phi) = 0,0124$. Најнижа вредност стандардне девијације применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела добијена је укључивањем у прорачун три параметра мешања (са електростатичким члановима вишег реда) и има вредност $u(\phi) = 0,002$.

На слици 39. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $W_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 27.8703$ и $Q_{\text{w, K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -16.0165$ за уделе јонске јачине K_2HPO_4 ■, $y=0,23330$; $y=0,47671$ и $y=0,73177$.



Слика 39. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $W_{\text{K}_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 27.8703$ и $Q_{w, \text{K}_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -16.0165$ за уделе јонске јачине K_2HPO_4 ■, $y=0,23330$; ●, $y=0,47671$ и за ▲, $y=0,73177$.

Са слике 39. се може видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности јављају за удео јонске јачине K_2HPO_4 $y = 0,47671$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,23330$ и $y = 0,73177$ се крећу у интервалу $\Delta\phi = \pm 0,0056$. Како је вредност стандардне девијације фитовања података коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, $u(\phi) = 0,0023$ која је добијена применом два параметра мешања, може се сматрати да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

Поређећи резултате обраде вредности осмотских коефицијената за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15$ K моделима Scatchard-a, Pitzer-a и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела применом два параметра мешања, може се закључити да сва три модела успешно фитију експерименталне резултате, при чему је моделом Scatchard-a добијена најнижа вредност стандардне девијације која износи $u(\phi) = 0,0016$. Најбоље слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената, посматрајући целокупну базу резултата обраде података, се добија моделом Scatchard-a са пет или шест параметара мешања ($u(\phi) = 0,0011$). Укључивање електростатичких чланова вишег реда применом модела Pitzer-a и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-a довело је до бољег фитовања експерименталних резултата. Највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијента су $\Delta\phi < 0,004$ за Scatchard-ов модел, $\Delta\phi < 0,005$ за Pitzer-ов модел и $\Delta\phi < 0,0056$ за Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел.

5.2.2.4. Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Pitzer-а, Scatchard-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-а у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T=298,15$ К приказане су у табелама 34. – 36.

За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Pitzer-а усвојена су два параметра мешања са електростатичким члановима вишег реда $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}(m^0) = -0,0639$ и $\psi_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}(m^0)^2 = 0,0833$ и стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,002$. За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Scatchard-а усвојена су два параметра мешања $b_{\text{AB}}^{(0,1)}(m^0) = -0,0025$ и $b_{\text{AB}}^{(0,2)}(m^0)^2 = 0,0122$ и стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0016$ и за прорачун Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом усвојена су два параметра мешања са електростатичким члановима вишег реда $W_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 27,8703$ и $\psi_{\text{K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4}$ и $Q_{\text{w, K, HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -16,0165$ и стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0023$.

Табела 34. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Scatchard-а на температури $T=298,15$ К.

I_m/m^0	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0,1000	0,5616	0,56645	0,5714	0,57635	0,58135	0,5864
0,2000	0,46795	0,4755	0,4831	0,4908	0,4987	0,5066
0,3000	0,4117	0,4210	0,4304	0,4401	0,4500	0,4600
0,4000	0,3719	0,3824	0,3932	0,4043	0,4157	0,4273
0,5000	0,3414	0,3528	0,36465	0,3768	0,38935	0,4022
0,6000	0,3169	0,3291	0,3417	0,3547	0,3681	0,3820
0,7000	0,2967	0,3094	0,3226	0,3362	0,3504	0,3650
0,8000	0,2796	0,2927	0,30635	0,3205	0,3352	0,3505
0,9000	0,2649	0,2783	0,2923	0,3069	0,3220	0,3378
1,0000	0,25215	0,2658	0,2800	0,2949	0,3104	0,3266
1,2000	0,23095	0,2449	0,2595	0,2748	0,2907	0,3074
1,4000	0,2141	0,2281	0,2429	0,2584	0,2746	0,29155
1,6000	0,2003	0,2144	0,2292	0,2448	0,2611	0,2781
1,8000	0,1888	0,20295	0,2178	0,2333	0,24955	0,2665

Наставак табеле 34.

2,0000	0,1792	0,1933	0,20805	0,2235	0,2396	0,2564
2,5000					0,21985	0,2358
3,0000						0,2201
γ_{\pm} (KH ₂ PO ₄)						
0,1000						
	0,7325	0,7356	0,7388	0,7420	0,7452	0,7484
0,2000	0,6550	0,6602	0,6655	0,6707	0,6760	0,6814
0,3000	0,6027	0,6095	0,6163	0,6231	0,6300	0,6370
0,4000	0,5626	0,5705	0,57855	0,5866	0,5948	0,6031
0,5000	0,52995	0,5388	0,5478	0,5569	0,5661	0,5754
0,6000	0,5024	0,5120	0,5218	0,5317	0,5418	0,5520
0,7000	0,4786	0,4889	0,4993	0,5099	0,5206	0,53155
0,8000	0,4578	0,46855	0,4795	0,4907	0,5020	0,5135
0,9000	0,43925	0,4505	0,4619	0,4735	0,4853	0,4973
1,0000	0,4226	0,4342	0,4460	0,4581	0,4703	0,4827
1,2000	0,3940	0,40615	0,4186	0,4312	0,4441	0,4572
1,4000	0,3700	0,3826	0,3955	0,4086	0,4219	0,4355
1,6000	0,3496	0,3625	0,3757	0,3892	0,4028	0,4167
1,8000	0,3319	0,3451	0,3586	0,3723	0,3862	0,4004
2,0000	0,3165	0,3299	0,3436	0,3575	0,3716	0,3859
ϕ						
0,1000	0,9034	0,8975	0,8900	0,8805	0,86775	0,8499
0,2000	0,8697	0,8640	0,8569	0,8478	0,8356	0,8185
0,3000	0,8443	0,8394	0,8332	0,82515	0,81445	0,7994
0,4000	0,8232	0,8191	0,8139	0,8072	0,7981	0,7854
0,5000	0,8048	0,8016	0,7974	0,7920	0,7846	0,7741
0,6000	0,7885	0,7861	0,7829	0,7787	0,7729	0,7645
0,7000	0,77375	0,7722	0,76995	0,7669	0,7625	0,7560
0,8000	0,7603	0,7595	0,7582	0,7562	0,7532	0,7485
0,9000	0,7480	0,7479	0,7475	0,74655	0,7448	0,7416
1,0000	0,7366	0,7373	0,7377	0,7377	0,7370	0,7353
1,2000	0,7162	0,7184	0,7204	0,7221	0,7234	0,72415
1,4000	0,6985	0,7021	0,70555	0,7088	0,7118	0,7144
1,6000	0,6830	0,6880	0,6928	0,6975	0,7019	0,7059
1,8000	0,6693	0,6757	0,6819	0,6878	0,6934	0,6984
2,0000	0,6572	0,6650	0,6724	0,6796	0,6861	0,6918
2,5000					0,67255	0,67855
3,0000						0,6691

Табела 35. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Pitzer-а на температури $T=298,15\text{ K}$.

I_m/m°	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0,1000	0,5555	0,5625	0,5690	0,5752	0,5810	0,5864
0,2000	0,4631	0,4725	0,4816	0,4903	0,4987	0,5066
0,3000	0,4079	0,4188	0,4295	0,4400	0,4501	0,4600
0,4000	0,3689	0,3809	0,3927	0,4044	0,4159	0,4273
0,5000	0,3391	0,3517	0,3644	0,3770	0,3897	0,4022
0,6000	0,3151	0,3283	0,3415	0,3549	0,3684	0,3820
0,7000	0,2952	0,3088	0,3225	0,3365	0,3506	0,3650
0,8000	0,2784	0,2922	0,3063	0,3207	0,3354	0,3505
0,9000	0,2639	0,2779	0,2923	0,3070	0,3222	0,3378
1,0000	0,2512	0,2654	0,2799	0,2950	0,3105	0,3266
1,2000	0,2302	0,2445	0,2593	0,2747	0,2907	0,3074
1,4000	0,2134	0,2277	0,2426	0,2582	0,2744	0,2915 ₅
1,6000	0,1997	0,2140	0,2289	0,2445	0,2608	0,2781
1,8000	0,1884	0,2027	0,2175	0,2330	0,2493	0,2665
2,0000	0,1790	0,1932	0,2079	0,2232	0,2393	0,2564
2,5000					0,2198	0,2358
3,0000						0,2201
	$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$					
0,1000	0,7325	0,7354	0,7381	0,7404	0,7425	0,7443
0,2000	0,6550	0,6602	0,6651	0,6697	0,6740	0,6779
0,3000	0,6027	0,6096	0,6161	0,6224	0,6285	0,6342
0,4000	0,5626	0,5707	0,5786	0,5862	0,5937	0,6010
0,5000	0,52995	0,5390	0,5479	0,5566	0,5653	0,5738
0,6000	0,5024	0,5122	0,5219	0,5316	0,5412	0,5507
0,7000	0,4786	0,4890	0,4994	0,5098	0,5202	0,5306
0,8000	0,4578	0,4687	0,4796	0,4906	0,5016	0,5128
0,9000	0,43925	0,4505	0,4619	0,4734	0,4850	0,4967
1,0000	0,4226	0,4343	0,4460	0,4579	0,4699	0,4822
1,2000	0,3940	0,4061	0,4185	0,4309	0,4437	0,4567
1,4000	0,3700	0,3826	0,3953	0,4082	0,4214	0,4349
1,6000	0,3496	0,3625	0,3756	0,3888	0,4023	0,4160
1,8000	0,3319	0,3452	0,3586	0,3720	0,3856	0,3995
2,0000	0,3165	0,3302	0,3438	0,3573	0,3710	0,3849
	ϕ					
0,1000	0,9034	0,8974	0,8899	0,8803	0,8676	0,8499
0,2000	0,8670	0,8642	0,8572	0,8482	0,8359	0,8185

Наставак табеле 35.

0,3000	0,8443	0,8397	0,8338	0,8259	0,8151	0,7994
0,4000	0,8232	0,8196	0,8147	0,8081	0,7989	0,7854
0,5000	0,8048	0,8021	0,7983	0,7930	0,7854	0,7741
0,6000	0,7885	0,7866	0,7838	0,7797	0,7737	0,7645
0,7000	0,77375	0,7726	0,7707	0,7678	0,7632	0,7560
0,8000	0,7603	0,7599	0,7588	0,7570	0,7538	0,7485
0,9000	0,7480	0,7482	0,7480	0,7471	0,7452	0,7416
1,0000	0,7366	0,7375	0,7380	0,7380	0,7373	0,7353
1,2000	0,7162	0,7184	0,7204	0,7221	0,7233	0,72415
1,4000	0,6985	0,7021	0,7054	0,7085	0,7114	0,7144
1,6000	0,6830	0,6881	0,6927	0,6970	0,7012	0,7059
1,8000	0,6693	0,6760	0,6819	0,6873	0,6926	0,6984
2,0000	0,6572	0,6657	0,6730	0,6794	0,6854	0,6918
2,5000					0,6727	0,67855
3,0000						0,6691

Табела 36. Вредности осмотских коефицијената, ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15\text{ K}$.

I_m/m°	y					
	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
γ_{\pm} (K_2HPO_4)						
0,1000	0,5615	0,5688	0,5758	0,5824	0,5888	0,5948
0,2000	0,4704	0,4798	0,48905	0,4980	0,5068	0,51525
0,3000	0,4158	0,4265	0,4370	0,44745	0,4577	0,4679
0,4000	0,3772	0,3886	0,4000	0,4115	0,4229	0,4343
0,5000	0,3476	0,3595	0,3715	0,3837	0,3960	0,4083
0,6000	0,3238	0,3360	0,3485	0,3612	0,37415	0,3873
0,7000	0,3040	0,3165	0,3293	0,3424	0,3559	0,36975
0,8000	0,2872	0,29985	0,3129	0,3264	0,3403	0,3547
0,9000	0,2728	0,2855	0,2987	0,3124	0,3267	0,3416
1,0000	0,2602	0,2729	0,2862	0,3002	0,3148	0,3300
1,2000	0,2391	0,25185	0,2653	0,2795	0,2945	0,3104
1,4000	0,2223	0,2349	0,2483	0,2626	0,2779	0,2942
1,6000	0,2085	0,2209	0,2343	0,2486	0,2640	0,2806
1,8000	0,1971	0,2093	0,2224	0,2367	0,2522	0,2690
2,0000	0,1875	0,1994	0,2124	0,2265	0,2420	0,25885
2,5000					0,2216	0,2384

Наставак табеле 36.

3,0000	0,2229					
$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$						
0,1000	0,7304	0,73405	0,7375	0,7407	0,7436	0,7463
0,2000	0,65235	0,6583	0,6639	0,6694	0,6745	0,6795
0,3000	0,6000	0,6075	0,6148	0,6218	0,6287	0,6353
0,4000	0,5601	0,5687	0,5772	0,5855	0,5937	0,6017
0,5000	0,5276	0,5372	0,5466	0,5560	0,5652	0,5743
0,6000	0,50025	0,5106	0,5208	0,5310	0,5412	0,5512
0,7000	0,4767	0,4876	0,4985	0,5094	0,5203	0,5311
0,8000	0,4560	0,4674	0,4789	0,4904	0,5019	0,5134
0,9000	0,4376	0,4495	0,4614	0,4734	0,48545	0,4975
1,0000	0,4211	0,4333	0,4457	0,4581	0,4706	0,4831
1,2000	0,3925	0,4054	0,4184	0,4315	0,4447	0,4580
1,4000	0,3686	0,3819	0,3954	0,4090	0,4228	0,4366
1,6000	0,3482	0,3619	0,3757	0,3897	0,4038	0,4180
1,8000	0,3306	0,3445	0,3586	0,3729	0,3873	0,4017
2,0000	0,31525	0,3293	0,34365	0,3581	0,3727	0,3872
ϕ						
0,1000	0,9022	0,8984	0,8929	0,8848	0,8729	0,8548
0,2000	0,8682	0,8656	0,8610	0,8535	0,8416	0,8228
0,3000	0,8430	0,8417	0,8382	0,8317	0,82065	0,8023
0,4000	0,8222	0,8221	0,8198	0,8144	0,8043	0,7868
0,5000	0,8041	0,8052	0,8041	0,7997	0,7907	0,7742
0,6000	0,78805	0,7903	0,7902	0,7869	0,7789	0,7635
0,7000	0,7735	0,77685	0,7778	0,7755	0,7686	0,7543
0,8000	0,7603	0,7646	0,7666	0,7653	0,7593	0,7461
0,9000	0,74805	0,7534	0,7563	0,7559	0,7509	0,7387
1,0000	0,7367	0,7430	0,7468	0,7474	0,7433	0,7321
1,2000	0,7164	0,7245	0,7301	0,73225	0,72985	0,7207
1,4000	0,6986	0,7085	0,71565	0,7193	0,7185	0,7110
1,6000	0,6830	0,6946	0,7032	0,70825	0,7087	0,7029
1,8000	0,6693	0,6824	0,6924	0,6987	0,7004	0,6959
2,0000	0,6571	0,6718	0,6832	0,69055	0,6932	0,68985
2,5000					0,6796	0,6782
3,0000						0,6703

Према подацима који су наведени у табелама 35. и 36. може се закључити да вредности средњег јонског коефицијента активности електролита K_2HPO_4 и KH_2PO_4 које су прорачунате применом проширеног Pitzer-овог модела, као и моделом Scatchard-a, у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом укупне јонске јачине испитиваног раствора као и са уделом јонске јачине електролита K_2HPO_4 . Највеће разлике у израчунатим вредностима осмотских коефицијената добијених применом проширеног Pitzer-овог модела у односу на вредности које су добијене моделом Scatchard-a за систем

$\{y\text{K}_2\text{HPO}_4+(1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су $\Delta\phi \leq 0,0012$. Средње одступање вредности средњег јонског коефицијента активности електролита $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ износи 0,0061.

5.3. Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{NaH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Обрада и дискусија резултата приказана је у двокомпонентним системима $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, применом Pitzer-овог и Clegg-овог модела, као и у трокомпонентном систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом Pitzer-овог, Schachard-овог и Clegg-овог модела.

5.3.1. Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система

5.3.1.1. Систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$

Експериментални резултати за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$ приказани у табели 11. поређени су са резултатима изопиестичких мерења из следећих објављених студија: Ivanović и сарадници [106], Scharge [10], Childs [14], Pavićević и сарадници [20], Scatchard and Breckenridge [11], са резултатима хигрометријских мерења од стране Mohamed El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], Stokes [15], Platford [101], затим Wood и Platford [18], Filippov и Charykova [19] и Filippov и сарадника [102]. У табели 37. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, експерименталне молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [10, 11, 13-15, 18-20, 101, 102, 106] Pitzer-овим моделом.

Табела 37. Молалности референтног раствора, m_R , молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, m , на температури $T=298,15 \text{ K}$, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ из литературе [10, 11, 13-15, 18-20, 101, 102, 106] Pitzer-овим моделом.

Childs и сарадници [14]				
$m_R(\text{KCl})(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$	
0,8729	1,0108	0,7758	-0,0022	
1,0328	1,2218	0,7603	-0,0022	
1,0796	1,2852	0,7559	-0,0025	
1,3975	1,7276	0,7313	-0,0027	
1,4095	1,7450	0,7303	-0,0029	
2,2144	2,9172	0,6985	-6,3132	
3,1866	4,3284	0,6956	0,0031	
4,5911	6,2868	0,7186	-0,0028	
4,7539	6,4996	0,7231	-0,0032	
$m_R(\text{NaCl})(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$	

Наставак табеле 37.

0,8599	1,0330	0,7757	-0,0006
0,9190	1,1209	0,7658	-0,0038
1,0760	1,3452	0,7521	-0,0025
1,1948	1,5224	0,7420	-0,0023
1,2699	1,6398	0,7348	-0,0034
1,3750	1,8003	0,7285	-0,0022
1,5186	2,0291	0,7191	-0,0023
1,8490	2,5712	0,7036	-0,0017
2,1149	3,0144	0,6970	-0,0001
2,5614	3,7718	0,6930	0,0016
3,1242	4,7232	0,6991	0,0035
3,6115	5,5733	0,7065	-0,0008
3,9004	6,0674	0,7140	-0,0027

Scatchard and Breckenridge [11]

$m_R(\text{NaCl}) (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
0,9529	1,1679	0,7632	-0,0031
0,9277	1,1305	0,7668	-0,0021
0,8927	1,0871	0,7662	-0,0059
0,8899	1,0792	0,7693	-0,0034
0,7927	0,9426	0,7817	-0,0019
0,7838	0,9316	0,7818	-0,0027
0,7720	0,9239	0,7761	-0,0091
0,7209	0,8468	0,7894	-0,0026
0,6951	0,8120	0,7931	-0,0021
0,6190	0,7139	0,8015	-0,0034
0,6012	0,6881	0,8072	-0,0004
0,5541	0,6322	0,8088	-0,0049
0,5438	0,6167	0,8136	-0,0018
0,4811	0,5374	0,8251	0,0002
0,4611	0,5143	0,8261	-0,0017
0,4445	0,4931	0,8302	-0,0004
0,4284	0,4739	0,8325	-0,0006
0,3826	0,4191	0,8404	-0,0004
0,3286	0,3548	0,8527	0,0020
0,2445	0,2596	0,8679	0,0002
0,2049	0,2151	0,8795	0,0025
0,1909	0,1993	0,8846	0,0040
0,1844	0,1929	0,8838	0,0017
0,1299	0,1338	0,9013	0,0035

Stokes [15]

$m_R(\text{KCl}) (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
0,1240	0,1262	0,9057	0,0056
0,1442	0,1479	0,8959	0,0022
0,1955	0,2020	0,8838	0,0038
0,3116	0,3285	0,8590	0,0039

Наставак табеле 37.

0,3332	0,3526	0,8548	0,0037
0,4429	0,4782	0,8346	0,0021
0,5105	0,5570	0,8247	0,0022
0,5366	0,5897	0,8185	-0,0004
0,7545	0,8520	0,7953	0,0038
0,8944	1,0320	0,7787	0,0023
0,9092	1,0520	0,7766	0,0018
1,0220	1,2090	0,7602	-0,0032
1,3050	1,5900	0,7408	5,0661
1,3670	1,6730	0,7383	0,0017
1,4850	1,8430	0,7295	0,0006
1,5900	1,9920	0,7241	0,0013
1,8110	2,3120	0,7140	0,0019
1,8320	2,3480	0,7115	0,0005
1,8700	2,4050	0,7096	0,0001
1,9190	2,4690	0,7102	0,0024
2,0040	2,6300	0,6976	-0,0064
2,2460	2,9560	0,6998	0,0018
2,4030	3,1820	0,6983	0,0033
2,4050	3,1840	0,6985	0,0035
2,4720	3,2900	0,6961	0,0022
2,6300	3,5280	0,6935	0,0013
2,7790	3,7410	0,6939	0,0025
2,8590	3,8580	0,6938	0,0025
2,9240	3,9450	0,6951	0,0038
3,1200	4,2320	0,6953	0,0033
3,3450	4,5470	0,6982	0,0042
3,5770	4,8680	0,7021	0,0050
3,7700	5,1360	0,7053	0,0049
3,9620	5,4140	0,7071	0,0025
4,0570	5,5610	0,7069	-0,0001
4,1190	5,6240	0,7109	0,0028
4,8100	6,5850	0,7233	-0,0050

Рајићевић и сарадници[20]

$m_{R(Na_2SO_4)}$ (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
1,6082	2,1563	0,6991	
1,0803	1,4153	0,7329	
0,9562	1,2524	0,7416	
0,7626	0,9804	0,7732	
0,6679	0,8644	0,7789	
0,5833	0,7419	0,8039	
0,5423	0,6865	0,8138	
0,5187	0,6615	0,8114	
0,5053	0,6491	0,8077	

Наставак табеле 37.

m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
2,6742	3,8688	0,7103	
2,3359	3,4008	0,6914	
2,5164	3,2179	0,7958	
1,9702	2,8913	0,6713	
1,8510	2,6819	0,6753	
1,7038	2,4269	0,6813	
1,5834	2,3663	0,6452	

El Guendozi i Benbiyi[13]

m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
0,10	0,9180	0,0091
0,20	0,8780	-0,0024
0,30	0,8650	0,0049
0,40	0,8450	0,0013
0,50	0,8340	0,0044
1,00	0,7830	0,0041
1,50	0,7480	0,0025
2,00	0,7240	0,0015
2,50	0,7080	0,0010
3,00	0,6960	-0,0013
3,50	0,6880	-0,0044
4,00	0,6890	-0,0024
4,50	0,6900	-0,0036
5,00	0,6970	-0,0017
5,50	0,7050	-0,0010
6,00	0,7140	-0,0013
6,50	0,7250	-0,0013
7,00	0,7400	0,0014
7,50	0,7580	0,0060
7,90	0,7790	0,0155

Platford [101]

m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
0,1706	0,1776	0,88864	0,0028
0,4401	0,4889	0,82905	-0,0021
0,6020	0,6903	0,80576	-0,0016
0,6484	0,7498	0,80003	-0,0012
0,6546	0,7547	0,80258	0,0018
1,4772	1,9743	0,71740	-0,0061
2,5862	3,8180	0,69230	0,0010
4,0590	6,3340	0,71901	-0,0035

Wood and Platford[18]

m_R (NaCl) (mol·kg ⁻¹)	m (mol·kg ⁻¹)	ϕ	$\Delta\phi$
0,1463	0,1517	0,89393	0,0013
0,2797	0,2984	0,86335	0,0030
0,5251	0,5916	0,81860	0,0003

Наставак табеле 37.

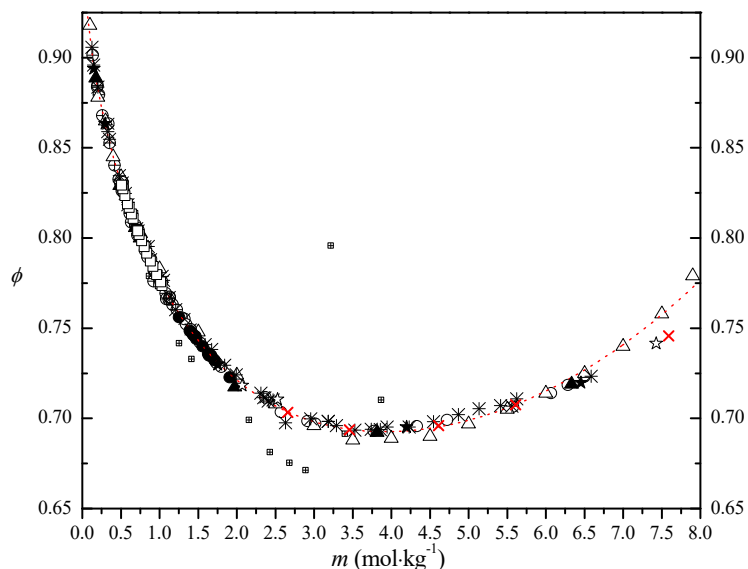
1,3441	1,7539	0,72981	-0,0030
2,8160	4,1988	0,69527	0,0034
4,1234	6,4550	0,71970	-0,0055
Scharge и сарадници [10]			
$m_{R(NaCl)} (mol \cdot kg^{-1})$	$m (mol \cdot kg^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
1,7354	2,3706	0,71170	0,0013
1,0637	1,3237	0,75518	-0,0007
0,7015	0,8172	0,79545	0,0007
0,4698	0,5225	0,82842	0,0017
0,7563	0,8907	0,78825	0,0002
0,6201	0,7116	0,80554	0,0004
0,4739	0,5256	0,83078	0,0044
0,3151	0,3360	0,86338	0,0096
1,1165	1,4037	0,74927	-0,0018
0,9307	1,1335	0,76728	-0,0014
0,6332	0,7281	0,80421	0,0008
Filipov и Charykova [19]			
$m_{R(NaCl)} (mol \cdot kg^{-1})$	$m (mol \cdot kg^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
1,545	2,070	0,7182	-0,0018
1,838	2,529	0,7106	0,0043
4,708*	7,427	0,7415	-0,0085
Filipov и сарадници [102]			
$m_{R(NaCl)} (mol \cdot kg^{-1})$	$m (mol \cdot kg^{-1})$	ϕ^*	$\Delta\phi$
1,9068	2,661	0,7034	9,8188
2,3765	3,457	0,6937	0,0011
3,05	4,610	0,6960	0,0015
3,6342	5,608	0,7075	-0,0004
4,808	7,589	0,7458	-0,0087
Ivanović и сарадници [106]			
$m_{R(KCl)} (mol \cdot kg^{-1})$	$m (mol \cdot kg^{-1})$	ϕ	$\Delta\phi$
1,52761	1,90824	0,72273	-0,0034
1,38603	1,71070	0,73221	-0,0026
1,35529	1,66591	0,73491	-0,0020
1,34339	1,65133	0,73475	-0,0029
1,32715	1,62867	0,73577	-0,0030
1,27642	1,55638	0,73993	-0,0026
1,21910	1,47717	0,74397	-0,0028
1,21058	1,46366	0,74549	-0,0021
1,20221	1,45304	0,74566	-0,0025
1,18997	1,43687	0,74625	-0,0029
1,17612	1,41768	0,74742	-0,0028
1,15563	1,39059	0,74850	-0,0033
1,05384	1,25406	0,75599	-0,0044
експериментални резултати			

Наставак табеле 37.

$m_R(\text{CaCl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	m ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ϕ	$\Delta\phi$
0,57034	1,03272	0,77364	-0,0027
0,56280	1,01445	0,77564	-0,0021
0,54070	0,96399	0,77971	-0,0021
0,51884	0,91456	0,78425	-0,0017
0,50465	0,88301	0,78721	-0,0015
0,48261	0,83509	0,79163	-0,0014
0,46661	0,80066	0,79511	-0,0012
0,45261	0,77068	0,79849	-0,0007
0,43677	0,73774	0,80184	-0,0006
0,42652	0,71675	0,80394	-0,0007
0,39838	0,65928	0,81088	0,0002
0,38790	0,63848	0,81325	0,0003
0,37146	0,60640	0,81687	0,0003
0,36163	0,58749	0,81899	0,0002
0,34314	0,55211	0,82347	0,0004
0,32958	0,52630	0,82723	0,0010
0,31969	0,50813	0,82931	0,0007

*Вредности назначене црвеним у табели нису разматране у даљој обради података јер показују значајна одступања у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада.

На слици 40. је приказан график зависности експериментално одређених осмотских коефицијената раствора NaH_2PO_4 (aq) у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К.



Слика 40. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К: ● - Ivanović и сарадници [106], * - Stokes [15], ⊕ - Scatchard and Breckenridge [11], ○ - Childs [14], ⊕ - Pavićević и сарадници [20], ⊗ - Schrage [10], △ - El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], ★ - Wood и Platford [18], ▲ - Platford [101], ☆ - Filippov и Charykova [19], x - Filippov и сарадници [102], □ - експериментални подаци из табеле 3.

На слици 40. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената из студија [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102, 106] које су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и NaCl (aq) [14, 15].

Термодинамички подаци за систем NaH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К могу се наћи у објављеним студијама [3 - 13] у којима су коришћени различити референтни раствори. Вредности осмотских коефицијената из студије [20] за систем NaH_2PO_4 (aq) нису разматране у даљој обради података јер показују значајна одступања у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада и објављених студија [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102, 106].

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем NaH_2PO_4 (aq) из литературе [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102, 106] на температури $T=298,15$ К коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 38.

Табела 38. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К.

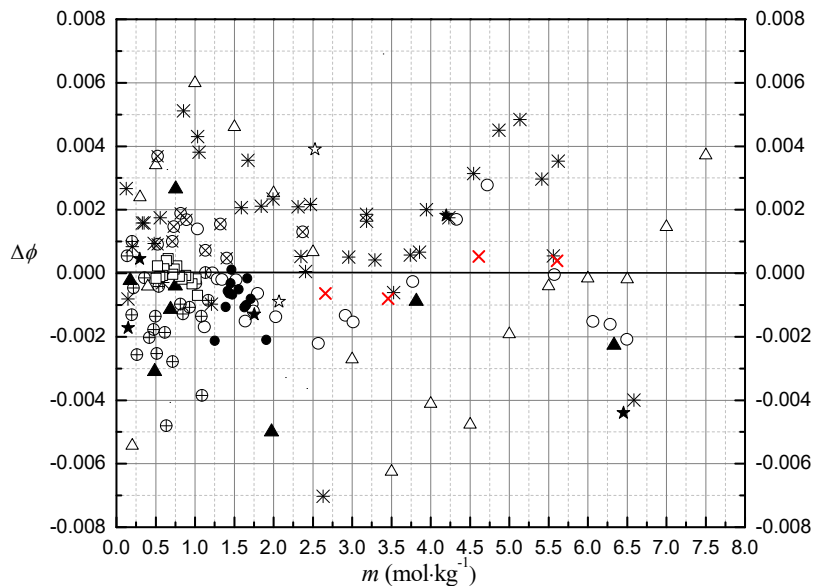
Проширен Pitzer-ов модел	Clegg–Pitzer–Brimblecombe модел
$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$	
$\alpha_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$	$\alpha_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 8,0$
$\omega_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$	
$\beta_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = -0,165511$	$B_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = -6,6946$
$\beta_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 0,309329$	
$C_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,004949$	$W_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 2,7740$
$C_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0933797$	$U_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 4,52575$
$u(\phi) = 0,0022$	$u(\phi) = 0,0027$

За систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела су прорачунати коришћењем 160 вредности осмотских коефицијената које обухватају експерименталне податке из табеле 11. и литературне изворе [10, 11, 13-15, 18, 19, 101, 102, 106]. Вредности осмотских коефицијената из студије [20] значајно одступају у односу на вредности осмотских коефицијената из осталих студија, те нису разматране у обради података.

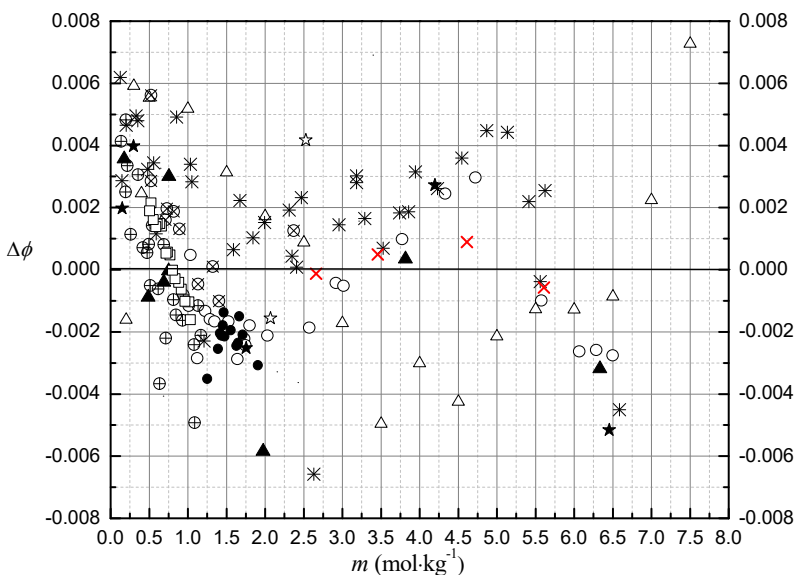
Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ $m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = 0,9239$ [11], 0,1 и 7,9 [13], 0,3360 [10], 7,589 [102] и 7,427 [19] су занемарене у обради података јер су разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената $\Delta\phi \geq 0,0081$.

На основу вредности стандардних девијација фитовања експерименталних података за систем $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ које износе $u(\phi) = 0,0022$ и $u(\phi) = 0,0027$ може се закључити да проширени Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента у систему $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$. Како се наведеним моделима поуздано могу одредити осмотски коефицијенти за вредности молалности $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ које су $\leq 4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за вредности молалности $\geq 4,0$ потребно је извести додатна мерења у циљу боље карактеризације система.

Слике 41. и 42. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ К.



Слика 41. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15 \text{ K}$: ● - Ivanović и сарадници [106], * - Stokes [15], ⊕ - Scatchard and Breckenridge [11], ○ - Childs [14], ⊗ - Scharge [10], △ - El Guendouzi и Asmaa Benbiyi [13], ★ - Wood и Platford [18], ▲ - Platford [101], ☆ - Filiprov и Charykova [19], x - Filiprov и сарадници [102], □ - експериментални подаци из табеле 4.



Слика 42. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15 \text{ K}$: ● - Ivanović и сарадници [106], * - Stokes [15], ⊕ - Scatchard and Breckenridge [11], ○ - Childs [14], ⊗ - Scharge [10], △ - El Guendouzi и Asmaa Benbiyi

[13], ★ - Wood и Platford [18], ▲ - Platford [101], ☆ - Filiprov и Charykova [19], x - Filiprov и сарадници [102], □ - експериментални подаци из табеле 11.

Како се може видети са слика 41. и 42. оба оптимизована модела задовољавајуће описују понашање експериментално одређених осмотских коефицијената у функцији молалности раствора NaH_2PO_4 (aq), нарочито до вредности молалности NaH_2PO_4 (aq) које су $\leq 4,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pitzer-ов проширени модел боље фитује експерименталне резултате осмотских коефицијената у односу на Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел за вредности молалности NaH_2PO_4 (aq) које су $\leq 2,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

5.3.1.2. Систем Na_2HPO_4 (aq) на температури $T = 298,15 \text{ K}$

Експериментални резултати за систем Na_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$ приказани у табели 12. поређени су са резултатима изопиестичких мерења из следећих објављених студија: Поповић и сарадници [23], Scharge [10], Scatchard и Breckenridge [11] и Platford [101]. У табели 39. наведене су експерименталне молалности референтног раствора, експерименталне молалности раствора Na_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15 \text{ K}$, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента из литературе [10, 11, 23, 101] Pitzer-овим моделом.

Табела 39. Молалности референтног раствора, m_{ref} , молалности раствора Na_2HPO_4 (aq), m , на температури $T=298,15 \text{ K}$, осмотски коефицијенти и кориговане вредности осмотског коефицијента, ϕ из литературе [10, 11, 23, 101] Pitzer-овим моделом.

Поповић и сарадници[23]			
$m_{\text{R}}(\text{KCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{exp}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ_{exp}	$\Delta\phi$
0,4115	0,34892	0,70915	0,0015
0,4006	0,33882	0,7112	0,0010
0,3934	0,33198	0,71203	0,0002
0,3901 ₅	0,32967	0,7130	0,0005
0,4184 ₅	0,35562	0,70749	0,0014
0,3960	0,33417	0,71292	0,0016
0,3764	0,31625	0,71652	0,0006
0,4113	0,34905	0,7085	0,0009
0,4008	0,33903	0,71106	0,0009
0,3923 ₅	0,33134	0,71256	0,0005
0,3815	0,32055	0,71638	0,0016
0,3751	0,31491	0,71693	0,0007

Наставак табеле 39.

Platford [101]

$m_R(\text{NaCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{exp}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ_{exp}	$\Delta\phi$
0,2908	0,2349	0,76012	/
0,4818	0,4265	0,69406	0,0044
0,6798	0,6518	0,64385	-0,0016
0,7584	0,7480	0,62754	-0,0019
0,8455	0,8565	0,61296	-0,0003
1,084	1,1729	0,57609	-1,7405
1,194	1,329	0,5663	0,0034
1,273	1,441	0,55897	0,0037
1,748	2,121	0,53465	-0,0052
2,183	2,6050	0,55744	0,0017

Scatchard и Breckenridge [11]

$m_R(\text{NaCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{exp}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ_{exp}	$\Delta\phi$
0,95289	0,99143	0,59929	0,0037
0,92773	0,96044	0,60172	0,0023
0,88989	0,91084	0,60769	0,0019
0,79265	0,78756	0,62367	0,0004
0,78377	0,77661	0,62525	0,0003
0,72093	0,6992	0,63741	0,0007
0,69512	0,66951	0,64129	-0,0011
0,61902	0,57979	0,65796	-0,0005
0,60786	0,56745	0,65994	-0,0008
0,60115	0,56186	0,65908	-0,0027
0,55410	0,51034	0,66802	-0,0039
0,54381	0,49806	0,67164	-0,0028
0,48114	0,42892	0,6892	0,0009
0,46114	0,40728	0,69542	0,0015
0,44452	0,39045	0,6991	0,0013
0,40561	0,35275	0,70578	-0,0010
0,38264	0,32961	0,71248	0,0006
0,37021	0,31453	0,72238	0,0061
0,32862	0,27747	0,72687	0,0007
0,24445	0,20016	0,75059	0,0011
0,20494	0,16467	0,76606	0,0040
0,19085	0,15253	0,77076	0,0040
0,18440	0,147310	0,77135	0,0025
0,12992	0,10115	0,79506	0,0046
0,11553	0,09002	0,79587	-0,0009

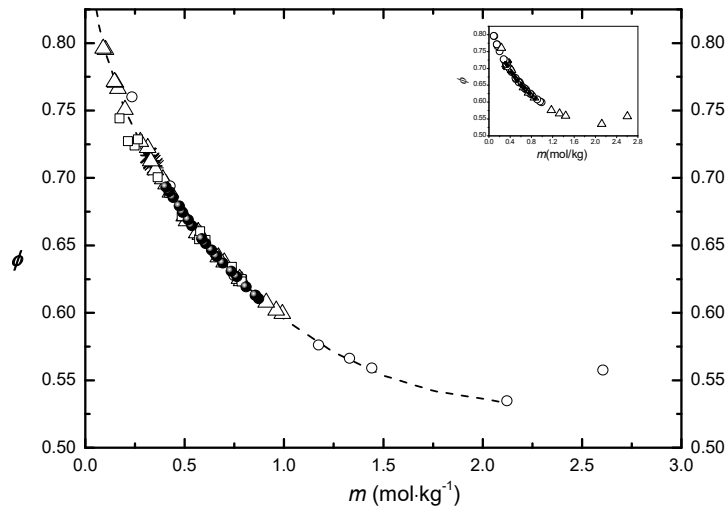
Scharge, Munoz, Moog [10]

$m_R(\text{NaCl})$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{exp}} (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	ϕ_{exp}	$\Delta\phi$
---	--	---------------------	--------------

<i>Наставак табеле 39.</i>			
0,7960	0,7901	0,6244	0,0015
0,6087	0,5729	0,6546	-0,0051
0,4164	0,3649	0,7006	-0,0032
0,2087	0,1726	0,7442	/
0,7933	0,7867	0,6249	0,0015
0,6423	0,6057	0,6539	0,0003
0,4764	0,4247	0,6891	-0,0009
0,2933	0,2487	0,7240	/
0,7912	0,7867	0,6232	-0,0002
0,5302	0,4855	0,6716	-0,0054
0,2552	0,2156	0,7272	/
0,7563	0,7382	0,6341	0,0031
0,6201	0,5787	0,6603	0,0017
0,4739	0,4226	0,6889	-0,0016
0,3151	0,2655	0,7285	-0,0010
Експериментални подаци			
$m_R(\text{CaCl}_2)$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$m_{\text{exp}}(\text{mol/kg})$	ϕ_{exp}	$\Delta\phi$
0,57034	0,87241	0,61053	-0,0005
0,56280	0,85572	0,61301	-0,0004
0,54070	0,80926	0,61920	-0,0009
0,51884	0,76286	0,62680	-0,0003
0,50465	0,73473	0,63071	-0,0008
0,48261	0,69201	0,63687	-0,0016
0,46661	0,66126	0,64182	-0,0020
0,45261	0,63455	0,64652	-0,0019
0,43677	0,60546	0,65135	-0,0023
0,42652	0,58663	0,65483	-0,0024
0,39838	0,53630	0,66455	-0,0023
0,38790	0,51752	0,66889	-0,0016
0,37146	0,48965	0,67442	-0,0018
0,36163	0,47229	0,67918	-0,0006
0,34314	0,44216	0,68549	-0,0007
0,32958	0,42070	0,68992	-0,0010
0,31969	0,40525	0,69323	-0,0012

*Вредности назначене црвеним у табели нису разматране у даљој обради података јер показују значајна одступања у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада.

На слици 43. су приказани експериментални резултати осмотских коефицијената, као и вредности осмотских коефицијената из студија [10, 11, 23, 101] у систему Na_2HPO_4 (aq) који су сагласни са експерименталним резултатима из овог рада.



Слика 43. Осмотски коефицијенти у зависности од молалности раствора Na_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К: * - Поповић и сарадници [23], □ - Scharge и сарадници [10], Δ - Scatchard and Breckenridge [11], ○ - Platford [101], ● - експериментални подаци из овог рада.

Вредности осмотских коефицијената за систем Na_2HPO_4 (aq) из студија [10, 11, 23, 101] које су приказане на слици 4. су кориговане у односу на Archer-ове параметре за референтне растворе KCl (aq) и NaCl (aq) [100, 103].

У обради експерименталних података и вредности осмотског коефицијента за систем Na_2HPO_4 (aq) [10, 11, 23, 101] на температури $T=298,15$ К коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела одређене су применом методе најмањих квадрата и приказани су у табели 40.

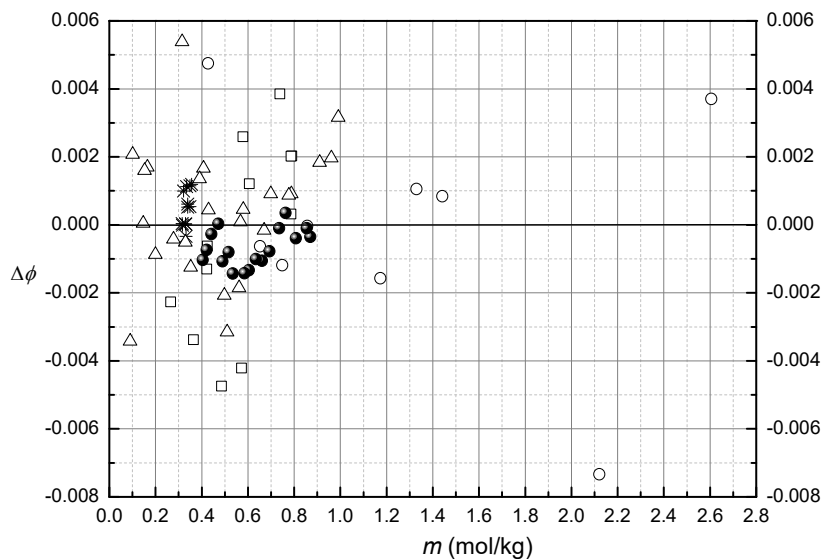
Табела 40. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Проширен Pitzer-ов модел	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$	Clegg-Pitzer-Brimblecombe модел
$\alpha_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$		$\alpha_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 8,0$
$\omega_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$		
$\beta_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = 0,032254$		$B_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 53.6753$
$\beta_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 1,124595$		
$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,002402$		$W_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = -9,0251$
$C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = -0,71098$		$U_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = -13.6369$
		$V_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0$
$u(\phi) = 0,0020$		$u(\phi) = 0,0022$

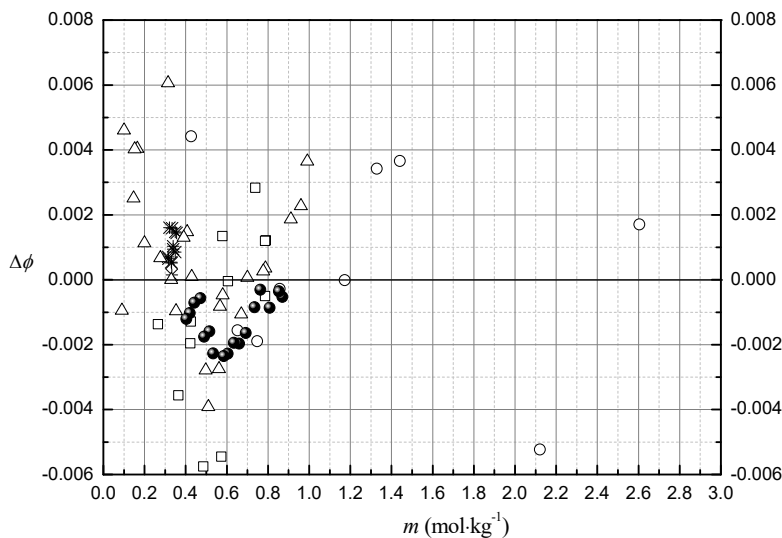
Параметри модела за систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ су прорачунати коришћењем 75 вредности осмотских коефицијената (експерименталних података из табеле 12. и литературних извора [10, 11, 23, 101]). Вредности осмотских коефицијената за молалности раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ $m = 0,2349 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, [101], $m = 0,1726 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $m = 0,2487 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ и $m = 0,2156 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ [10] су занемарене у обради података.

На основу вредности стандардних девијација фитовања експерименталних података за систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ које износе $u(\phi) = 0,0020$ и $u(\phi) = 0,0022$ може се закључити да проширени Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел дају задовољавајуће слагање експерименталних и прорачунатих вредности осмотског коефицијента.

Слике 44. и 45. показују разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ применом јон интеракционог Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15 \text{ K}$.



Слика 44. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора Na_2HPO_4 (aq) применом јон интеракционог Pitzer-овог модела на температури $T=298,15$ K: *, Porović и сарадници [23], □, Scharge и сарадници [10], △, Scatchard and Breckenridge [11], ○, Platford [101], ●, експериментални подаци из овог рада.

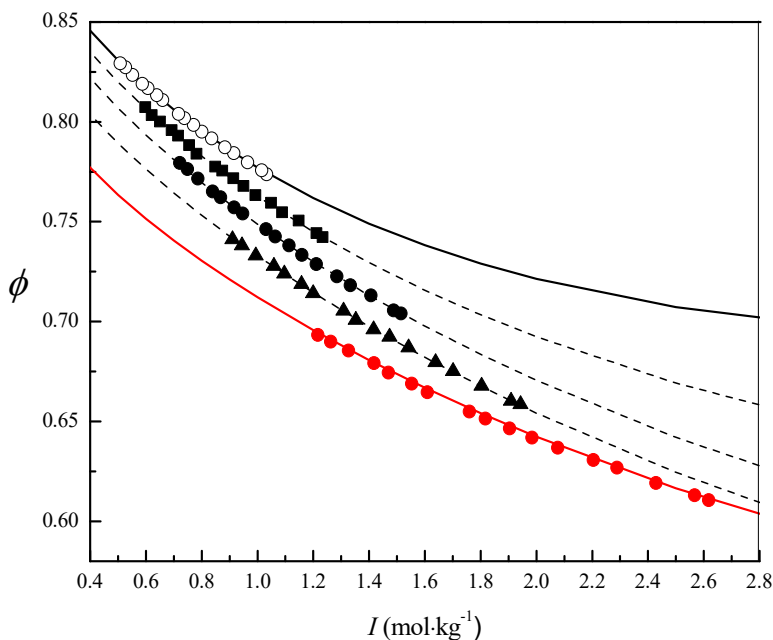


Слика 45. Разлике експерименталних и предвиђених вредности осмотских коефицијената у функцији молалности раствора Na_2HPO_4 (aq) и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15$ K: *, Porović и сарадници [23], □, Scharge и сарадници [10], △, Scatchard and Breckenridge [11], ○, Platford [101], ●, експериментални подаци из овог рада.

Како се може видети из графика који су приказани на сликама 44. и 45. оба оптимизована модела успешно описују понашање осмотских коефицијената у функцији молалности раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

5.3.2. Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$

Експерименталне вредности осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, за различите уделе јонске јачине $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ $y = (0; 0,24851; 0,49862; 0,74544 \text{ и } 1)$ су одређене изопиестичком методом. На слици 46. је приказан график зависности експериментално одређених осмотских коефицијената мешаног раствора, као и чистих раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ at $T = 298.15 \text{ K}$ у функцији јонске јачине I_m .



Слика 46. Зависност осмотских коефицијената од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$: \bullet , подаци за $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $y = 1$; \blacktriangle , $y=0.24851$; \bullet , $y=0.49862$; \blacksquare , $y=0.74544$; \circ , подаци $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, $y = 0$.

Са слике 46. може се уочити да вредности осмотских коефицијената у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом јонске јачине раствора. Вредности осмотских коефицијената $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ су више од вредности $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ у

приказаном опсегу јонске јачине раствора. У наведеној области јонске јачине раствора не долази до преклапања кривих зависности у мешаном раствору електролита, те се вредности осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ налазе у области између вредности осмотских коефицијената чистих раствора електролита $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

Термодинамички подаци за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ могу се наћи у студији Scharge-а и сарадника [48] у којој су мерења изведена изопиестичком методом и у студији Tischenko-а и сарадника [62] у којој су мерења изведена применом методе мерења електромоторне силе. Осмотски коефицијенти који су наведени у студији Scharge-а и сарадника [48] показују ниже вредности за 0,004 до 0,01 у односу на експерименталне резултате осмотских коефицијената из овог рада. Како је припрема узорка у раду Scharge-а и сарадника [48] изведена мерењем анхидрованих соли $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{cr})$ директно из посуде и сушењем узорка на температури $T=423\text{ K}$, велика је вероватноћа да су узорци садржали вишак воде, што резултује погрешним, нижим вредностима осмотских коефицијената.

У студији Tischenko-а и сарадника [62] нису наведени експериментални резултати који би поуздано могли да се користе у обради података, те у оквиру овог истраживања резултати из студије [62] нису разматрани у даљој обради података за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

5.3.2.1. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела

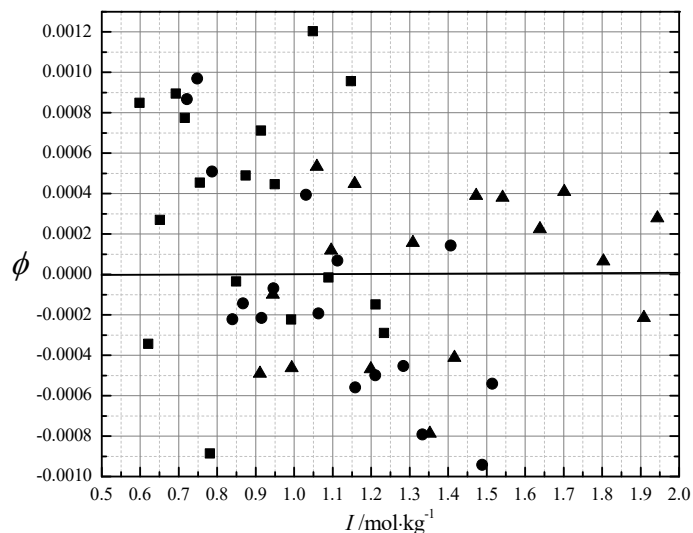
У табели 41. дати су процењени параметри мешања $\theta_{\text{Na,K}}$ и $\psi_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4,\text{H}_2\text{PO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела (са и без електростатичких параметара вишег реда) за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$.

Табела 41. Параметри мешања $\theta_{\text{H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4}$ и $\psi_{\text{Na, H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

$\theta_{\text{H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4} (m^\circ)$	$\psi_{\text{Na, H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4} (m^\circ)^2$	$u(\phi) \cdot 10^3$
Без укључивања електростатичких чланова вишег реда		
		7,8
-0,0672		1,1
	-0,0588	2,6
-0,1027	0,0334	0,53
Са укључивањем електростатичких чланова вишег реда		
${}^s\theta_{\text{H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4} (m^\circ)$	$\psi_{\text{Na, H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4} (m^\circ)^2$	$u(\phi) \cdot 10^3$
		0,56
-0,0017		0,53
	-0,0017	0,52
0,0020	-0,0035	0,52

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$ применом проширеног Pitzer-овог модела добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 7,8 \times 10^{-3}$ до $u(\phi) = 0,52 \times 10^{-3}$. Када параметри мешања нису уврштени у прорачун осмотских коефицијената у обради резултата Pitzer-овим моделом добија се стандардна девијација $u(\phi) = 7,8 \times 10^{-3}$ (без електростатичких параметара вишег реда) и $u(\phi) = 0,56 \times 10^{-3}$ (са електростатичким параметрима вишег реда). Најнижа вредност стандардне девијације применом проширеног Pitzer-овог модела добијена је укључивањем у прорачун два параметра мешања (са члановима вишег реда) и има вредност $u(\phi) = 0,0052$.

На слици 47. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом једног параметра мешања $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -0,0017$ када су у прорачун укључени чланови вишег реда, за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 \blacktriangle , $y=0,24851$; \bullet , $y=0,49862$ и за \blacksquare , $y=0,74544$.



Слика 47. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом једног параметра мешања $\theta_{\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -0,0017$ када су у прорачун укључени чланови вишег реда, за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 \blacktriangle , $y=0,24851$; \bullet , $y=0,49862$ и за \blacksquare , $y=0,74544$.

Са слике 47. се може видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијента јављају за удео јонске јачине NaH_2PO_4 $y=0,74544$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,24851$ и $y = 0,49862$ се крећу у интервалу $\Delta\phi \sim \pm 0,0010$. Како је вредност стандардне девијације фитовања података коришћењем проширеног Pitzer-овог модела, $u(\phi) = 0,0053$ која је добијена применом једног параметра мешања, може се сматрати да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.3.2.2. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела

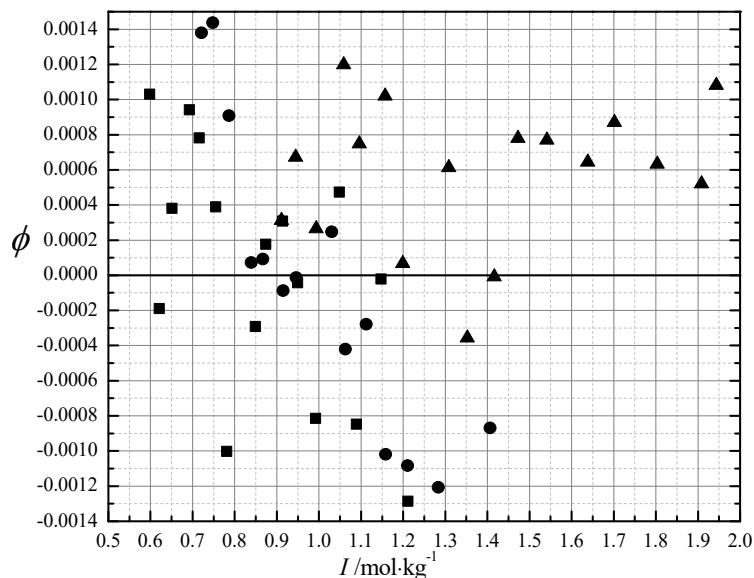
Процењени параметри мешања Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ приказани су у табели 42. са различитим комбиновањем параметара мешања.

Табела 42. Параметри мешања, b_{ij} , Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$

$b_{01} \cdot (m^\circ)$	$b_{02} \cdot (m^\circ)^2$	$b_{03} \cdot (m^\circ)^3$	$b_{12} \cdot (m^\circ)^2$	$b_{13} \cdot (m^\circ)^3$	$b_{23} \cdot (m^\circ)^3$	$u(\phi) \cdot 10^3$
						8,5
-0,047367						1,9
	-0,035461					0,96
		-0,022212				2,4
-0,010238	- 0,0286					8,6
-0,028926		-0,009926				0,99
		-0,027084	-0,023777			1,9
0,023171	-0,081645	0,01988				0,73
0,001375	-0,039218		-0,010205			0,58
-0,024463		-0,013781	-0,009561			0,80
		-0,031669	0,048267	-0,053356		1,1
			0,058959	-0,065308	-0,137214	5,2
0,025957	-0,07930	0,015323	-0,009173			0,47
0,012776	-0,0547966	0,004097	0,003914	-0,010812		0,46
0,017046	-0,0632166	0,0076999	-0,002386	-0,004987	0,003663	0,45

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$ применом Scatchard-овог модела добијена је вредност стандардне девијације фитовања експерименталних података која износи $u(\phi) = 8,6 \times 10^{-3}$, за препоручене параметре мешања $b_{AB}^{(0,1)}(m^0) = -0,010238$, и $b_{AB}^{(0,2)}(m^0)^2 = -0,0286$. Ако се користи само један параметар мешања $b_{AB}^{(0,1)}(m^0) = -0,047367$ тада стандардна девијација износи $u(\phi) = 8,5 \times 10^{-3}$. Најнижа вредност стандардне девијације ($u(\phi) = 0,45 \times 10^{-3}$) је добијена када је у прорачун осмотских коефицијената уврштено свих шест параметара мешања.

Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Scatchard-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања, $b_{AB}^{(0,1)}$ и $b_{AB}^{(0,2)}$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0086$ приказане су на слици 48.



Слика 48. Разлике експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Scatchard–овог модела, за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ добијених применом два параметра мешања, $b_{\text{AB}}^{(0,1)} = -0,010238$ и $b_{\text{AB}}^{(0,2)} = -0,0028207$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0086$, за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 , \blacktriangle , $y=0,2485$; \bullet , $y=0,4986$ и за \blacksquare , $y=0,7454$.

Са слике 48. се може уочити да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената моделом Scatchard–а јављају код вредности са уделом јонске јачине NaH_2PO_4 $y = 0,4986$ за јонске јачине раствора $I \sim 0,7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,2485$ и $y = 0,7454$ се крећу у интервалу $\Delta\phi \sim \pm 0,0012$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard–овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, $u(\phi) = 0,0086$ може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.3.2.3. Обрада осмотских коефицијената система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела

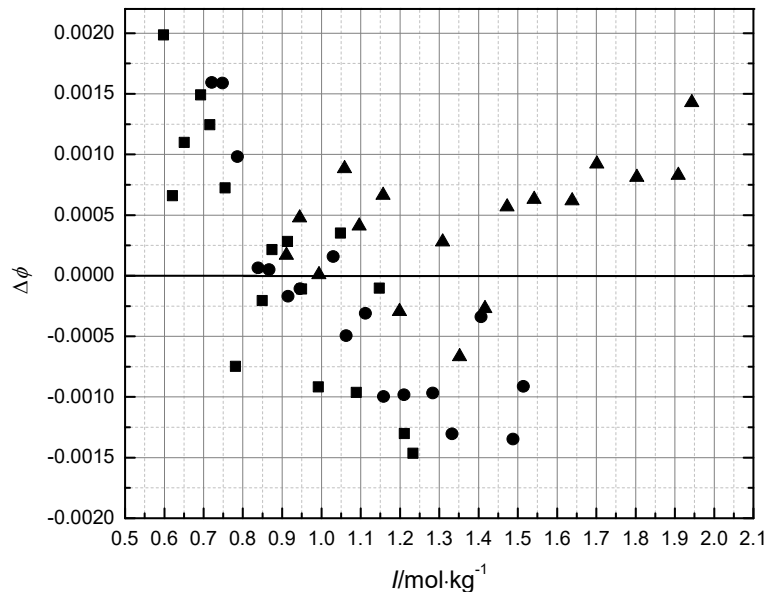
У табели 43. дати су процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (са и без електростатичких чланова вишег реда) за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

Табела 43. Процењени параметри мешања Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела (са и без електростатичких чланова вишег реда) $W_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$, $U_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$ и $Q_{w, \text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$ за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) и стандардна девијација на температури $T=298,15$ К.

Без укључивања електростатичких чланова вишег реда			
$W_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$U_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$Q_{w, \text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$u(\phi) \cdot 10^3$
			24,3
-12,73694			1,5
	390,31162		14,4
		-6,83611	1,8
	17,2740	-6,64428	1,7
-12,3874	16,9062		1,4
-48,8434		19,3904	0,86
-49,0531	17,6256	19,6988	0,74
Са укључивањем електростатичких чланова вишег реда			
$W_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$U_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$Q_{w, \text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-}$	$u(\phi) \cdot 10^3$
			17,2
-9,20610			2,4
	279,3196		10,4
		-4,9376	2,6
	5,5793	-4,8757	2,6
-9,1067	4,8065		2,4
-76,3388		36,0526	0,93
-76,4117	6,1269	36,1598	0,93

На основу вредности стандардне девијације које су приказане у табели 10. може се уочити да укључивање електростатичких чланова вишег реда није довело до бољег фитовања експерименталних резултата. Најнижа вредност стандардне девијације применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела добијена је укључивањем у прорачун три параметра мешања (без електростатичких чланова вишег реда) и има вредност $u(\phi) = 0,0074$. Када електростатички параметри вишег реда нису уврштени у прорачун осмотских коефицијената и када се процена осмотских коефицијената изведе на основу доприноса само чистих раствора електролита вредност стандардне девијације има вредност $u(\phi) = 0,0243$.

На слици 49. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) добијене применом два параметра мешања $W_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-} = -48.8434$ и $Q_{w, \text{Na,H}_2\text{PO}_4, \text{HPO}_4^-} = 19.3904$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 ▲, $y=0,2485$; ●, $y=0,4986$ и за ■, $y=0,7454$.



Слика 49. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ добијене применом два параметра мешања $W_{\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -48.8434$ и $Q_{w, \text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = 19.3904$ за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 ▲, $y=0,2485$; ●, $y=0,4986$ и за ■, $y=0,7454$.

Са слике 49. може се видети да се највеће разлике између експерименталних и прорачунатих вредности осмотских коефицијената Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом јављају код вредности са уделом јонске јачине NaH_2PO_4 $y = 0,7454$, за јонске јачине раствора $I \sim 0,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Разлике осмотских коефицијената за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у јонској јачини мешаног раствора које износе $y = 0,2485$; $y = 0,4986$ имају позитивна и негативна одступања до вредности $\Delta\phi \sim 0,0015$. На основу вредности стандардне девијације фитовања података Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, која је добијена применом два параметра мешања, $u(\phi) = 0,0086$ може се закључити да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.3.2.4. Средњи јонски коефицијенти активности електролита у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Pitzer-а усвојен је један параметар мешања: $\theta_{\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4} = -0,0017$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0053$. За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Scatchard-а усвојена су два параметра мешања $b_{01} = -0,010238$ и $b_{02} = -0,0286$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0086$ и за прорачун Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим

моделом усвојена су два параметра мешања $W_{\text{Na,H}_2\text{PO}_4\text{-HPO}_4^{2-}} = -48,8434$ и $Q_{\text{Na,HPO}_4\text{-H}_2\text{PO}_4} = 19,3904$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0086$.

Табела 44. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Pitzer-а на температури $T=298,15$ К.

I/m°	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,7496	0,7494	0,7489	0,7481	0,7470	0,7456
0,2	0,6863	0,6848	0,6830	0,6809	0,6784	0,6755
0,3	0,6448	0,6422	0,6392	0,6359	0,6323	0,6285
0,4	0,6131	0,6094	0,6055	0,6013	0,5970	0,5924
0,5	0,5871	0,5825	0,5778	0,5729	0,5680	0,5630
0,6	0,5649	0,5595	0,5541	0,5488	0,5434	0,5381
0,7	0,5453	0,5393	0,5334	0,5277	0,5221	0,5166
0,8	0,5278	0,5212	0,5149	0,5090	0,5033	0,4978
0,9	0,5119	0,5049	0,4983	0,4922	0,4864	0,4810
1,0	0,4974	0,4899	0,4832	0,4770	0,4713	0,4660
1,2	0,4715	0,4635	0,4564	0,4503	0,4448	0,4401
1,4	0,4489	0,4405	0,4335	0,4275	0,4225	0,4184
1,6	0,4289	0,4203	0,4134	0,4078	0,4034	0,4000
1,8	0,4109	0,4023	0,3956	0,3904	0,3867	0,3841
2,0	0,3947	0,3862	0,3797	0,3751	0,3720	0,3703
2,5	0,3600					0,3426
3,0	0,3317					0,3217

I/m°	$\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,5844	0,5808	0,5768	0,5722	0,5672	0,5618
0,2	0,5030	0,4977	0,4919	0,4855	0,4787	0,4714
0,3	0,4549	0,4483	0,4412	0,4336	0,4255	0,4170
0,4	0,4208	0,4131	0,4049	0,3964	0,3875	0,3782
0,5	0,3943	0,3857	0,3768	0,3675	0,3579	0,3481
0,6	0,3728	0,3634	0,3538	0,3439	0,3339	0,3236
0,7	0,3545	0,3445	0,3343	0,3240	0,3136	0,3031
0,8	0,3388	0,3282	0,3176	0,3069	0,2962	0,2854
0,9	0,3249	0,3138	0,3028	0,2918	0,2809	0,2700
1,0	0,3126	0,3010	0,2897	0,2785	0,2673	0,2563
1,2	0,2913	0,2790	0,2671	0,2556	0,2442	0,2330
1,4	0,2734	0,2606	0,2483	0,2365	0,2250	0,2138
1,6	0,2582	0,2449	0,2323	0,2203	0,2088	0,1975

Наставак табеле 44.

1,8	0,2449	0,2312	0,2185	0,2064	0,1948	0,1835
2,0	0,2332	0,2193	0,2063	0,1942	0,1825	0,1713
2,5	0,2092					0,1454
3,0	0,1907					0,1247
I_m/m°	ϕ					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,8482	0,8689	0,8838	0,8952	0,9042	0,9116
0,2	0,8149	0,8374	0,8536	0,8659	0,8755	0,8834
0,3	0,7936	0,8163	0,8326	0,8449	0,8546	0,8626
0,4	0,7773	0,7995	0,8155	0,8276	0,8373	0,8454
0,5	0,7636	0,7851	0,8006	0,8125	0,8223	0,8306
0,6	0,7515	0,7722	0,7873	0,7990	0,8088	0,8175
0,7	0,7406	0,7604	0,7750	0,7867	0,7967	0,8058
0,8	0,7304	0,7494	0,7636	0,7752	0,7855	0,7953
0,9	0,7210	0,7391	0,7529	0,7646	0,7753	0,7857
1,0	0,7120	0,7293	0,7428	0,7546	0,7658	0,7770
1,2	0,6955	0,7112	0,7242	0,7364	0,7487	0,7618
1,4	0,6804	0,6946	0,7072	0,7200	0,7337	0,7490
1,6	0,6665	0,6793	0,6917	0,7052	0,7206	0,7382
1,8	0,6537	0,6651	0,6774	0,6918	0,7089	0,7291
2,0	0,6419	0,6519	0,6641	0,6795	0,6985	0,7215
2,5	0,6162					0,7073
3,0	0,5951					0,6987

Табела 45. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Scatchard–а на температури $T=298,15\text{ K}$.

I_m/m°	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,7546	0,7528	0,7510	0,7492	0,7474	0,7456
0,2	0,6910	0,6879	0,6847	0,6816	0,6786	0,6755
0,3	0,6489	0,6447	0,6406	0,6365	0,6324	0,6285
0,4	0,6166	0,6116	0,6066	0,6018	0,5970	0,5924
0,5	0,5900	0,5843	0,5788	0,5734	0,5681	0,5630
0,6	0,5672	0,5610	0,5550	0,5492	0,5436	0,5381
0,7	0,5472	0,5406	0,5343	0,5282	0,5223	0,5166
0,8	0,5293	0,5224	0,5159	0,5096	0,5036	0,4978
0,9	0,5130	0,5060	0,4993	0,4929	0,4868	0,4810
1,0	0,4982	0,4910	0,4842	0,4778	0,4717	0,4660
1,2	0,4718	0,4645	0,4577	0,4514	0,4455	0,4401
1,4	0,4488	0,4416	0,4350	0,4289	0,4234	0,4184
1,6	0,4285	0,4214	0,4150	0,4094	0,4044	0,4000
1,8	0,4102	0,4034	0,3974	0,3922	0,3878	0,3841

Наставак табеле 45.

2,0	0,3936	0,3871	0,3815	0,3769	0,3732	0,3703
2,5	0,3579					0,3426
3,0	0,3282					0,3217

I_m/m°	$\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,5844	0,5814	0,5783	0,5753	0,5723	0,5693
0,2	0,5030	0,4979	0,4929	0,4879	0,4830	0,4782
0,3	0,4549	0,4482	0,4417	0,4353	0,4291	0,4230
0,4	0,4208	0,4129	0,4052	0,3978	0,3905	0,3835
0,5	0,3943	0,3854	0,3769	0,3686	0,3606	0,3529
0,6	0,3728	0,3631	0,3538	0,3448	0,3363	0,3281
0,7	0,3545	0,3442	0,3343	0,3248	0,3159	0,3073
0,8	0,3388	0,3278	0,3175	0,3076	0,2983	0,2895
0,9	0,3249	0,3135	0,3027	0,2926	0,2831	0,2741
1,0	0,3126	0,3007	0,2896	0,2792	0,2695	0,2605
1,2	0,2913	0,2787	0,2671	0,2564	0,2465	0,2374
1,4	0,2734	0,2603	0,2483	0,2374	0,2275	0,2185
1,6	0,2582	0,2445	0,2323	0,2213	0,2114	0,2026
1,8	0,2449	0,2308	0,2183	0,2073	0,1975	0,1889
2,0	0,2332	0,2187	0,2060	0,1950	0,1853	0,1770
2,5	0,2092					0,1526
3,0	0,1907					0,2336

I_m/m°	ϕ					
	$y=0$	$y=0,2$	$y=0,4$	$y=0,6$	$y=0,8$	$y=1,0$
0,1	0,8482	0,8692	0,8842	0,8956	0,9044	0,9116
0,2	0,8149	0,8373	0,8535	0,8658	0,8755	0,8834
0,3	0,7936	0,8159	0,8321	0,8445	0,8544	0,8626
0,4	0,7773	0,7989	0,8147	0,8271	0,8371	0,8454
0,5	0,7636	0,7843	0,7998	0,8120	0,8221	0,8306
0,6	0,7515	0,7713	0,7864	0,7986	0,8087	0,8175
0,7	0,7406	0,7595	0,7742	0,7864	0,7967	0,8058
0,8	0,7304	0,7485	0,7630	0,7751	0,7857	0,7953
0,9	0,7210	0,7383	0,7525	0,7647	0,7757	0,7857
1,0	0,7120	0,7286	0,7426	0,7550	0,7664	0,7770
1,2	0,6955	0,7105	0,7243	0,7373	0,7497	0,7618
1,4	0,6804	0,6940	0,7077	0,7214	0,7352	0,7490
1,6	0,6665	0,6786	0,6923	0,7070	0,7224	0,7382
1,8	0,6537	0,6642	0,6780	0,6938	0,7110	0,7291
2,0	0,6419	0,6507	0,6645	0,6816	0,7008	0,7215
2,5	0,6162					0,7073
3,0	0,5951					0,6987

Табела 46. Вредности осмотских коефицијената, ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ и $\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела на температури $T=298,15\text{ K}$.

I_m/m°	$\gamma_{\pm}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$					
	$y = 0$	$y = 0,2$	$y = 0,4$	$y = 0,6$	$y = 0,8$	$y = 1,0$
0,1	0,7531	0,7503	0,7476	0,7449	0,7424	0,7398
0,2	0,6892	0,6847	0,6803	0,6761	0,6721	0,6682
0,3	0,6472	0,6414	0,6359	0,6307	0,6257	0,6209
0,4	0,6152	0,6084	0,6021	0,5960	0,5904	0,5851
0,5	0,5889	0,5814	0,5744	0,5679	0,5618	0,5561
0,6	0,5666	0,5584	0,5509	0,5440	0,5376	0,5318
0,7	0,5469	0,5383	0,5304	0,5232	0,5167	0,5109
0,8	0,5294	0,5203	0,5122	0,5049	0,4983	0,4925
0,9	0,5134	0,5041	0,4958	0,4884	0,4819	0,4762
1,0	0,4989	0,4893	0,4808	0,4734	0,4670	0,4615
1,2	0,4728	0,4630	0,4544	0,4472	0,4411	0,4361
1,4	0,4500	0,4401	0,4317	0,4247	0,4191	0,4148
1,6	0,4298	0,4198	0,4116	0,4051	0,4001	0,3966
1,8	0,4116	0,4017	0,3938	0,3878	0,3835	0,3808
2,0	0,3950	0,3853	0,3778	0,3724	0,3689	0,3671
2,5	0,3594					0,3392
3,0	0,3299					0,3183

I_m/m°	$\gamma_{\pm}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$					
	$y = 0$	$y = 0,2$	$y = 0,4$	$y = 0,6$	$y = 0,8$	$y = 1,0$
0,1	0,5833	0,5802	0,5773	0,5744	0,5716	0,5689
0,2	0,5010	0,4962	0,4916	0,4871	0,4828	0,4787
0,3	0,4525	0,4463	0,4405	0,4349	0,4296	0,4246
0,4	0,4182	0,4110	0,4041	0,3977	0,3916	0,3859
0,5	0,3918	0,3836	0,3760	0,3689	0,3622	0,3560
0,6	0,3703	0,3614	0,3531	0,3454	0,3382	0,3316
0,7	0,3523	0,3426	0,3338	0,3256	0,3180	0,3110
0,8	0,3367	0,3265	0,3171	0,3085	0,3006	0,2933
0,9	0,3230	0,3122	0,3024	0,2934	0,2853	0,2778
1,0	0,3108	0,2996	0,2893	0,2801	0,2717	0,2640
1,2	0,2898	0,2777	0,2669	0,2571	0,2483	0,2404
1,4	0,2722	0,2594	0,2480	0,2379	0,2288	0,2208
1,6	0,2571	0,2437	0,2319	0,2215	0,2122	0,2040
1,8	0,2439	0,2300	0,2179	0,2072	0,1978	0,1895
2,0	0,2323	0,2180	0,2055	0,1946	0,1851	0,1768
2,5	0,2083					0,1508
3,0	0,1897					0,1307

Наставак табеле 46.

I_m/m°	ϕ					
	$y = 0$	$y = 0,2$	$y = 0,4$	$y = 0,6$	$y = 0,8$	$y = 1,0$
0,1	0,8470	0,8680	0,8827	0,8936	0,9019	0,9084
0,2	0,8127	0,8356	0,8517	0,8635	0,8725	0,8796
0,3	0,7911	0,8142	0,8304	0,8425	0,8517	0,8591
0,4	0,7748	0,7974	0,8134	0,8255	0,8349	0,8425
0,5	0,7613	0,7832	0,7989	0,8109	0,8205	0,8285
0,6	0,7495	0,7706	0,7859	0,7979	0,8077	0,8161
0,7	0,7389	0,7591	0,7740	0,7860	0,7961	0,8051
0,8	0,7292	0,7484	0,7630	0,7750	0,7855	0,7952
0,9	0,7201	0,7383	0,7526	0,7647	0,7757	0,7861
1,0	0,7115	0,7288	0,7428	0,7550	0,7666	0,7778
1,2	0,6956	0,7110	0,7244	0,7371	0,7499	0,7631
1,4	0,6810	0,6944	0,7074	0,7208	0,7351	0,7505
1,6	0,6674	0,6790	0,6916	0,7058	0,7218	0,7396
1,8	0,6547	0,6644	0,6768	0,6919	0,7098	0,7303
2,0	0,6428	0,6507	0,6628	0,6790	0,6989	0,7223
2,5	0,6165					0,7071
3,0	0,5946					0,6977

Према подацима који су наведени у табелама 44. - 46. може се закључити да вредности средњег јонског коефицијента активности електролита NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 које су прорачунате применом проширеног Pitzer–овог модела, Scatchard–овог модела, као и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4+(1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом укупне јонске јачине испитиваног раствора, као и са уделом јонске јачине електролита NaH_2PO_4 . Највеће одступање вредности средњег јонског коефицијента активности електролита NaH_2PO_4 (aq) и Na_2HPO_4 (aq) у траговима износи 0,0075 и 0,0050, редом, за вредности јонске јачине које су $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Највеће разлике у вредностима осмотских коефицијената за систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4+(1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунате моделом Pitzer–а у односу на вредности добијене Scatchard-овим моделом износе $\Delta\phi = 0,0023$. Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел је мање прецизан од претходно наведеих модела и показује већа позитивна и негативна одступања у односу на друга два модела. На основу резултата обраде података у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4+(1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ може се закључити да Pitzer-ов модел најпрецизније приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора.

5.4. Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

Обрада и дискусија резултата приказана је у двокомпонентним системима $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, применом Pitzer-овог и Clegg-овог модела, као и у трокомпонентном систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом Pitzer-овог, Schachard-овог и Clegg-овог модела.

Параметри модела за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ су прорачунати коришћењем 69 вредности коефицијената активности које су приказане у табели 3. Вредности коефицијената активности наведене у загради у табели 3. су занемарене у обради података јер су разлике између експериментаних и прорачунаних вредности коефицијената активности $\Delta\gamma_{\pm} \geq 0,008$.

5.4.1. Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$

У обради експерименталних података за системе $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела приказани су у табели 47.

Табела 47. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за системе $\text{KCl}(\text{aq})$ [92, 100] и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ [107] на температури $T=298,15$ К.

Pitzer-ов модел	
$\text{KCl}(\text{aq})$ [100]	$\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ [107]
$\beta_{\text{KCl}}^{(0)} \cdot (m^\theta) = 0,0511414$	$\beta_{\text{K}_2\text{HPO}_4}^{(0)} \cdot (m^\theta) = 0,065527$
$\beta_{\text{KCl}}^{(1)} \cdot (m^\theta) = 0,201879$	$\beta_{\text{K}_2\text{HPO}_4}^{(1)} \cdot (m^\theta) = 1,127569$
$C_{\text{KCl}}^{(0)} \cdot (m^\theta)^2 = -0,0068023$	$C_{\text{K}_2\text{HPO}_4}^{(0)} \cdot (m^\theta)^2 = -0,0000265$
$C_{\text{KCl}}^{(1)} \cdot (m^\theta)^2 = 0,0$	$C_{\text{K}_2\text{HPO}_4}^{(1)} \cdot (m^\theta)^2 = -0,026141$
$\alpha_{\text{KCl}} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 2,0$	$\alpha_{\text{K}_2\text{HPO}_4} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 2,0$
$\omega_{\text{KCl}} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 0,0$	$\omega_{\text{K}_2\text{HPO}_4} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 1,0$
Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел	
$\text{KCl}(\text{aq})$ [92]	$\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ [107]
$\alpha_{\text{KCl}} = 13$	$\alpha_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = 21$
$B_{\text{KCl}} = 9,091$	$B_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = 92,9334$
$W_{\text{w,KCl}} = -3,269$	$W_{\text{w,K}_2\text{HPO}_4} = -6,1289$
$U_{\text{w,KCl}} = -2,283$	$U_{\text{w,K}_2\text{HPO}_4} = -9,9395$
$V_{\text{w,KCl}} = 0,0$	$V_{\text{w,K}_2\text{HPO}_4} = 4,0707$

Вредности параметара проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем K_2HPO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К који се користе у прорачуну осмотских коефицијената и коефицијената активности за јонске јачине раствора $I_m \leq 27.82 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ и молалности раствора $m \leq 9.2723 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, преузети су из рада Ivanović и сарадника [107]. Вредности параметара проширеног Pitzer-овог модела за систем KCl (aq) на температури $T=298,15$ К за јонске јачине, односно молалности раствора $I_m = m \leq 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ преузети су из рада Archer-a [100], док су вредности параметара Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем KCl (aq) на температури $T=298,15$ К за јонске јачине, односно молалности раствора $I_m = m \leq 7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ преузети из рада Clegg-a и Pitzer-a [92].

5.4.2. Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К

5.4.2.1. *Обрада осмотских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К*

У доступној литератури нема термодинамичких података за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) који су одређени применом методе мерења електромоторне силе. Термодинамички подаци за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ К могу се наћи у објављеним студијама [39, 48] у којима су мерења изведена применом изопиестичке методе.

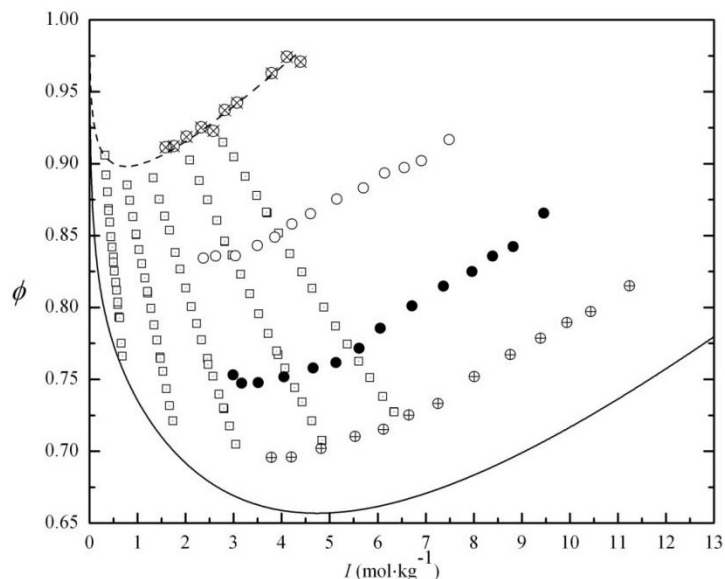
У табели 48. приказани су параметри мешања проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ К, без укључивања електростатичких чланова вишег реда из студија [39, 48] као и параметри мешања проширеног Pitzer-овог модела добијени на основу експерименталних резултата из овог истраживања.

Табела 48. Параметри мешања $\theta_{\text{Cl, HPO}_4}$ и $\psi_{\text{K, Cl, HPO}_4}$ проширеног Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К, без укључивања електростатичких чланова вишег реда.

Без укључивања електростатичких чланова вишег реда.					
Референце		$I_m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\theta_{\text{Cl, HPO}_4} (m^\theta)$	$\psi_{\text{K, Cl, HPO}_4} (m^\theta)^2$	$s.d. (\phi, \gamma) \cdot 10^3$
Изопиестички подаци Роровић и сарадници [39]		2,4–11,24	–0,024853	0,0084285	7,5
Изопиестички подаци Schrage и сарадници [48]		0,3181–6,3394	0,12331	–0,01874	није наведена
Изопиестички подаци и растворљивост Schrage и сарадници [48]		0,3811–27	0,07083	–0,00736	није наведена
Експериментални мерењем електромоторне силе	подаци	0,1–1,0	0,0254	0,1622	3,5

Као што се може уочити у табели 48. параметри мешања који су одређени на основу експерименталних података из овог рада су истог реда величине као и параметри мешања из студија [39, 48] иако су мерења изведена у различитом опсегу јонске јачине раствора.

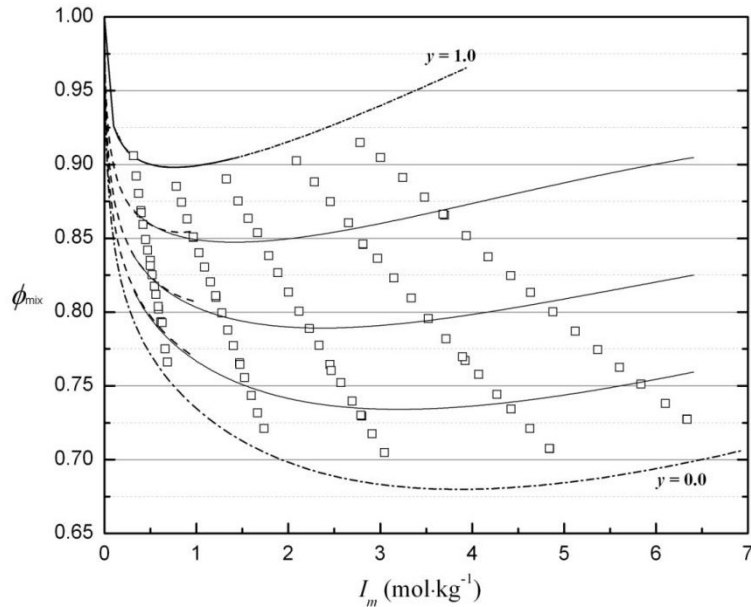
На слици 50. је приказана зависност осмотских коефицијената од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К из различитих литературних извора [39, 48].



Слика 50. Зависност осмотских коефицијената од јонске јачине мешаног раствора $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ из рада Popović и сарадника [39]; \circ – $y = (0.08777$ и $0.09636)$; \bullet – $y = (0.21777$ и $0.22020)$; \oplus – $y = (0.45238$ и $0.46159)$; \otimes – $y = 1$ и \square – подаци из студије Schrage и сарадници [48].

Као што се може видети на слици 50. вредности осмотских коефицијената испитиваног система из студија [39, 48] за различите уделе јонске јачине KCl се налазе између вредности осмотских коефицијената за чисте растворе који су конституенти мешаног.

На слици 51. су приказани резултати фитовања осмотских коефицијената за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ применом проширеног Pitzer-овог модела из два различита литературна извора. Параметри модела за чисте растворе из табеле 4. и параметри мешања из табеле 5. који су добијени на основу електрохемијских мерења из овог рада су коришћени у прорачуну осмотских коефицијената до вредности јонске јачине раствора $I_m = 1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. У опсегу јонске јачине раствора од $I_m = 1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $I_m = 6\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ су прорачунате вредности осмотских коефицијената применом проширеног Pitzer-овог модела за чисте системе и параметара мешања из студије [48] На слици 3. су приказане и прорачунате вредности осмотских коефицијената за чисте растворе KCl(aq) када је $y=1,0$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ када је $y=0,0$.



Слика 51. Зависност осмотских коефицијената ϕ_{mix} од јонске јачине мешаног раствора I_m , $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К: \square - подаци из студије Scharge и сарадници [6]; испрекидана линија до вредности јонске јачине раствора $I_m = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ – прорачунате вредности осмотских коефицијената применом проширеног Pitzer-овог модела, коришћењем параметара модела из табела 4. и 5. Пуне линије у опсегу јонске јачине раствора од $I_m = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $I_m = 6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ – прорачунате вредности осмотских коефицијената применом проширеног Pitzer-овог модела за чисте системе и параметара мешања из студије [48]; Испрекидана линија са тачком – прорачунате вредности осмотских коефицијената за чисте растворе $\text{KCl}(\text{aq})$ када је $y=1,0$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ када је $y=0,0$.

Са слике 51. се може закључити да су резултати фитовања експерименталних података сагласни са резултатима из студије [48] иако су мерења изведена у различитом опсегу јонске јачине раствора.

5.4.2.2. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К

Средњи јонски коефицијенти активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ су одређени применом методе мерења електромоторне силе у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине $\text{KCl}(\text{aq})$ $y = (0,1011; 0,1997; 0,3016; 0,4027; 0,5006; 0,6018; 0,7018; 0,8988)$, на температури $T=298,15$ К. Како је за потребе електрохемијских мерења коришћена калијум - јон селективна електрода, у циљу добијања

репрезентативних резултата мерења су изведена до вредности јонске јачине раствора $I = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Експерименталне вредности средњих јонских коефицијената активности у трокомпонентном систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ су обрађене Pitzer-овим моделом у коме се јони посматрају као компоненте раствора, Scatchard-овим моделом где се електролити третирају као неутралне компоненте и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Обрадом експерименталних резултата су одређени параметри мешања који су потребни за прорачун средњих јонских коефицијената електролита.

Средњи јонски коефицијенти активности $\text{KCl}(\text{aq})$ у студији [39] су прорачунати у опсегу јонске јачине мешаног раствора $I_m \approx (2-12) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Scharge и сарадници [48] су одредили средње јонске коефицијенте активности $\text{KCl}(\text{aq})$ у опсегу јонске јачине мешаног раствора $I_m \approx (0,5-6,5) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Средњи јонски коефицијенти активности који су резултат овог истраживања, одређени су у опсегу јонске јачине раствора $I_m \approx (0,1-1,0) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Параметри мешања који су одређени на основу експерименталних података из овог рада су сагласни (истог реда величине) са параметрима мешања из студија [39, 48] иако су коришћени различити приступи одређивања коефицијената активности и мерења изведена у различитом опсегу јонске јачине раствора.

За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Pitzer-а усвојен је један параметар мешања: $\theta_{\text{Cl,HP}_4}(m^\theta) = 0,0935$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0044$. За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Scatchard-а усвојен је један параметар мешања $b_{01} = 0,0739$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$ и за прорачун Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом усвојен је један параметар мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HP}_4^{2-}} = 4,0614$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0052$.

5.4.2.2.1. *Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела*

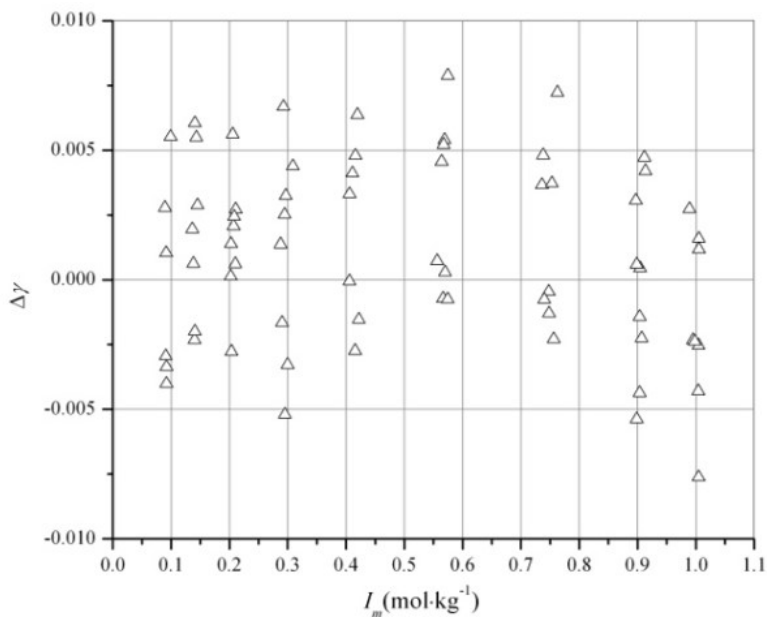
Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Pitzer-а у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15 \text{ K}$ приказане су у табели 49.

Табела 49. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Pitzer-а, применом једног параметра мешања $\theta_{\text{Cl,HPO}_4}(m^\theta) = 0,0935$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T = 298,15$ К.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$							
y	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$							
0,10	0,7707	0,7698	0,7691	0,7683	0,7676	0,7670	
0,20	0,7208	0,7196	0,7184	0,7174	0,7165	0,7156	
0,30	0,6911	0,6896	0,6882	0,6871	0,6861	0,6852	
0,40	0,6701	0,6684	0,6670	0,6658	0,6648	0,6640	
0,50	0,6541	0,6523	0,6508	0,6496	0,6487	0,6481	
0,60	0,6412	0,6394	0,6379	0,6368	0,6360	0,6355	
0,70	0,6306	0,6287	0,6273	0,6262	0,6256	0,6253	
0,80	0,6216	0,6197	0,6183	0,6174	0,6169	0,6168	
0,90	0,6138	0,6120	0,6107	0,6099	0,6095	0,6097	
1,00	0,6071	0,6053	0,6041	0,6034	0,6033	0,6036	
$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$							
0,10	0,5864	0,5879	0,5895	0,5912	0,5929	0,5948	
0,20	0,5066	0,5092	0,5120	0,5149	0,5180	0,5212	
0,30	0,4600	0,4635	0,4672	0,4712	0,4755	0,4800	
0,40	0,4273	0,4316	0,4362	0,4412	0,4465	0,4521	
0,50	0,4022	0,4073	0,4127	0,4185	0,4248	0,4315	
0,60	0,3820	0,3877	0,3938	0,4005	0,4077	0,4154	
0,70	0,3650	0,3714	0,3782	0,3857	0,3937	0,4023	
0,80	0,3505	0,3574	0,3649	0,3731	0,3819	0,3915	
0,90	0,3378	0,3453	0,3534	0,3623	0,3719	0,3823	
1,00	0,3266	0,3346	0,3433	0,3529	0,3632	0,3744	
ϕ							
0,10	0,8499	0,8767	0,8952	0,9086	0,9185	0,9261	
0,20	0,8185	0,8523	0,8754	0,8918	0,9039	0,9128	
0,30	0,7994	0,8382	0,8645	0,8830	0,8963	0,9061	
0,40	0,7854	0,8282	0,8572	0,8774	0,8919	0,9023	
0,50	0,7741	0,8206	0,8518	0,8736	0,8890	0,9000	
0,60	0,7645	0,8143	0,8478	0,8709	0,8872	0,8988	
0,70	0,7560	0,8091	0,8445	0,8690	0,8862	0,8982	
0,80	0,7485	0,8046	0,8420	0,8677	0,8856	0,8982	
0,90	0,7416	0,8006	0,8399	0,8668	0,8855	0,8985	
1,00	0,7353	0,7972	0,8382	0,8662	0,8857	0,8992	

На слици 52. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем

проширеног Pitzer-овог модела применом једног параметра мешања $\theta_{\text{Cl,HP}_4}(m^\theta) = 0.0935$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T=298,15$ К.



Слика 52. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем проширеног Pitzer-овог модела применом једног параметра мешања $\theta_{\text{Cl,HP}_4}(m^\theta) = 0,0935$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T=298,15$ К.

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К применом проширеног Pitzer-овог модела када електростатички чланови вишег реда нису укључени у прорачун, добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 0,0035$ до $u(\phi) = 0,0044$. Како су електрохемијска мерења изведена у уском опсегу јонске јачине раствора, укључивање електростатичких чланова вишег реда није довело је до бољег фитовања експерименталних резултата.

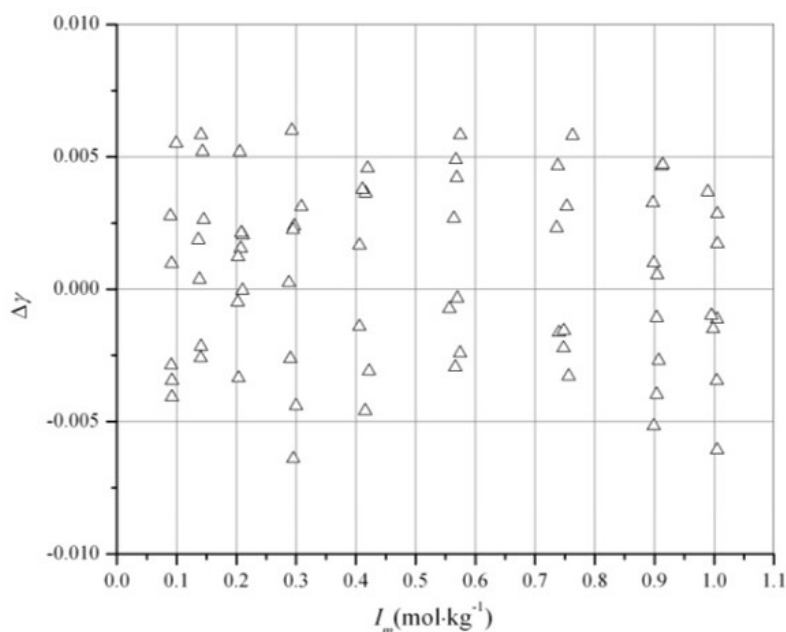
5.4.2.2.2. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Scatchard -а у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на $T=298,15$ К приказане су у табели 50.

Табела 50. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y \text{KCl} + (1-y) \text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Scatchard–а, применом једног параметра мешања $b_{01}=0.0739$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$					
0,10	0,7689	0,7686	0,7682	0,7678	0,7674	0,7670
0,20	0,7184	0,7179	0,7173	0,7168	0,7162	0,7156
0,30	0,6885	0,6878	0,6872	0,6865	0,6859	0,6852
0,40	0,6675	0,6668	0,6661	0,6654	0,6647	0,6640
0,50	0,6516	0,6509	0,6502	0,6495	0,6488	0,6481
0,60	0,6391	0,6384	0,6376	0,6369	0,6362	0,6355
0,70	0,6288	0,6281	0,6274	0,6267	0,6260	0,6253
0,80	0,6203	0,6196	0,6189	0,6182	0,6175	0,6168
0,90	0,6131	0,6124	0,6117	0,6110	0,6103	0,6097
1,00	0,6069	0,6062	0,6056	0,6049	0,6042	0,6036
	$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$					
0,10	0,5864	0,5875	0,5887	0,5898	0,5909	0,5921
0,20	0,5066	0,5088	0,5111	0,5133	0,5155	0,5178
0,30	0,4600	0,4632	0,4665	0,4698	0,4731	0,4764
0,40	0,4273	0,4315	0,4357	0,4400	0,4443	0,4486
0,50	0,4022	0,4073	0,4125	0,4177	0,4230	0,4284
0,60	0,3820	0,3879	0,3940	0,4001	0,4064	0,4127
0,70	0,3650	0,3718	0,3787	0,3858	0,3929	0,4003
0,80	0,3505	0,3581	0,3658	0,3737	0,3818	0,3900
0,90	0,3378	0,3462	0,3547	0,3634	0,3724	0,3816
1,00	0,3266	0,3356	0,3449	0,3545	0,3644	0,3745
	ϕ					
0,10	0,8499	0,8763	0,8947	0,9082	0,9183	0,9261
0,20	0,8185	0,8519	0,8749	0,8914	0,9036	0,9128
0,30	0,7994	0,8379	0,8642	0,8828	0,8962	0,9060
0,40	0,7854	0,8283	0,8572	0,8775	0,8919	0,9023
0,50	0,7741	0,8210	0,8524	0,8741	0,8893	0,9000
0,60	0,7645	0,8151	0,8488	0,8718	0,8878	0,8988
0,70	0,7560	0,8103	0,8461	0,8704	0,8870	0,8982
0,80	0,7485	0,8063	0,8441	0,8696	0,8868	0,8982
0,90	0,7416	0,8028	0,8427	0,8693	0,8870	0,8985
1,00	0,7353	0,7998	0,8416	0,8693	0,8875	0,8992

На слици 53. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y) \text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем Scatchard–овог модела, применом једног параметра мешања $b_{01}=0.0739$ на температури $T=298,15 \text{ K}$.



Слика 53. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем Scatchard–овог модела, применом једног параметра мешања $b_{01} = 0.0739$ на температури $T = 298,15\text{ K}$.

На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard–овим моделом, која је добијена применом једног параметра мешања, $u(\phi) = 0,0038$ може се закључити да модел успешно приказује понашање коефицијената активности у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора. Када је у прорачун коефицијената активности уврштено шест параметара мешања вредност стандардне девијације износи $u(\phi) = 0,0033$.

5.4.2.2.3. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела

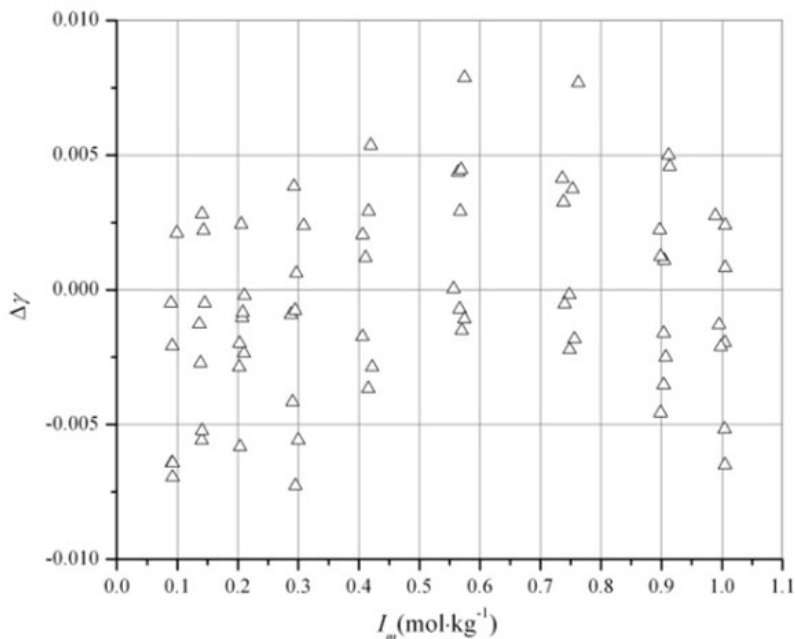
Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15\text{ K}$ приказане су у табели 51.

Табела 51. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, применом једног параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 4,0614$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T=298,15\text{ K}$.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$						
0,10	0,7741	0,7729	0,7718	0,7709	0,7700	0,7692
0,20	0,7240	0,7224	0,7209	0,7199	0,7189	0,7181
0,30	0,6935	0,6917	0,6901	0,6891	0,6882	0,6875
0,40	0,6717	0,6699	0,6683	0,6673	0,6666	0,6661
0,50	0,6550	0,6530	0,6515	0,6507	0,6502	0,6499
0,60	0,6415	0,6396	0,6380	0,6374	0,6371	0,6370
0,70	0,6303	0,6284	0,6269	0,6265	0,6264	0,6265
0,80	0,6208	0,6189	0,6175	0,6173	0,6174	0,6178
0,90	0,6126	0,6108	0,6094	0,6094	0,6097	0,6103
1,00	0,6056	0,6037	0,6024	0,6026	0,6032	0,6040
$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4)$						
0,10	0,5948	0,5958	0,5969	0,5982	0,5995	0,6009
0,20	0,5152	0,5173	0,5194	0,5219	0,5245	0,5273
0,30	0,4679	0,4708	0,4738	0,4774	0,4812	0,4851
0,40	0,4343	0,4379	0,4418	0,4464	0,4511	0,4560
0,50	0,4083	0,4127	0,4173	0,4228	0,4284	0,4342
0,60	0,3873	0,3924	0,3976	0,4039	0,4103	0,4170
0,70	0,3698	0,3754	0,3813	0,3883	0,3955	0,4029
0,80	0,3547	0,3609	0,3674	0,3751	0,3830	0,3911
0,90	0,3416	0,3484	0,3553	0,3637	0,3722	0,3810
1,00	0,3300	0,3373	0,3447	0,3537	0,3629	0,3723
ϕ						
0,10	0,8548	0,8801	0,8975	0,9103	0,9198	0,9270
0,20	0,8228	0,8549	0,8770	0,8930	0,9048	0,9135
0,30	0,8023	0,8395	0,8649	0,8833	0,8967	0,9065
0,40	0,7868	0,8284	0,8564	0,8769	0,8917	0,9024
0,50	0,7742	0,8196	0,8501	0,8724	0,8883	0,8997
0,60	0,7635	0,8124	0,8451	0,8691	0,8860	0,8981
0,70	0,7543	0,8064	0,8411	0,8666	0,8845	0,8972
0,80	0,7461	0,8012	0,8378	0,8648	0,8836	0,8968
0,90	0,7387	0,7968	0,8352	0,8634	0,8831	0,8968
1,00	0,7321	0,7930	0,8330	0,8626	0,8830	0,8972

На слици 54. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ Clegg-Pitzer-

Brimblecombe-овим моделом, применом једног параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 4,0614$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T= 298,15$ К.



Слика 54. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, применом једног параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 4,0614$ без укључивања чланова вишег реда, на температури $T= 298,15$ К.

Како је вредност стандардне девијације фитовања података коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, $u(\phi) = 0,0052$ која је добијена применом једног параметра мешања, може се сматрати да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора. Најнижа вредност стандардне девијације применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела добијена је укључивањем у прорачун три параметра мешања (са електростатичким члановима вишег реда) и има вредност $u(\phi) = 0,0033$.

Поређећи резултате обраде вредности коефицијената активности и осмотских коефицијената за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на $T= 298,15$ К моделима Pitzer-a, Scatchard-a и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела применом једног параметра мешања, може се закључити да сва три модела успешно фитују експерименталне резултате. Према подацима који су наведени у табелама 6. – 8. може се закључити да највеће разлике у израчунатим вредностима коефицијената активности добијених применом проширеног Pitzer-овог модела, Scatchard-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за растворе KCl (aq) и K_2HPO_4 (aq) у мешаном раствору $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ износе $\Delta\gamma_{\pm}(\text{KCl}) \leq \pm 0.0045$ и $\Delta\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{HPO}_4) \leq \pm 0.0081$. Као што се може видети са слика 4. – 6. стандардне девијације фитовања применом сва три модела имају сличне вредности. Одступања експерименталних вредности коефицијената активности од прорачунатих

моделом Scatchard-а су случајна и сматра се се да овај модел даје најрепрезентативнија термодинамичка својства система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$.

5.5. Обрада и дискусија резултата у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

Обрада и дискусија резултата приказана је у двокомпонентним системима $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$, применом Pitzer-овог и Clegg-овог модела, као и у трокомпонентном систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Pitzer-овог, Schachard-овог и Clegg-овог модела.

Параметри модела за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су прорачунати коришћењем 55 вредности коефицијената активности које су приказане у табели 17. Вредности коефицијената активности наведене у загради у табели 3. су занемарене у обради података јер су разлике између експериментних и прорачунатих вредности коефицијената активности $\Delta\gamma_{\pm} \geq 0,008$.

5.5.1. Обрада и дискусија резултата двокомпонентних система $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$

У обради експерименталних података за системе $\text{KCl}(\text{aq})$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ на температури $T=298,15\text{ K}$ коришћена су два модела: проширен Pitzer-ов модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела приказани су у табели 52.

Табела 52. Параметри проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за системе $\text{KCl}(\text{aq})$ [92, 100] и $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ [106] на температури $T=298,15\text{ K}$.

Pitzer-ов модел	
$\text{KCl}(\text{aq})$ [100]	$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ [106]
$\beta_{\text{KCl}}^0 \cdot (m^\theta) = 0,0511414$	$\alpha_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 2,0$
$\beta_{\text{KCl}}^1 \cdot (m^\theta) = 0,201879$	$\omega_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{EP} \cdot (m^\circ)^{1/2} = 1,0$
$C_{\text{KCl}}^0 \cdot (m^\theta)^2 = -0,0068023$	$\beta_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot m^\circ = -0,187619$
$C_{\text{KCl}}^1 \cdot (m^\theta)^2 = 0,0$	$\beta_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot m^\circ = 0,199972$
$\alpha_{\text{KCl}} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 2,0$	$C_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(0)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,0057215$
$\omega_{\text{KCl}} \cdot (m^\theta)^{1/2} = 0,0$	$C_{\text{K,H}_2\text{PO}_4}^{(1)} \cdot (m^\circ)^2 = 0,086574$
Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел	
$\text{KCl}(\text{aq})$ [92]	$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ [106]

Наставак табеле 52.

$\alpha_{\text{KCl}} = 13$	$\alpha_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 8,0$
$B_{\text{KCl}} = 9.091$	$B_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = -12,2505$
$W_{\text{w,KCl}} = -3.269$	$W_{\text{w,KH}_2\text{PO}_4} = -2,3125$
$U_{\text{w,KCl}} = -2.283$	$U_{\text{w,KH}_2\text{PO}_4} = -4,8226$
$V_{\text{w,KCl}} = 0.0$	$V_{\text{w,KH}_2\text{PO}_4} = 0$

Вредности параметара проширеног Pitzer-овог модела и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем KH_2PO_4 (aq) на температури $T=298,15$ К преузети су из рада Ivanović и сарадника [106]. Вредности параметара проширеног Pitzer-овог модела за систем KCl (aq) на температури $T=298,15$ К за јонске јачине, I_m , односно молалности раствора $m \leq 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ преузети су из рада Archer-а [100], док су вредности параметара Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела за систем KCl (aq) на температури $T=298,15$ К за јонске јачине, односно молалности раствора $I_m = m \leq 7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ преузети из рада Clegg-а и Pitzer-а [92].

5.5.2. Обрада и дискусија резултата за трокомпонентни систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури $T = 298,15$ К

5.5.2.1. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури $T=298,15$ К

У доступној литератури нема термодинамичких података за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) који су одређени применом методе мерења електромоторне силе. Средњи јонски коефицијенти активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) су одређени применом методе мерења електромоторне силе у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине KCl (aq) $y = (0,1046; 0,2001; 0,3004; 0,4009; 0,5014; 0,6001; 0,6998; 0,7995$ и $0,9001)$, на температури $T=298,15$ К. Како је за потребе електрохемијских мерења коришћена калијум - јон селективна електрода, у циљу добијања репрезентативних резултата мерења су изведена до вредности јонске јачине раствора $I = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Експерименталне вредности средњих јонских коефицијената активности у трокомпонентном систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) су обрађене Pitzer-овим моделом у коме се јони посматрају као компоненте раствора, Scatchard-овим моделом где се електролити третирају као неутралне компоненте и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом у скали молских удела. Обрадом експерименталних резултата су одређени параметри мешања који су потребни за прорачун средњих јонских коефицијената електролита.

За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Pitzer-а усвојен је један параметар мешања: $\psi_{\text{K,Cl,HPO}_4}(m^\theta) = 0,0615$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0042$. За прорачун средњих јонских коефицијената активности применом модела Scatchard-а усвојена су два параметра мешања $b_{01} = -0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0041$ и за прорачун Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом усвојена су два параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 68,06$ и $Q_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -34,52$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$.

5.5.2.2. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом проширеног Pitzer-овог модела

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Pitzer-а у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15$ К приказане су у табели 53.

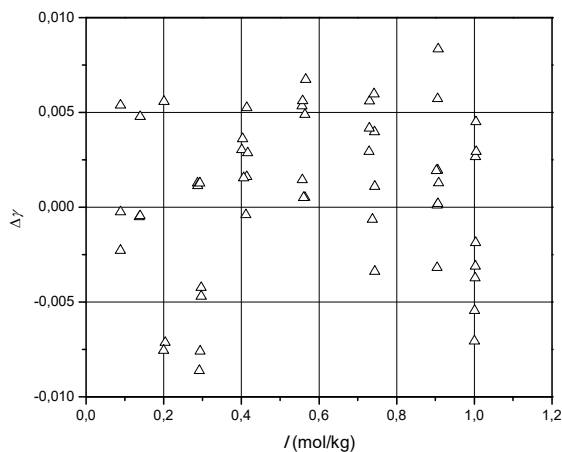
Табела 53. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Pitzer-а, применом једног параметра мешања $\psi_{\text{K,Cl,HPO}_4}(m^\theta) = 0,0615$ на температури $T = 298,15$ К.

	$I_m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$					
0,10	0,7498	0,7532	0,7567	0,7601	0,7635	0,7670
0,20	0,6855	0,6914	0,6974	0,7034	0,7095	0,7156
0,30	0,6442	0,6522	0,6603	0,6685	0,6768	0,6852
0,40	0,6136	0,6234	0,6333	0,6434	0,6536	0,6640
0,50	0,5893	0,6006	0,6121	0,6239	0,6359	0,6481
0,60	0,5692	0,5819	0,5948	0,6081	0,6216	0,6355
0,70	0,5521	0,5660	0,5803	0,5949	0,6099	0,6253
0,80	0,5374	0,5524	0,5679	0,5837	0,6000	0,6168
0,90	0,5245	0,5405	0,5570	0,5740	0,5916	0,6096
1,00	0,5130	0,5300	0,5475	0,5656	0,5843	0,6035
	$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$					
0,10	0,7326	0,7359	0,7392	0,7426	0,7459	0,7493
0,20	0,6552	0,6608	0,6665	0,6723	0,6781	0,6839
0,30	0,6029	0,6104	0,6180	0,6256	0,6334	0,6413
0,40	0,5628	0,5718	0,5809	0,5901	0,5995	0,6090

Наставак табеле 53.

0,50	0,5301	0,5403	0,5507	0,5613	0,5720	0,5830
0,60	0,5026	0,5138	0,5252	0,5369	0,5489	0,5611
0,70	0,4788	0,4909	0,5032	0,5159	0,5289	0,5422
0,80	0,4579	0,4707	0,4839	0,4974	0,5113	0,5256
0,90	0,4394	0,4528	0,4667	0,4809	0,4950	0,5108
1,00	0,42280	0,4368	0,4512	0,4661	0,4815	0,4974
ϕ						
0,10	0,9035	0,9080	0,9126	0,9171	0,92160	0,9261
0,20	0,8698	0,8786	0,8874	0,8959	0,9044	0,9127
0,30	0,8444	0,8574	0,8701	0,8825	0,8944	0,9061
0,40	0,8233	0,8404	0,8569	0,8726	0,8878	0,9023
0,50	0,8049	0,8261	0,8462	0,8652	0,8831	0,9000
0,60	0,7886	0,8138	0,8374	0,8594	0,8799	0,8988
0,70	0,7738	0,8031	0,8301	0,8550	0,8777	0,8982
0,80	0,7604	0,7937	0,8241	0,8517	0,8764	0,8981
0,90	0,7480	0,7855	0,8193	0,8494	0,8758	0,8985
1,00	0,7366	0,7783	0,8154	0,8479	0,8758	0,8991

На слици 55. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем проширеног Pitzer-овог модела применом једног параметра мешања $\psi_{\text{K,Cl,HPO}_4}(m^\theta) = 0,0615$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.



Слика 55. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем проширеног Pitzer-овог модела применом једног параметра мешања $\psi_{\text{K,Cl,HPO}_4}(m^\theta) = 0,0615$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.

Обрадом резултата за мешани раствор електролита $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T=298,15$ К применом проширеног Pitzer-овог модела добијене су вредности стандардне девијације фитовања експерименталних података у опсегу од $u(\phi) = 0,0049$ до $u(\phi) = 0,0041$.

5.5.2.3. Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Scatchard-овог модела

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом модела Scatchard-а у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T= 298,15$ К, применом два параметра мешања $b_{01} = - 0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0041$ приказане су у табели 54.

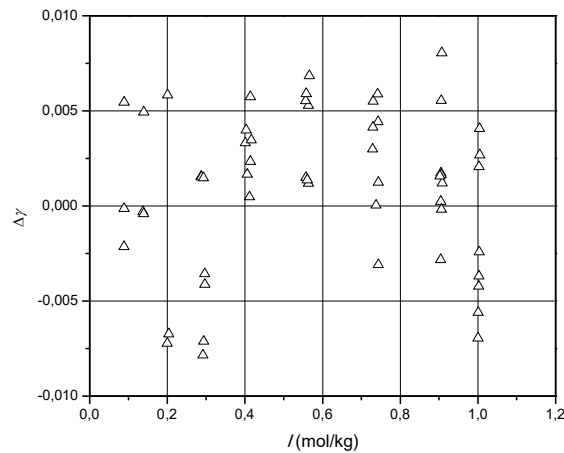
Табела 54. Вредности осмотских коефицијената ϕ и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати моделом Scatchard-а, применом два параметра мешања $b_{01} = - 0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ на температури $T= 298,15$ К.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$					
0,10	0,7540	0,7539	0,7537	0,7535	0,7534	0,7532
0,20	0,6933	0,6931	0,6928	0,6924	0,6920	0,6914
0,30	0,6556	0,6553	0,6548	0,6541	0,6532	0,6522
0,40	0,6286	0,6281	0,62738	0,6263	0,6250	0,6234
0,50	0,6080	0,6074	0,6063	0,6049	0,6030	0,6006
0,60	0,5918	0,5910	0,5896	0,5877	0,5851	0,5819
0,70	0,5788	0,5778	0,5761	0,5735	0,5702	0,5661
0,80	0,5683	0,5672	0,5650	0,5618	0,5576	0,5524
0,90	0,5598	0,5585	0,5559	0,5520	0,5469	0,5405
1,00	0,5531	0,5516	0,5485	0,5438	0,5376	0,5300
	$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$					
0,10	0,7326	0,7361	0,7396	0,7431	0,7465	0,7501
0,20	0,6552	0,6613	0,6675	0,6736	0,6797	0,6858
0,30	0,6029	0,6113	0,6197	0,6281	0,6363	0,6446
0,40	0,5628	0,5732	0,5836	0,5939	0,6041	0,6141
0,50	0,5301	0,5424	0,5546	0,5666	0,5785	0,5902
0,60	0,5026	0,5166	0,5304	0,5441	0,5575	0,5706
0,70	0,4788	0,4944	0,5099	0,5250	0,5399	0,5544
0,80	0,4579	0,4752	0,4921	0,5087	0,5249	0,54066
0,90	0,4394	0,4582	0,4766	0,4946	0,5121	0,5290
1,00	0,4228	0,4431	0,4630	0,4823	0,5011	0,5191
	ϕ					

Наставак табеле 54.

0,10	0,9035	0,9086	0,9132	0,9175	0,9217	0,9260
0,20	0,8698	0,8801	0,8899	0,8975	0,9048	0,9127
0,30	0,8444	0,8628	0,8760	0,8860	0,8953	0,9061
0,40	0,8233	0,8503	0,8677	0,8793	0,8894	0,9023
0,50	0,8049	0,8424	0,8641	0,8763	0,8859	0,9000
0,60	0,7886	0,8386	0,8651	0,8770	0,8844	0,8988
0,70	0,7738	0,8393	0,8710	0,8812	0,8846	0,8982
0,80	0,7604	0,8446	0,8822	0,8895	0,8867	0,8981
0,90	0,7480	0,8552	0,8996	0,9024	0,8908	0,8985
1,00	0,7366	0,8715	0,9240	0,9205	0,8970	0,8991

На слици 56. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем Scatchard–овог модела, применом два параметра мешања $b_{01} = -0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.



Слика 56. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ коришћењем Scatchard–овог модела, применом два параметра мешања $b_{01} = -0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ на температури $T = 298,15 \text{ K}$.

На основу вредности стандардне девијације фитовања података Scatchard–овим моделом, $(u(\phi) = 0,0041)$ која је добијена применом два параметра мешања $b_{01} = -0,0126$ и $b_{02} = 0,1452$ може се закључити да модел успешно приказује понашање коефицијената активности у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора. Када је у прорачун коефицијената активности уврштено шест параметара мешања вредност стандардне девијације износи $u(\phi) = 0,0029$.

5.5.2.4. *Обрада средњих јонских коефицијената активности у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела*

Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности, у скали молалности израчунате применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T=298,15$ К са два параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 68,06$ и $Q_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -34,52$ и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$, приказане су у табели 55.

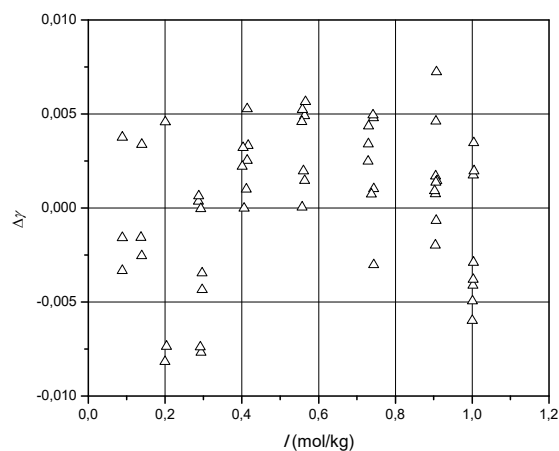
Табела 55. Вредности осмотских коефицијената и средњих јонских коефицијената активности $\gamma_{\pm}(\text{KCl})$ и $\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ у функцији јонске јачине раствора, I , система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ прорачунати Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, применом два параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 68,06$ и $Q_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -34,52$ и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$ на температури $T=298,15$ К.

$I_m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	y					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\gamma_{\pm}(\text{KCl})$						
0,10	0,7503	0,7540	0,7578	0,7616	0,7654	0,7692
0,20	0,6862	0,6925	0,6988	0,7052	0,7116	0,7181
0,30	0,6452	0,6534	0,6618	0,6703	0,6789	0,6876
0,40	0,6148	0,6247	0,6349	0,6452	0,6556	0,6663
0,50	0,5906	0,6021	0,6137	0,62561	0,6377	0,6501
0,60	0,5706	0,5834	0,5964	0,6097	0,6233	0,6372
0,70	0,5536	0,5676	0,5818	0,5964	0,6114	0,6268
0,80	0,5389	0,5539	0,5693	0,5851	0,6013	0,6180
0,90	0,5260	0,5419	0,5584	0,5753	0,5927	0,6107
1,00	0,5145	0,5313	0,5487	0,5667	0,5852	0,6044
$\gamma_{\pm}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$						
0,10	0,7303	0,7338	0,7372	0,7407	0,7442	0,7478
0,20	0,6522	0,6581	0,6639	0,6697	0,6755	0,6814
0,30	0,5999	0,6076	0,6154	0,6231	0,6308	0,6386
0,40	0,5599	0,5693	0,5787	0,5881	0,5975	0,6069
0,50	0,5275	0,5384	0,5493	0,56018	0,5710	0,5818
0,60	0,5002	0,5125	0,5248	0,5370	0,5492	0,5614
0,70	0,4766	0,4902	0,5038	0,5174	0,5309	0,5443
0,80	0,4559	0,4708	0,4857	0,5005	0,5153	0,5299
0,90	0,4375	0,4537	0,4698	0,4858	0,5017	0,5175
1,00	0,4210	0,4384	0,4557	0,4729	0,4900	0,5070
ϕ						
0,10	0,9021	0,9070	0,9119	0,9169	0,9219	0,9271
0,20	0,8681	0,8772	0,8863	0,8954	0,9045	0,9136

Наставак табеле 55.

0,30	0,8429	0,8561	0,8691	0,8818	0,8944	0,9067
0,40	0,8221	0,8393	0,8559	0,8720	0,8876	0,9026
0,50	0,8041	0,8253	0,8455	0,8647	0,8829	0,9000
0,60	0,7881	0,8134	0,8370	0,8591	0,8796	0,8984
0,70	0,7736	0,8030	0,8301	0,8550	0,8774	0,8976
0,80	0,7603	0,7940	0,8245	0,8519	0,8762	0,8973
0,90	0,7481	0,7861	0,8201	0,8499	0,8757	0,8974
1,00	0,7368	0,7793	0,8166	0,8488	0,8759	0,8978

На слици 57. су приказане разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности КСl у систему $\{y\text{КСl} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}(\text{aq})$ Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, применом једног параметра мешања са два параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 68,06$ и $Q_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -34,52$ и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$ на температури $T = 298,15$ К.



Слика 57. Разлике између експерименталних и прорачунатих вредности коефицијената активности КСl у систему $\{y\text{КСl} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}(\text{aq})$ Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом, са два параметра мешања $W_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{HPO}_4^{2-}} = 68,06$ и $Q_{\text{K}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -34,52$ и са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$, на температури $T = 298,15$ К.

Како је вредност стандардне девијације фитовања података коришћењем Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, $u(\phi) = 0,0038$ која је добијена применом два параметра мешања, може се сматрати да модел успешно приказује понашање осмотских коефицијената у испитиваном опсегу јонске јачине мешаног раствора. Најнижа вредност стандардне девијације применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела има вредност $u(\phi) = 0,0036$.

Поредећи резултате обраде вредности коефицијената активности и осмотских коефицијената за систем $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на $T = 298,15$ К моделима Pitzer-а, Scatchard-а и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, може се закључити да сва три модела успешно фитују експерименталне резултате. Као што се може видети са слика 55. – 57. стандардне девијације фитовања применом сва три модела имају сличне вредности. Одступања експерименталних вредности коефицијената активности од прорачунатих моделом Scatchard-а су случајна и сматра се да овај модел даје најрепрезентативнија термодинамичка својства система $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$.

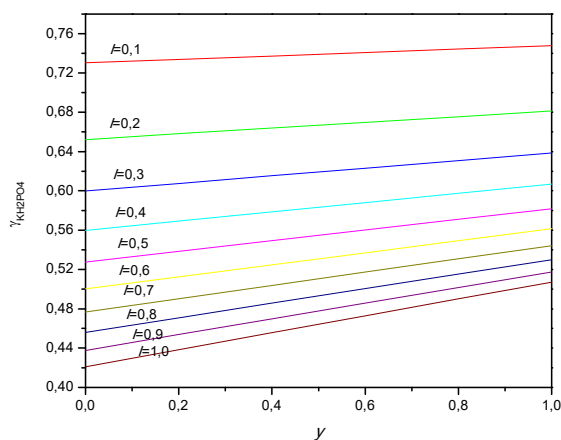
5.6.Анализа интеракција у системима $\{y\text{KCl}+(1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$

У разблаженим растворима електролита долази до интеракција јона са молекулима растварача, док се са повећањем концентрације електролита јављају електростатичка дејства између јона, те су у електролитним системима са фосфатним јонима, који су предмет овог истраживања, анализирани интеракције типа јон-јон и јон-растварач у широком опсегу концентрације електролита.

На основу прорачунатих вредности средњих јонских коефицијената активности електролита Clegg-овим моделом у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $T = 298,15$ К, анализирани су могуће интеракције у функцији јонске јачине раствора и удела јонске јачине електролита.

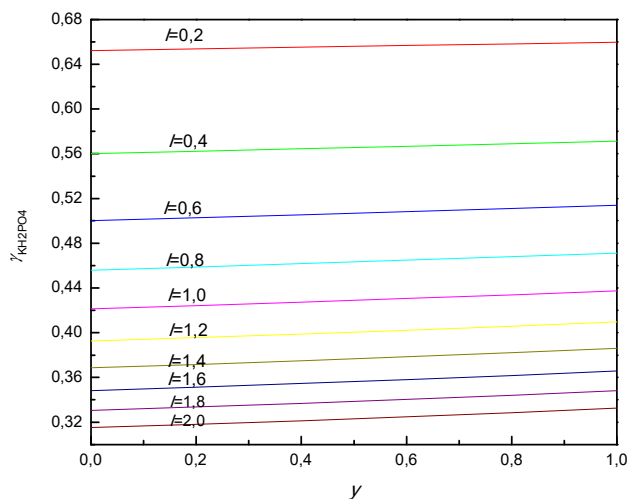
5.6.1. Коефицијент активности KH_2PO_4 у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$

На слици 58. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности KH_2PO_4 (aq) у функцији удела јонске јачине раствора KCl (aq), у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$.



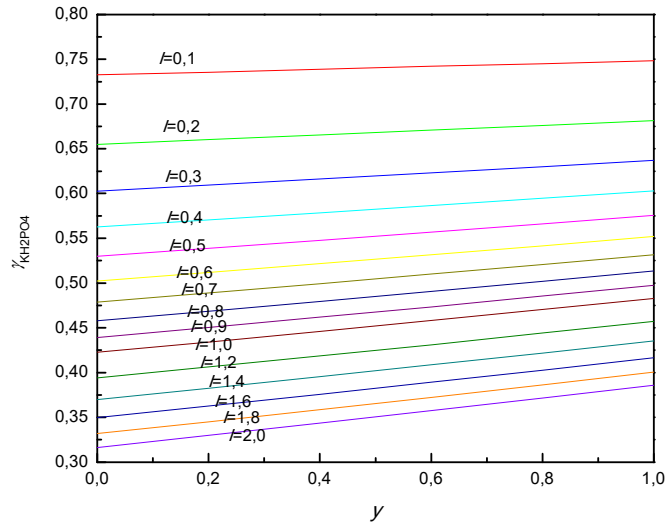
Слика 58. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији удела јонске јачине KCl , у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури 298,15 К.

На слици 59. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 (aq) у функцији удела јонске јачине раствора NaH_2PO_4 (aq), у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq).



Слика 59. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији удела јонске јачине NaH_2PO_4 , у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури 298,15 К.

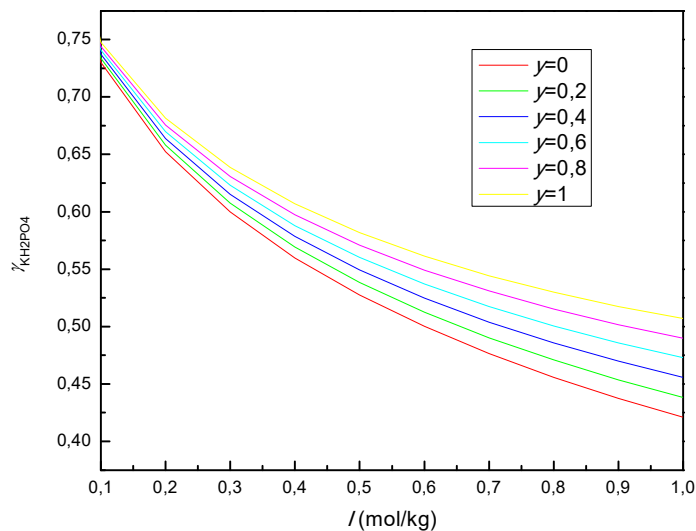
На слици 60. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности KH_2PO_4 (aq) у функцији удела јонске јачине раствора K_2HPO_4 (aq), у систему $\{y \text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq)



Слика 60. Зависност средњег јонског коефицијента активности KH_2PO_4 у функцији удела јонске јачине K_2HPO_4 , у систему $\{y \text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) на температури 298,15 К.

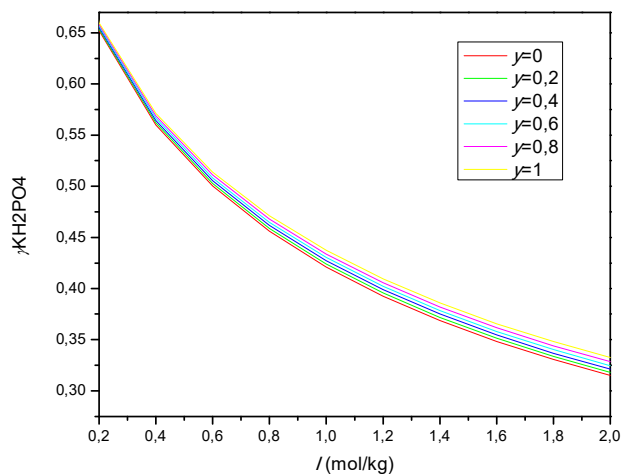
Са слика 58.-60. се може уочити да вредности коефицијента активности KH_2PO_4 опадају са порастом јонске јачине раствора и да вредности расту са већим садржајем другог електролита у систему. Смањење вредности коефицијента активности KH_2PO_4 (aq) са повећањем јонске јачине раствора је израженије у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq) у односу на систем $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), што се може објаснити израженијим интеракцијама јонских парова електролита KCl (aq) и K_2HPO_4 (aq) у односу на електролит Na_2HPO_4 (aq) при једнаким јонским јачинама раствора.

На слици 61. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности KH_2PO_4 за уделе јонске јачине KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.



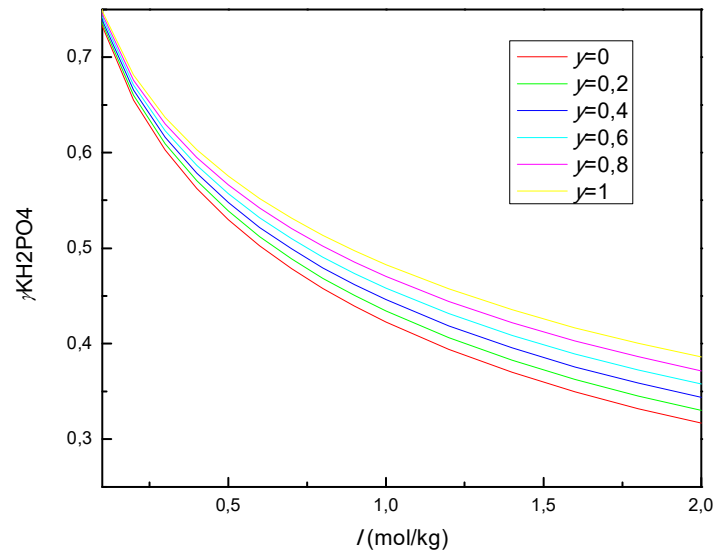
Слика 61. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 за уделе јонске јачине KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, у функцији јонске јачине раствора на температури 298,15 К.

На слици 62. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Слика 62. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ на температури 298,15 К.

На слици 63. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности KN_2PO_4 за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KN}_2\text{PO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ на температури $298,15 \text{ K}$.

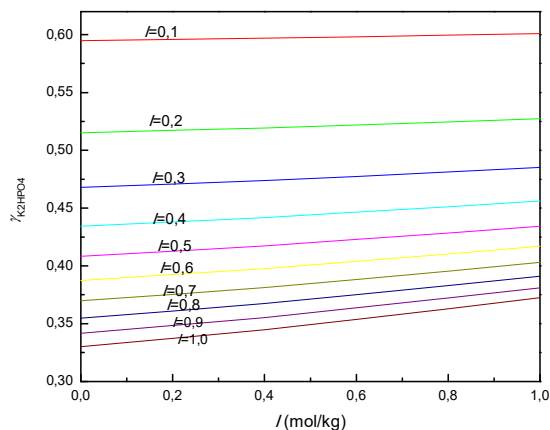


Слика 63. Зависност средњег јонског коефицијента активности KN_2PO_4 за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KN}_2\text{PO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ на температури $298,15 \text{ K}$.

Са слика 61. - 63. може се уочити сличност у понашању коефицијента активности KN_2PO_4 са порастом јонске јачине раствора, као и са порастом удела јонске јачине раствора. Додатак јачег електролита као што је KCl (aq) доводи до раста вредности коефицијента активности KN_2PO_4 . Фосфатни јони спадају у групу јона који стабилизују структуру раствора и њихов утицај на коефицијенте активности је слабији у односу на хлоридни јон који дестабилизује структуру раствора [108].

5.6.2. Коефицијент активности K_2HPO_4 у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KN}_2\text{PO}_4\}$ (aq)

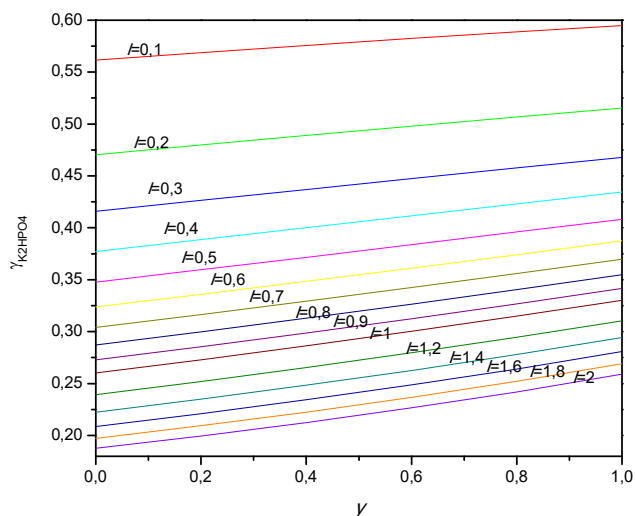
На слици 64. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 (aq) у функцији удела јонске јачине KCl , у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури $298,15 \text{ K}$.



Слика 64. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији удела јонске јачине KCl , у систему $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ на температури 298,15 К.

Као што је приказано на слици 64. повећање садржаја KCl у систему $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ доводи до повећања вредности коефицијента активности K_2HPO_4 , док вредности коефицијента активности K_2HPO_4 опадају са порастом јонске јачине раствора што указује на присуство интеракција јон – јон.

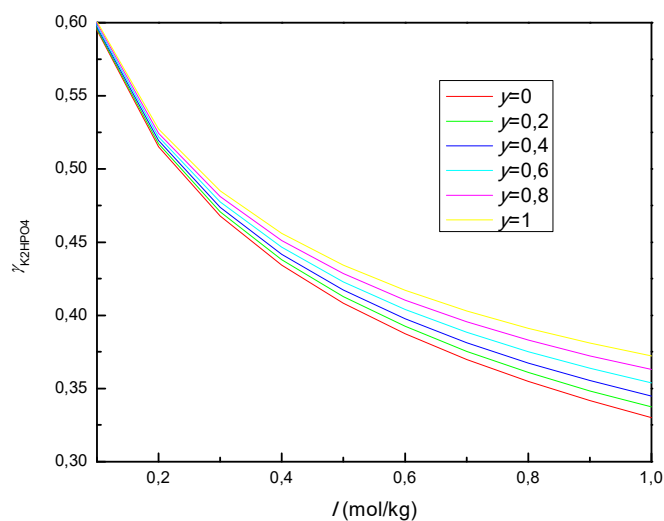
На слици 65. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији удела јонске јачине K_2HPO_4 , у систему $\{y K_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$ на температури 298,15 К.



Слика 65. Зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији удела јонске јачине K_2HPO_4 , у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури 298,15 K.

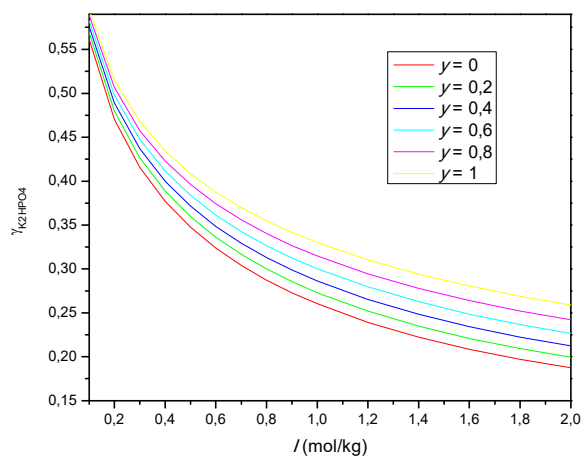
Са слика 64. и 65. се може видети да вредности коефицијента активности K_2HPO_4 у систему опадају са порастом јонске јачине раствора, као и да вредности коефицијента активности K_2HPO_4 расту са повећањем удела K_2HPO_4 . На основу приказаних дијаграма се може закључити да се у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ јављају интеракције сличног типа.

На слици 66. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 за уделе јонске јачине KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури 298,15 K, у функцији јонске јачине раствора у интервалу $I = (0 - 1) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Слика 66. Средњи јонски коефицијент активности K_2HPO_4 у функцији јонске јачине раствора од $0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ за уделе јонске јачине KCl у систему $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ на температури $298,15 \text{ K}$.

На слици 67. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ на температури $298,15 \text{ K}$.

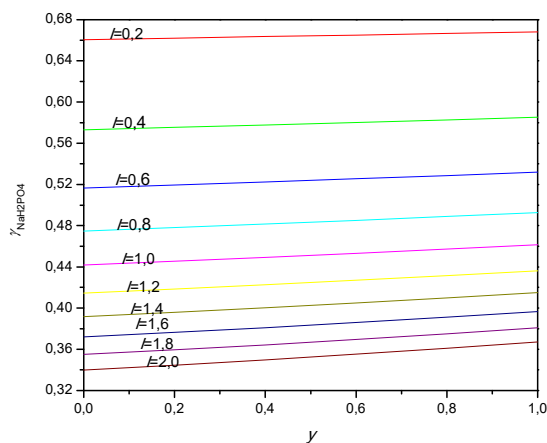


Слика 67. Средњи јонски коефицијент активности K_2HPO_4 у функцији јонске јачине раствора од $0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ за уделе јонске јачине K_2HPO_4 у систему $\{y \text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ на температури $298,15 \text{ K}$.

Са слика 66. и 67. на којима су приказане вредности средњег јонског коефицијента активности K_2HPO_4 у функцији јонске јачине раствора $\{yKCl + (1-y)K_2HPO_4\}(aq)$ и $\{yK_2HPO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$, за различите уделе јонске јачине у систему $y = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и 1 може се уочити сличност у понашању коефицијента активности K_2HPO_4 са порастом јонске јачине раствора, као и са порастом удела јонске јачине раствора.

5.6.3. Коефицијент активности NaH_2PO_4 у системима $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$ и $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}(aq)$

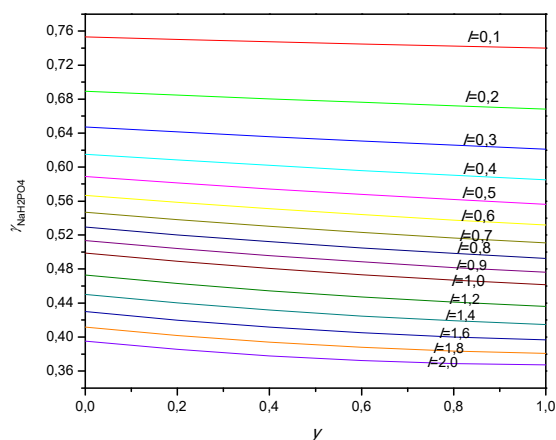
На слици 68. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 у функцији удела јонске јачине NaH_2PO_4 , у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$ на температури $298,15$ К.



Слика 68. Зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 у функцији удела јонске јачине NaH_2PO_4 , у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$ на температури $298,15$ К.

Као што је приказано на слици 68. повећање садржаја NaH_2PO_4 у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)KH_2PO_4\}(aq)$ доводи до пораста вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 , док вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 опадају са порастом јонске јачине раствора што указује на присуство јон-јон интеракција.

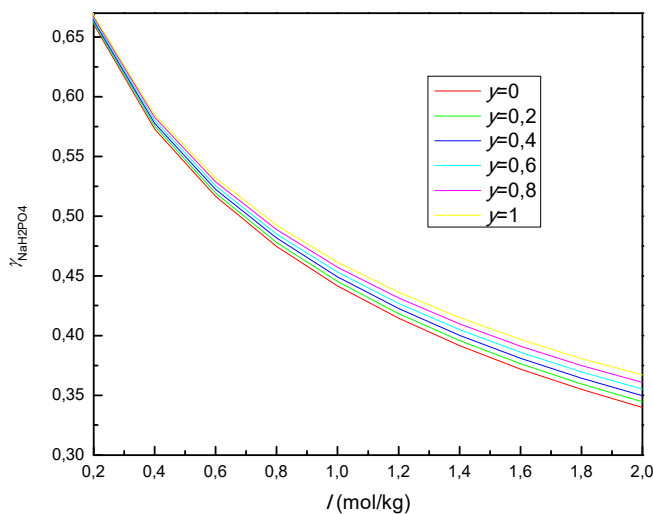
На слици 69. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 у функцији удела јонске јачине NaH_2PO_4 , у систему $\{yNaH_2PO_4 + (1-y)Na_2HPO_4\}(aq)$ на температури $298,15$ К.



Слика 69. Зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 у функцији удела јонске јачине NaH_2PO_4 , у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) на температури 298,15 К.

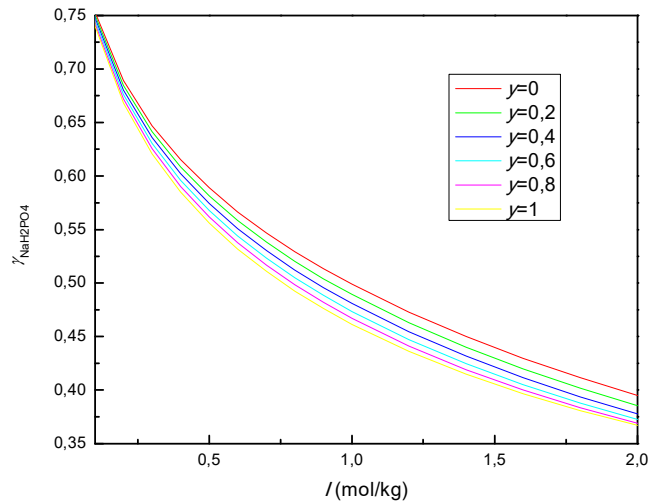
Са слике 69. може се уочити да повећање садржаја NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq) доводи до смањења вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 , док вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 опадају са порастом јонске јачине раствора што указује на присуство интеракција јон – растварач.

На слици 70. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Слика 70. Зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ на температури 298,15 К.

На слици 71. је приказана зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Слика 71. Зависност средњег јонског коефицијента активности NaH_2PO_4 за уделе јонске јачине NaH_2PO_4 у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}$ (aq), у функцији јонске јачине раствора од $0,2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ на температури $298,15 \text{ K}$.

Као што је приказано на сликама 70. и 71. у наведеној области јонске јачине раствора не долази до преклапања кривих зависности у мешаном раствору електролита, вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 опадају са порастом удела јонске јачине NaH_2PO_4 у јонској јачини мешаног раствора. Наведени тренд понашања је очекиван за мешане растворе јаких електролита, што не значи нужно да не долази до интеракција типа јон-јон и формирања NaHPO_4^- (aq), већ да тако настало једињење нема утицаја на термодинамичка својства мешаног раствора електролита, те није потребно уводити додатне чланове у прорачун како би се наведеним моделима успешно описало понашање система.

6. Закључак

Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима је изведена у широком опсегу концентрација раствора на температури $T=298,15$ К. У области разблажених раствора термодинамичка својства су одређена применом методе мерења електромоторне силе, док су мерења у области од умерених до концентрованих раствора изведена применом изопиестичке методе.

Применом методе мерења електромоторне силе одређене су вредности средњих јонских коефицијената активности КСл у следећим системима:

- $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{К}_2\text{НРО}_4\}$ (aq), у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине КСл $y = (0,1011; 0,1997; 0,3016; 0,4027; 0,5006; 0,6018; 0,7018; 0,8988)$;

- $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq), у опсегу јонске јачине раствора од $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине КСл, $y = (0,1046; 0,2001; 0,3004; 0,4009; 0,5014; 0,6001; 0,6998; 0,7995$ и $0,9001)$.

Применом изопиестичке методе одређене су вредности осмотских коефицијената у следећим системима:

- $\{y\text{НаН}_2\text{РО}_4 + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq), у опсегу јонске јачине од $1,3250 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2,0084 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ за уделе јонске јачине $\text{НаН}_2\text{РО}_4$ $y = (0; 0,19108; 0,38306; 0,58192$ и $1)$;

- $\{y\text{К}_2\text{НРО}_4 + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq), у опсегу јонске јачине од $0,58651 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $2,5221 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине $\text{К}_2\text{НРО}_4$ $y = (0,23330, 0,47671$ и $0,73177)$,

систем $\{y\text{НаН}_2\text{РО}_4 + (1-y)\text{На}_2\text{НРО}_4\}$ (aq), у опсегу јонске јачине раствора од $0,91077 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ до $1,2334 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, за уделе јонске јачине $\text{НаН}_2\text{РО}_4$ $y = (0; 0,24851; 0,49862; 0,74544,$ и $1)$.

У обради експерименталних података за двокомпонентне системе коришћена су два модела: Pitzer-ов јон интеракциони модел и Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел у скали молских удела. У обради података за трокомпонентне системе је поред два наведена модела коришћен и Schatchard-ов модел који разматра електролите као компоненте раствора.

У обради података за двокомпонентне системе $\text{К}_2\text{НРО}_4$ (aq), $\text{КН}_2\text{РО}_4$ (aq), $\text{НаН}_2\text{РО}_4$ (aq) и $\text{На}_2\text{НРО}_4$ (aq) бољи резултати фитовања су постигнути применом Pitzer-овог модела у односу на Clegg-Pitzer-Brimblecombe-ов модел.

Применом Pitzer-овог модела за систем $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{К}_2\text{НРО}_4\}$ (aq), усвојен је један параметар мешања, без укључивања електростатичких чланова вишег реда, где је стандардна девијација износила $u(\phi) = 0,0044$, док је за систем $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq) усвојен један параметар мешања, а стандардна девијација је износила $u(\phi) = 0,0042$.

У обради података применом Schatchard-овог модела, за систем $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{К}_2\text{НРО}_4\}$ (aq) усвојена су два параметра мешања, са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0038$, као и у систему $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq) где је $u(\phi) = 0,0041$.

У обради података применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела, за систем $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{К}_2\text{НРО}_4\}$ (aq) усвојен је један параметар мешања, са стандардном девијацијом $u(\phi) = 0,0052$, док су за систем $\{y\text{КСл} + (1-y)\text{КН}_2\text{РО}_4\}$ (aq) усвојена два параметра мешања, када је $u(\phi) = 0,0038$.

За фитовање експерименталних података за осмотске коефицијенте мешаних раствора електролита применом Pitzer-овог модела усвојена су: два параметра мешања за систем

$\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, где је $u(\phi) = 0,0025$, два параметра мешања када су у прорачун укључени електростатички чланови вишег реда за систем $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ када је $u(\phi) = 0,0020$ и један параметар мешања са укључивањем електростатичких чланова вишег реда, у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, где је стандардна девијација $u(\phi) = 0,0053$.

На основу вредности стандардних девијација може се закључити да је оптимално фитовање експерименталних података у трокомпонентним системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, добијено применом Schatchard-овог модела када су у прорачун уврштена два параметра мешања. Вредности стандардних девијација износе $u(\phi) = 0,0024$, $u(\phi) = 0,0016$ и $u(\phi) = 0,0086$, редом.

Усвојени оптимални резултати фитовања експерименталних резултата мешаних раствора електролита применом Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овог модела су добијени са: два параметра мешања у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, где је $u(\phi) = 0,0024$, два параметра мешања када су у прорачун укључену електростатички чланови вишег реда, у систему $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ где је $u(\phi) = 0,0023$ и два параметра мешања без укључивања електростатичких чланова вишег реда, у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, где је $u(\phi) = 0,00086$.

Најбоље фитовање експерименталних података у испитиваним трокомпонентним системима добијено је применом Schatchard-овог модела када је у прорачун укључено свих шест параметара мешања. Добијене вредности стандардних девијација у системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ су изузетно ниске и износе $u(\phi) = 0,0023$, $u(\phi) = 0,0011$, $u(\phi) = 0,0045$, $u(\phi) = 0,0033$ и $u(\phi) = 0,0029$, редом.

Вредности коефицијента активности KH_2PO_4 у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, опадају са порастом јонске јачине раствора а вредности расту са већим садржајем другог електролита у систему. Вредности коефицијента активности $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом јонске јачине раствора и расту са повећањем удела $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$.

Вредности коефицијента активности $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у системима $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ и $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ опадају са порастом јонске јачине раствора.

Повећање садржаја $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ доводи до пораста вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 , док је у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ супротан тренд понашања, где се вредности коефицијента активности NaH_2PO_4 смањују са повећањем удела $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$.

На основу прорачунатих вредности средњих јонских коефицијената активности електролита Clegg-Pitzer-Brimblecombe-овим моделом може се увидети да су у системима $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$, $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1-y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ израженије интеракције типа јој-јон, док су у систему $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1-y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ израженије интеракције јон-растварач.

На основу приказаних резултата може се закључити да је термодинамичком карактеризацијом електролитних система са фосфатним јонима, која је изведена у овом раду, постигнуто значајно проширење термодинамичке базе података. Осмотски

коэффициенти и средњи јонски коэффициенти активности електролита у фосфатним растворима поуздано су одређени применом изопиестичке методе и методом мерења електромоторне силе. Различитим термодинамичким моделима успешно је изведено предвиђање, корелисање и прорачун термодинамичких особина испитиваних система, док добијени резултати истраживања доприносе објашњењу појава у испитиваним системима у светлу могућих интеракција.

7. Литература

- [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] Rossini, F.D., Wagman, D.D., Evans, W.H., Levine, S., Jaffe, I.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the National Bureau of Standards 500, U.S. Government Printing Office, Washington (1952)
- [3] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H.: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Tables for the First Thirty-four Elements in the Standard Order of Arrangement, NBS Technical Note 270-3, U.S. Government Printing Office, Washington (1968)
- [4] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L.: 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(Supplement No. 2), 1–392 (1982), errata: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1807–1812 (1989)
- [5] Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V.A.: CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, New York (1989)
- [6] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Uranium. Wanner, H., Forest, I. (eds.) Chemical Thermodynamics, vol. 1. North-Holland, Amsterdam (1992)
- [7] Gurvich, L.V., Veyts, I.V., Alcock, C.B. (eds.): Thermodynamic Properties of Individual Substances, vol. 1, Elements O, H (D, T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P, and their Compounds, 4th edn., Part One: Methods and Computation, and Part Two: Tables. Hemisphere, New York (1989)
- [8] Chase, M.W. Jr.: NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edn., Part I, Al-Co and Part II, Cr-Zr, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 9* (1998)
20. Barin, I.: La–Zr, 3rd edn. Thermochemical Data of Pure Substances, vol. II. VCH, New York (1995)
- [9] Schumm, R.H., Prosen, E.J., Wagman, D.D.: Enthalpy of formation of phosphorus pentachloride; derivation of the enthalpy of formation of aqueous orthophosphoric acid. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* 78A, 375–386 (1974)
- [10] Scharge, T., Muñoz, A.G., Moog, H.C.: Thermodynamic modelling of high salinity phosphate solutions. I. Binary systems. *J. Chem. Thermodyn.* 64, 249–256 (2013)
- [11] Scatchard, G., Breckenridge, R.C.: Isotonic solutions. II. The chemical potential of water in aqueous solutions of potassium and sodium phosphates and arsenates at 25 °C. *J. Phys. Chem.* 58, 596–602 (1954).
- [12] Platford, R.F.: Thermodynamics of system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{HPO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* 19, 166–168 (1974)
- [13] M. El Guendouzi, A. Benbiyi, Thermodynamic properties of binary aqueous solutions of orthophosphate salts, sodium, potassium and ammonium at $T = 298.15 \text{ K}$, *Fluid Phase Equilibria*, 369 (2014) 68-85.
- [14] 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.

- [15] J. M. Stokes, Osmotic and activity coefficients of sodium and potassium dihydrogen phosphate at 25°C, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 685–688.
- [16] Kabiri-Badr, M., Zafarani-Moattar, M.T.: Volumetric and isopiestic studies of (H₂O + K₂HPO₄ + KH₂PO₄) at 25°C. *J. Chem. Eng. Data* 40, 412–414 (1995)
- [17] Simanova, S.A., Shul'ts, M.M.: Thermodynamic study of the system KH₂PO₄–NH₄H₂PO₄–H₂O at 25°. Activity of water and activity coefficients of KH₂PO₄ and NH₄H₂PO₄ in binary and ternary solutions (in Russian). *Vestn. Leningr. Univ., Fiz. Khim.* 3, 82–89 (1966).
- [18] Wood, R.H., Platford, R.F.: Free energies of aqueous mixtures of NaH₂PO₄ and NaClO₄: evidence for the species (H₂PO₄)²⁻. *J. Solution Chem.* 4, 977–982 (1975)
- [19] 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.
- [20] Pavićević, V., Ninković, R., Todorović, M., Miladinović, J.: Osmotic and activity coefficients of {yNaH₂PO₄ + (1 – y)Na₂SO₄} (aq) at the temperature 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 164, 275–284 (1999).
- [21] H. F. Holmes, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, Aqueous solutions of the mono- and dihydrogenphosphate salts of sodium and potassium at elevated temperatures. Isopiestic results, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 77–96.
- [22] Joseph A. Rard, The Isopiestic Method: 100 Years Later and Still in Use, *Journal of Solution Chemistry* <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00848-4>.
- [23] D. Ž. Popović, J. Miladinović, J.A. Rard, Z. P. Miladinović, S.R. Grujić, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the {yNa₂HPO₄ + (1 – y)K₂HPO₄} (aq) system at T = 298.15 K. *J. Solution Chem.*, 45(2016)1261.
- [24] W. F. Linke, Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds II, 4th ", Ed. American Chemical Society, Washington D.C. 1965.
- [25] J. Eysseltová, T. P. Dirkse, J. Makovicka, M. Salomon, "Alkali metal orthophosphates" Ed. Pergamon, New York, 1988. [32] M. Klahn *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.
- [26] B. Wendrow, K.A. Kobe, The System Sodium Oxide–Phosphorus Pentoxide–Water *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1439–1448.
- [27] A.V. Makin, A.S. Karnaukov, Rastvorimost' trojnoj sistemy NaNO₃- Na₂HPO₄-H₂O pri 25 °C., *Zurn. Neorg. Chim.* 2 (1957) 1420–1423.
- [28] M. Nadifiyine, R. Lazrak, B. Tanouti, A. Mokhlisse, J. Guion, R. Tenu, J. Berthet, J.J. Counieux, *Adv. Mater. Res.* 1 (1994) 489–494.
- [29] D.L. Hammick, H.K. Goadby, H. Booth, Disodium hydrogen phosphate dodecahydrate *J. Chem. Soc.* 117 (1920) 1589–1592.
- [30] T. Shiomi, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.* 1 (1908) 406–413.
- [31] V.G. Dudakov, E.B. Shternina, VINITI, Deposited Doc., 1974, pp. 469–74.
- [32] M. Ravic, Z.V. Popova, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* 5 (1942) 268–273.
- [33] H. Menzel, C. Gabler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 177 (1929) 187–214.
- [34] J. D'Ans, O. Schreiner, *Z. Phys. Chem.* 75 (1910) 95–107.
- [35] A.W.C. Menzies, E.C. Humphery, *Int. Congr. Appl. Chem.* 2 (1912) 175–178.
- [36] C. W. Childs, C. J. Downes, R. F. Platford, Thermodynamics of multicomponent electrolyte solutions: Aqueous mixtures of two salts from among NaCl, KCl, NaH₂PO₄, and KH₂PO₄ at 25°C, *J. Solution Chem.*, 3 (1974) 139.

- [37] Fang Zhao, Yangcheng Lu, Kai Wang, and Guangsheng Luo, Solubility of KH_2PO_4 in KCl , H_3PO_4 , and Their Mixture Solutions, *J. Chem. Eng. Data* 2014, 59, 439–443.
- [38] D. Ž. Popović, J. Miladinović, Z. P. Miladinović, S.R. Grujić, Thermodynamics of mixed and pure aqueous solutions of K_2HPO_4 at $T = 298.15$ K *Russ. J. Phys. Chem. A*, 89 (2015) 2339.
- [39] D. Ž. Popović, J. Miladinović, M.D. Todorović, M. M. Zrilić, J.A. Rard, Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, Including Saturated and Supersaturated Solutions, at $T=298.15$ K *J. Solution Chem.*, 40 (2011) 907.
- [40] Daniela Ž. Popović, Jelena Miladinović, Milica D. Todorović, Milorad M. Zrilić, Joseph A. Rard, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the $\{y\text{KCl} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ system at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.*, 43 (2011) 1877–1885.
- [41] Daniela Ž. Popović, Jelena Miladinović, Joseph A. Rard, Zoran P. Miladinović, Snežana R. Grujić, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the $\{y\text{K}_2\text{SO}_4 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ system at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.*, 79 (2014) 84–93.
- [42] Daniela Ž. Popović, Jelena Miladinović, Zoran P. Miladinović, Snežana R. Grujić, Milica D. Todorović, Joseph A. Rard, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the $\{y\text{KBr} + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ system at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013) 151–161.
- [43] Daniela Ž. Popović, Jelena Miladinović, Zoran P. Miladinović, Branislav B. Ivošević, Milica D. Todorović, Joseph A. Rard, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the $\{y\text{KNO}_3 + (1-y)\text{K}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ system at $T = 298.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 172–183.
- [44] Gmelin, Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry - 8th, Ed. P. Phosphorus (System-Nr. 16) Ed. Springer, 2013.
- [45] B. B. Luff, R. B. Reed, "Enthalpy of solution of dipotassium orthophosphate at 25°C ," *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 56–58.
- [46] Si Shen, Jian-hua Tang, Zhong-hua Liu, Li-quan Kang, and Dun Mao, Phase Equilibrium for the Ternary System $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 303.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2015, 60, 1072–1075.
- [47] Yu-kun You, Jian-hua Tang, Sheng-qiang Lin, and Si Shen, Phase Equilibrium in the Aqueous Ternary System $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--NaH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at 288.15 and 318.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2017, 62, 1994–1999.
- [48] T. Schrage, A.G. Munoz \uparrow , H.C. Moog, Thermodynamic modeling of high salinary phosphate solutions II. Ternary and higher systems, *J. Chem. Thermodyn.* 80 (2015) 172–183
- [49] G. Brunisholz, M. Bodmer, *Helv. Chim. Acta* (1963) 2566–2575.
- [50] A.P. Solov'jev, Je.F. Balasova, N.A. Verendjakina, L.F. Zjuzina, *Sb. Naucn. Tr. Jarosl. Gos. Ped. Inst.* 164 (1977) 136–142.
- [51] Herbert Ipsera, Adolf Mikula, Iwao Katayama, Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 34 (2010) 271–278.
- [52] Jun Zhang, Shi-yang Gao, and Shu-ping Xia, Thermodynamic Study on Mixed Electrolyte KCl and K_2SO_4 Aqueous Systems from EMF Measurements at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 444–448.
- [53] A. Lopes, I. F. Farelo and M. I. A. Ferra, Activity Coefficients of Potassium Chloride in Water-Ethanol Mixtures, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 28, No. 2, 1999.
- [54] Paul B. Hostetler Alfred H. Truesdell C. L. Christ, Activity Coefficients of Aqueous Potassium Chloride Measured with a Potassium-Sensitive Glass Electrode, *Science*, 155, (3769) (1967) 1537–1539.

- [55] Zhong Si-yao, Sang Shi-hua, and Zhang Jun-jie, Mean Activity Coefficients of KCl in the KCl-K₂B₄O₇-H₂O Ternary System at 308.15 K by EMF Method, *Chem. Res. Chin. Univ.* 2013, 29(6), 1189—1192
- [56] Debasmita Dash, Shekhar Kumar, C.Mallika, and U. KamachiMudali, New Data on Activity Coefficients of Potassium, Nitrate, and Chloride Ions in Aqueous Solutions of KNO₃ and KCl by Ion Selective Electrodes, International Scholarly Research Network ISRN Chemical Engineering, Volume 2012, Article ID 730154, 5 pages doi:10.5402/2012/730154
- [57] J. Padova, The Thermodynamics of Mixed Chloride-Nitrate from Glass Electrode Measurements, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 74, No. 26, 4587-4590, (1970).
- [58] Peter G. Christenson and Joris M. Gieskes, Activity Coefficients of KCl in Several Mixed Electrolyte Solutions at 25°C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 16, No. 4, 1971.
- [59] Herbert S. Harned and Melvin A. Cook, The Thermodynamics of Aqueous Potassium Chloride Solutions from Electromotive Force Measurements, New Haven, Connecticut, April 1937.
- [60] Rodney P. Smith, The Activity Coefficient of Potassium Chloride in Aqueous Solutions at 0° from Electromotive Force and Freezing Point Data, New Haven, Connecticut, August 1933.
- [61] Bahram Ghalami-Choobap, Majid Arvanđ, Majid Moghimi & Mohammad A. Bagherinia, Thermodynamic study of the ternary aqueous mixed electrolyte system [(1 -y)MgCl₂ + yKCl] by electromotive force measurements, *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*, 47:5, 553-563, (2009).
- [62] Tishcenko, P.Y.: Activity coefficients of the NaH₂PO₄-Na₂HPO₄-H₂O component system at different temperatures. *Russ. J. Phys. Chem.* 72 (1998) 944–950
- [63] R. G. Bates and S. F. Acree, pH of Aqueous Mixtures of Potassium Dihydrogen Phosphate and Disodium Hydrogen Phosphate At 00 To 600 C J. Research NBS 340, 373 (1945) RP1648
- [64] Vincent E. Bower, Maya Paabo, and Roger G. Bates, A Standard for the Measurement of the pH of Blood and Other Physiological Media, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* Vol. 65A, No. 3, May- June 1961.
- [65] Roger G. Bates, Activity Coefficients in Aqueous Mixtures of Phosphates with Sodium Chloride, Sodium Bromide, and Sodium Iodide, and the pH of Phosphate Buffer Solutions, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Volume 39, November 1947, 411-417.
- [66] 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.
- [67] Marco Klalhn, Gerald Mathias, Carsten Kolting, Marco Nonella, Ju1rgen Schlitter, Klaus Gerwert, and Paul Tavan, IR Spectra of Phosphate Ions in Aqueous Solution: Predictions of a DFT/MM Approach Compared with Observations, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 6186-6194
- [68] 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.
- [69] L. F. Malakhova, N. G. Furmanova, A. I. Vilensky, M. S. Grigorieva, V. I. Simonov, E. B. Rudneva, and A. É. Voloshin, Structural Features of the KH₂PO₄: Cr Single Crystal, *Kristallografiya*, 2009, Vol. 54, No. 2, pp. 239–246.
- [70] A.C. Chapman, L.E.Thirlwell, Spectra of phosphorus compounds—I the infra-red spectra of orthophosphates, *Spectrochimica Acta*, Volume 20, Issue 6, June 1964, Pages 937-947.
- [71] Caroline M. Preston1 and W. A. Adams, A Laser Raman Spectroscopic Study of Aqueous Orthophosphate Salts, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 7, 1979.

- [72] Anil Ghule, Ramaswamy Murugan, and Hua Chang, Thermo-Raman Studies on $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for Dehydration, Condensation, and Phase Transformation, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5917-5923.
- [73] Takanori Fukami and Ruey-Hong Chen, Crystal Structure and Transitions for Monoclinic KH_2PO_4 Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 75, No. 7, July, 2006, 074602.
- [74] K. S. Pitzer and L. F. Silvester, Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H_3PO_4 , *J. Sol. Chem.*, 5, 269 (1976).
- [75] G. Ferroni, Potentiometric studies on association and dissociation equilibria of orthophosphoric acid, in water KCl 3M medium at 25°C , *Electrochim. Acta*, 21, 283-286 (1976).
- [76] C. W. Childs, Potentiometric study of equilibria in aqueous divalent metal orthophosphate solutions *Inorg. Chem.*, 9, 2465 (1970).
- [77] C. W. Childs, Equilibria in dilute aqueous solutions of orthophosphates *J. Phys. Chem.*, 73, 2956 (1969).
- [78] K. L. Emore, J. D. Hatfield, R. L. Dunn, and A. D. Jones, Dissociation of Phosphoric Acid Solutions at 25°C , *J. Phys. Chem.*, 69, 3520 (1965).
- [79] L. W. Green, P. Kruus, and M. J. McGuire, Acid dissociation constants and rates as studied by ultrasonic absorption *Can. J. Chem.*, 54, 3152 (1976).
- [80] H. S. Kielman and J. C. Leyete, Ber. Busenges. *Phys. Chem.*, 79, 1201 (1975); (b) R. E. Lenklnskl, C. H. Francis Chang, and J. E. Glickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5383 (1978).
- [81] P. Debye, E. Huckel, The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, *Phys. Z.* 24 (1923) 185–206.
- [82] K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes I, Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268–277.
- [83] K. S. Pitzer, G. Mayorga, Thermodynamics of electrolytes III, Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes, *J. Solution Chem.* 3 (1974) 539–46.
- [84] 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.
- [85] A. I. Biggs, H. N. Parton, R. A. Robinson, The constitution of the lead halides in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5844–5848.
- [86] D. G. Archer, J. A. Rard, Isopiestic Investigation of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous MgSO_4 and the Solubility of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ at 298.15 K: Thermodynamic Properties of the $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ System to 440 K, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 791–806.
- [87] J. A. Rard, S. L. Clegg, Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties of Aqueous Calcium Chloride 1, Osmotic and Activity Coefficients of $0\text{--}10.77 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Aqueous Calcium Chloride Solutions at 298.15 K and Correlation with Extended Pitzer Ion-Interaction Models, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 819–849.
- [88] D. G. Archer, Thermodynamic properties of the sodium bromide + water system, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20 (1991) 509–555.
- [89] K. Pitzer, P. Wang, J. Rard, S. Clegg, Thermodynamics of Electrolytes. 13. Ionic Strength Dependence of Higher-Order Terms; Equations for CaCl_2 and MgCl_2 , *J. Solution Chem.* 28 (1999) 265–282.
- [90] K. S. Pitzer, J. M. Simonson, "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations" *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3005–3009.

- [91] S. L. Clegg, K. S. Pitzer, "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes" *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3513–3520.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] G. Scatchard, "Osmotic coefficients and activity coefficients in mixed electrolyte solutions" *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2636–2642.
- [95] 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.
- [96] D. Popović, S. Smiljanić, I. Janković-Častvan, S. Lazarević, V. Đokić, Ž. Radovanović, A. Bjelajac, K. Trivunac, Đ. Veljović, L. Radovanović, "Određivanje vrednosti rastvorljivosti izopiesticom metodom", Patentna prijava P-2017/1111 A1, Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije; Glasnik intelektualne svojine 2018/11; Datum objavljivanja patentna 30.11.2018.
- [97] David J. G. Ives; George J. Janz; Reference Electrodes: Academic Press, New York, 1961, Chapter 4, pp.179-230.
- [98] F.P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Quantitative Analyse. Franz Deuoecke, Vienna, 1949.
- [99] Rard, J.A., Platford, R. F.: Experimental methods: isopiestic. In: Pitzer, K.S. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton (1991). Chap. 5
- [100] D.G. Archer, Thermodynamic properties of the KCl + H₂O system, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 28 (1961) (1999) 1–17, <https://doi.org/10.1063/1.555034>
- [101] Platford, R.F.: Thermodynamics of the system H₂O–NaH₂PO₄–H₃PO₄. *J. Chem. Eng. Data* 21,468–469 (1976)
- [102] Filippov, V.K., Charykova, M.V., Trofimov, Yu. M.: Thermodynamic study of the system Na⁺,NH₄⁺||SO₄²⁻–H₂O and Na⁺,NH₄⁺||H₂PO₄–H₂O at 25° (in Russian). *Zh. Prikl. Khim.* 60, 257–262 (1987); *J. Appl. Chem. USSR (English translation)* 60, 237–241 (1987)
- [103] D.G. Archer, Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O(cr), and phase equilibria, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21 (1992) 793–829, <https://doi.org/10.1063/1.555915>.
- [104] M.T. Zafarani-Moattar, S. Sarmad, Osmotic and activity coefficient of 1-ethyl- 3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions of potassium dihydrogen phosphate, potassium hydrogen phosphate, and tripotassium phosphate at T = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5182–5190, <https://doi.org/10.1021/je100720x>.
- [105] R.W. Weast, S.E. Selby (Eds.), Handbook of Chemistry and Physics, 48th ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1967–1968).
- [106] T. Ivanovic, D. Popovic, J. Miladinovic, J.A. Rard, Z.P. Miladinovic, S. Beloševic, K. Trivunac, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of the {yNaH₂PO₄ + (1-y)KH₂PO₄} (aq) system at T = 298.15 K, *J. Solution Chem.* 48 (2019) 296–328, <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0839-4>
- [107] T. Ivanović, D. Popović, J. Miladinović, J. Rard, Z. Miladinović, F. Pastor, *J. Chem. Thermodyn.*, 142 (2020) 105945. DOI:10.1016/j.jct.2019.105945
- [108] A. K. Soper, K. Weckstroem, Ion solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions, *Biophys. Chem.* 124 (2006) 180–191.

Биографија

Тијана (Горан) Ивановић је рођена 12.09.1987. године у Крагујевцу, Република Србија. Основну школу је завршила 2002. године, а 2006. године завршила је средњу школу са одличним успехом. Технолошко-металуршки факултет на Универзитету у Београду уписала је школске 2006./2007. године. Дипломске академске студије је завршила 2012. а мастер студије 2015. године. Школске 2015./2016. године уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету на студијском програму Хемијско инжењерство под менторством др Јелене Миладиновић, редовног професора. Од априла 2016. године запослена је у Институту за мултидисциплинарна истраживања, као истраживач приправник, а од 2019. године као истраживач сарадник под менторством др Мирослава Комљеновића, научног саветника. Учесник је на националном пројекту Министарства науке, просвете и технолошког развоја (ТР34026), као и на два међународна пројекта (DS-2016-0051 и SPS985402). У септембру 2016. у Атини, Грчка, учествовала је у тренингу намењеном младим истраживачима. Боравила је у Љубљани (Завод за градбеништво Словеније) у јануару 2017 године. Од марта до септембра 2017. године била је на стручном усавршавању на Универзитету у Лувену, Белгија, на одсеку за науку о материјалима. У оквиру НАТО пројекта боравила је на Универзитету у Шефилду, Велика Британија, у септембру 2018. У оквиру научно-истраживачког рада Тијана Ивановић је до сада објавила два рада који су публиковани у међународним часописима изузетних вредности (M21a), два рада у врхунским међународним часописима (M21), један рад у истакнутом међународном часопису (M22), један рад у међународним часопису (M23), два саопштења са међународних скупова штампаних у целини (M33), једно саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34), два техничка решења категорије M85.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а: Тијана Г. Ивановић

број индекса: 4008/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима“

- 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, ___ 02. 07. 2021. год. ___

Тијана Ивановић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Тијана Г. Ивановић

Број индекса: 4008/2015

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада: „Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима“

Ментор: др Јелена Миладиновић, ред. проф.

Потписани/а ТИЈАНА ИВАНОВИЋ

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, _02. 07. 2021. год. __

Тијана Ивановић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима“ 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, 02.07.2021.

Марија Ивановић

1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације, „Термодинамичка карактеризација електролитних система са фосфатним јонима”, аутора Тијане Г. Ивановић, констатујем да утврђено подударање текста износи 2%. Овај степен подударности последица је општих места и података као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

02.07.2021. године

Ментор



др Јелена
Миладиновић