SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET

KEMIJSKI ODSJEK

Marin Sapunar

**Modeliranje površine metalnih oksida u otopinama elektrolita**

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Tajane Preočanin i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012./2013.

**Tablica sadržaja:**

[1. Uvod 1](#_Toc355337670)

[2. Teorijska osnova 2](#_Toc355337671)

[2.1. Kristali s jednostavnom površinom 2](#_Toc355337672)

[2.2. Kristali s više od jedne aktivne skupine na površini 5](#_Toc355337673)

[2.3. Međupovršine s različitim kristalnim plohama 5](#_Toc355337674)

[3. Materijali i metode 7](#_Toc355337675)

[3.1. Algoritam za računanje međupovršinskih svojstava MUSIC i GM-EIL modelima 7](#_Toc355337676)

[3.2. Eksperimentalni dio 9](#_Toc355337677)

[3.3. Algoritam za računanje međupovršinskih svojstava na kristalu s dvije različite kristalne plohe... ........10](#_Toc355337678)

[4. Rezultati i diskusija 12](#_Toc355337679)

[4.1. Numeričke simulacije 12](#_Toc355337680)

[4.2. Eksperimentalno određivanje površinskog potencijala hematita 14](#_Toc355337681)

[4.3. Usporedba eksperimentalnih i teorijskih rezultata 15](#_Toc355337682)

[4.4. Program za računanje međupovršinskih svojstava na kristalu s dvije različite kristalne plohe..... 17](#_Toc355337683)

[5. Zaključak 19](#_Toc355337684)

[6. Popis literature 20](#_Toc355337685)

[Sažetak 21](#_Toc355337686)

[Abstract 22](#_Toc355337687)

[Prilog 23](#_Toc355337688)

[Životopis 29](#_Toc355337689)

# Uvod

Velik broj sustava koji su zanimljivi kemičarima nije homogen već se sastoji od dvije ili više faza. Za shvaćanje ponašanja takvih sustava neophodno je dobro razumijevanje interakcija do kojih dolazi na granici između dviju faza. Ta granica naziva se međupovršinski sloj. U zadnje vrijeme velik broj istraživanja usmjeren je na razvoj i korištenje modernih metoda za određivanje svojstava tog sloja1,2 te na razvoj teorija kojima bi se, na temelju poznatih svojstava pojedinih faza, objasnile i predvidjele interakcije koje nastaju u međupovršinskom sloju.

Zemljina kora je velikim dijelom sastavljena od oksida raznih metala te su njihova svojstva i interakcije s drugim fazama od velikog značaja u kemiji okoliša, geokemiji, metalurgiji, nanotehnologiji i drugim područjima3,4,5. Zbog toga je površina metalnih oksida u vodenoj otopini elektrolita važan i često proučavan sustav u međupovršinskoj kemiji. Taj sustav sastoji se od dvije faze, kristala u čvrstom agregatnom stanju i otopine u tekućem agregatnom stanju. Na međupovršini između tih faza dolazi do kemijskih interakcija u obliku prelaska iona iz otopine na površinu kristala i obrnuto. Zbog tih interakcija dolazi do distribucije naboja između površine kristala i otopine te nastanka elektrostatskog potencijala koji zatim povratnom spregom utječe na te interakcije.

Ciljevi ovog rada su:

1. Koristeći postojeće kemijske i elektrostatske modele za opis međupovršinskog sloja metalnih oksida6,7,8 napraviti računalni program koji za zadane parametre sustava može izračunati svojstva u međupovršinskom sloju. Takav program se može koristiti kao pomoć pri interpretaciji eksperimentalnih podataka, ali i za predviđanje termodinamičkih parametara koji opisuju međupovršinu metalni oksid / vodena otopina elektrolita.
2. Program ispitati na eksperimentalnim podatcima dobivenim za elektrodu od monokristala hematita.
3. Napraviti računalni program kojim se mogu računati svojstva u međupovršinskom sloju kada kristal metalnog oksida sadrži dvije različite, ali međusobno povezane plohe izložene otopini elektrolita.

# Teorijska osnova

## Kristali s jednostavnom površinom

Najčešće korišteni modeli kojima se opisuju reakcije koje se događaju na međupovršini oksida metala i vodene otopine elektrolita su 1-pK, 2-pK i MUSIC (*MUlti-SIte complexation*) modeli6,7,8. Sva tri modela zasnovana su na pretpostavci da se na površini metalnih oksida nalaze skupine oblika $≡M\_{n}O$ (gdje $≡$ označava vezu s unutrašnjosti kristala, a *n* označava broj iona metala s kojima je koordiniran terminalni kisik) na kojima se mogu odvijati reakcije protonacije ili deprotonacije. U 1-pK modelu ta skupina u deprotoniranom obliku ima naboj –1/2 te se može jednom protonirati (do naboja +1/2). 2-pK model predviđa amfoternu $≡M\_{n}OH$ skupinu koja se može ili deprotonirati u $≡M\_{n}O^{-}$ ili protonirati u $≡M\_{n}OH\_{2}^{+}$. Općenitiji MUSIC model pretpostavlja da svaka veza između metala i terminalnog kisika dijelom kompenzira naboj na terminalnom kisiku, dakle da je početni naboj kisika (-2) uvećan za valenciju veze metal-kisik (*v*) pomnoženu s brojem veza (*n*). Ako je na primjer terminalni kisik vezan za dva metalna kationa vezama valencije ⅓, skupina na površini može imati oblik $≡M\_{2}O^{{5}/{3}-}$, $≡M\_{2}OH^{{2}/{3}-}$ ili $≡M\_{2}OH\_{2}^{1/3+}$. Reakcije predviđene MUSIC modelom su:

$$≡M\_{n}O^{nv-2} + H^{+} ⇌ ≡M\_{n}OH^{nv-1}$$

$$≡M\_{n}OH^{nv-1} + H^{+} ⇌ ≡M\_{n}OH\_{2}^{nv}$$

s pripadnim konstantama ravnoteže

 

 

gdje su veličine označene s $Γ(X)$ površinske koncentracije pojedinih vrsta, $a\_{H^{+}}$ je aktivitet $H^{+}$ iona u otopini. $Ψ\_{0}$ je potencijal koji se javlja na nabijenoj površini kristala, a koji utječe na aktivitete površinskih skupina. Vrijednosti tih konstanti moguće je procijeniti iz kristalografskih podataka8.

Osim reakcija protonacije i deprotonacije, na površini se mogu odvijati i reakcije asocijacije protuiona na nabijene površinske vrste. Jednadžbe i konstante tih reakcija (za primjer $nv=1$) glase:

$$≡M\_{n}O^{-} + C^{+} ⇌ ≡M\_{n}O^{-}C^{+}$$

$$≡M\_{n}OH\_{2}^{+} + A^{-} ⇌ ≡M\_{n}OH\_{2}^{+}A^{-} $$

 

 

gdje su površinske koncentracije ponovno označene s $Γ(X)$, aktiviteti aniona i kationa u otopini označeni su s $a\_{C^{+}}$ i $a\_{A^{-}}$, a s $Ψ\_{β}$ je označen potencijal na onoj udaljenosti od površine kristala na kojoj se nalaze asocirani protuioni.

Te četiri reakcije su povezane preko ukupne površinske koncentracije aktivnih mjesta ($Γ\_{uk}$) koja je za pojedinu plohu stalna i jednaka zbroju površinskih koncentracija pojedinih vrsta.

 

|  |  |
| --- | --- |
| Fig1Slika 1: Shematski prikaz generalnog modela električnog međupovršinskog sloja | Da bi se mogla kvantitativno objasniti elektrostatska svojstva koja utječu na ravnotežu tih reakcija potreban je matematički opis raspodjele naboja na međupovršini, odnosno model električnog međupovršinskog sloja. Za granicu između ionskih čvrstih tvari i otopina elektrostatska svojstva obično se objašnjavaju „općim modelom“ električnog međupovršinskog sloja (*general model of the electrical interfacial layer*, GM-EIL) (Slika 1)6.Prema tom modelu unutrašnjost čvrste tvari je nenabijena, a EIL započinje na samoj površini kristala (0-ploha). Kod metalnih oksida ta površina sastoji se od gore opisanih aktivnih skupina. Ukupni naboj površine ovisi o tome kojeg od mogućih oblika te skupine ima najviše pri danim uvjetima. Prosječna površinska gustoća naboja ($σ\_{0}$) proporcionalna je zbroju površinskih koncentracija svih vrsta na površini pomnoženih s njihovim nabojem na toj površini, a potencijal je jednak $Ψ\_{0}$.  |

 

Udaljenost na kojoj su vezani protuioni definira $β$-plohu koja je karakterizirana potencijalom $Ψ\_{β}$. Na toj plohi naboj imaju samo vrste na koje su asocirani protuioni te površinska gustoća naboja ($σ\_{β}$) iznosi:

 

Najbliža udaljenost na koju se mogu približiti ioni koji nisu izravno asocirani na površinu definira d-plohu (i $Ψ\_{d}$ potencijal). S d-plohom započinje difuzni sloj u kojem su nasumično raspoređeni protuioni koji kompenziraju naboj 0 i $β$ ploha (ukupni naboj cijelog sustava mora biti jednak nuli). Unutar tog sloja nalazi se i elektrokinetička klizna ravnina (e-ploha) potencijala $ζ$ koja odvaja međupovršinski sloj otopine od pokretnog dijela otopine.

 

Uz sliku međupovršinskog sloja koju daje GM-EIL pomoću Gaussova zakona moguće je dobiti jednadžbe koje povezuju potencijale i površinske gustoće naboja na opisanim plohama9. Pošto je pretpostavka da između 0 i $β$ te $β$ i d ploha nema naboja, odnosno da je sav naboj smješten na samim plohama, ti parovi ploha ponašaju se kao kondenzatori te se mogu definirati kapaciteti tako da vrijedi:

 

 

U difuznom sloju raspodjela naboja dana je Boltzmann-ovom distribucijom te se također koristeći Gaussov zakon može izvesti ovisnost potencijala na d-plohi (unutarnjem rubu tog sloja) o ukupnom naboju unutar tog sloja:

 

Kada se na površini metalnog oksida nalazi samo jedna vrsta aktivnih skupina, jednadžbama do potpuno je definiran model međupovršine metalnog oksida i otopine.

## Kristali s više od jedne aktivne skupine na površini

Stvarne površine kristala mogu biti sastavljene od *m* različitih skupina oblika $≡M\_{n\_{i}}O^{n\_{i}v-2}$ s različitim koordinacijskim brojevima8 ($n\_{1}$, $n\_{2}$, ..., $n\_{m}$). Na svakoj od tih skupina odvijati će se iste reakcije (protonacija, deprotonacija, asocijacija protuiona), ali zbog različitog naboja, koji je određen koordinacijom površinskih skupina, reakcije se neće odvijati u istoj mjeri. U tom slučaju svaka skupina ima različite konstante ravnoteže do i različitu ukupnu površinsku koncentraciju . Površinske gustoće naboja na plohama s više aktivnih skupina mogu se izračunati zbrajanjem doprinosa svake skupine:

 

 

 

Izrazi za potencijale - ostaju nepromijenjeni. Dakle, općeniti model međupovršine metalnog oksida i otopine elektrolita sastoji se od $5m$ jednadžbi oblika - i 6 jednadžbi oblika -.

## Međupovršine s različitim kristalnim plohama

Iako je površina kristala sastavljena od diskretnih površinskih skupina od kojih u svakom trenutku dio može biti pozitivno, a dio negativno nabijen, za potrebe matematičkog modela uzima se da je naboj svih površinskih skupina jednoliko raspoređen po cijeloj površini. Zbog jako malih dimenzija atoma ta aproksimacija daje vrlo dobre rezultate kada su površinske koncentracije pojedinih skupina jednoliko raspoređene na cijelom kristalu.

Kada se neki kristal sastoji od dvije ili više različitih kristalografskih ploha, mikroskopski sastav tih ploha može biti potpuno različit10,11. Na primjer, neki kristal može imati dio ploha sastavljenih samo od skupina oblika $≡M\_{2}O$ i dio ploha samo sa skupinama oblika $≡M\_{3}O$. Kada se takav kristal uroni u vodu tako da je vodi izložena samo prva vrsta ploha, moći će se izmjeriti jedna vrijednost površinskog potencijala. Ako se vodi izloži druga vrsta površina, vrijednost potencijala biti će različita, a ako se vodi izlože obe vrste površina, biti će izmjerena treća vrijednost površinskog potencijala (Slika 2). Zbog toga što su površinske skupine različito raspoređene na tim plohama, vrijednost njihovog zajedničkog površinskog potencijala nije moguće predvidjeti GM-EIL modelom. S druge strane, pojedine plohe su međusobno povezane preko unutrašnjosti kristala te ih nije moguće promatrati kao da su međusobno neovisne.

Iako zajednički potencijal dviju ili više ploha nije moguće predvidjeti postojećim modelima, može se pretpostaviti da će taj potencijal imati vrijednost između vrijednosti potencijala koje bi imale izolirane plohe:

 

gdje je *f* parametar vrijednosti između 0 i 1 koji govori o utjecaju pojedine plohe na ukupni potencijal. To je empirijski parametar koji ovisi o broju te termodinamičkoj i kinetičkoj stabilnosti skupina na pojedinoj plohi.

Pošto dvije spojene plohe imaju različit površinski potencijal od izoliranih ploha, one očito utječu jedna na drugu. Taj međusobni utjecaj može se opisati promjenom vrijednosti termodinamičkih konstanti ravnoteža $K\_{1}$ i $K\_{2}$ na obe plohe pod utjecajem zajedničkog potencijala. Promijenjene konstante daju podatke o međusobnoj interakciji ploha i moguće ih je izračunati ako je poznat zajednički potencijal.



Slika 2: Shematski prikaz monokristalnih elektroda za mjerenje površinskog potencijala u kojima su a) dvije plohe izložene otopini elektrolita, b) i c) jedna ploha izložena otopini elektrolita.

# Materijali i metode

## Algoritam za računanje međupovršinskih svojstava MUSIC i GM-EIL modelima

Glavni cilj ovog rada bio je napraviti program koji će numerički izračunati svojstva međupovršinskog sloja za neki sustav. U ovom dijelu dan je opis algoritma koji koristi taj program, a cjelokupni kôd tog programa dan je u prilogu na kraju teksta. U teorijskom dijelu rada matematički je opisan kemijski (MUSIC) i elektrostatski (GM-EIL) model međupovršinskog sloja metalnog oksida u otopini te su pokazane jednadžbe od kojih je taj model sastavljen. Parametre koji se javljaju u tim jednadžbama mogu se podijeliti na dvije skupine:

1. Parametri koji definiraju sustav i uvjete pri kojima se nalazi sustav:
* broj različitih površinskih skupina ($m$)
* naboj pojedine skupine ($nv$)
* konstante reakcija za pojedine skupine ($K\_{1,i}$, $K\_{2,i}$, $K\_{A,i}$ i $K\_{C,i}$)
* ukupna površinska koncentracija pojedinih skupina ($Γ\_{uk,i}$)
* kapaciteti ($C\_{1}$ i $C\_{2}$)
* relativna permitivnost otapala ($ε\_{r}$)
* temperatura ($T$)
* aktiviteti iona ($a\_{A^{-}}$, $a\_{C^{+}}$, $a\_{H^{+}}$)
* ionska jakost u otopini ($I\_{c}$)
1. Parametri koji opisuju međupovršinski sloj:
* površinske koncentracije pojedinih vrsta ($Γ\_{i}(X)$)
* površinske gustoće naboja na plohama međupovršinskog sloja ($σ\_{0}$, $σ\_{β}$, $σ\_{d}$)
* potencijali na plohama međupovršinskog sloja ($Ψ\_{0}$, $Ψ\_{β}$, $Ψ\_{d}$)

Izrađeni program koristi parametre iz prve skupine kao ulazne podatke i daje parametre iz druge skupine kao izlazne podatke. To znači da je potrebno riješiti nelinearni sustav s $5m+6$ jednadžbi (opisanih u teorijskom dijelu) i $5m+6$ nepoznanica ($5m$ površinskih koncentracija, 3 površinske gustoće naboja i 3 potencijala).

Iako nije moguće doći do analitičkog rješenja tog sustava jednadžbi, moguće ga je znatno pojednostavniti čime se višestruko smanjuje vrijeme potrebno za izvođenje programa. Površinske koncentracije svih vrsta za pojedinu skupinu mogu se iz jednadžbi - izraziti kao funkcije ulaznih podataka, potencijala $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$ i površinske koncentracije amfoternog oblika te skupine ($Γ\_{i}(M\_{n\_{i}}OH^{nv-1})$).

Uvrštavanjem tih izraza u jednadžbu za svaku površinsku skupinu može se dobiti:

 

Ta jednadžba daje izraz za svaki $Γ\_{i}(M\_{n\_{i}}OH^{nv-1})$ kao funkciju samo ulaznih parametara i potencijala $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$. Nadalje, uvrštavanjem jednadžbi do te jednadžbe u jednadžbe i ostaje sustav od dvije jednadžbe iz kojih su eliminirane sve osim dvije nepoznanice ($Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$). Taj sustav nije moguće dalje analitički pojednostavniti.

Program za numeričke simulacije MUSIC i GM-EIL modela napisan je prilagodbom postojećeg programa za simulaciju površine metalnih oksida 2-pK modelom za slučaj kada se površina sastoji samo od jedne aktivne skupine. Korišten je Microsoft Visual Basic programski jezik te je program namijenjen za korištenje zajedno s programom Microsoft Office Excel. Tablica za unos parametara i prikaz izračunatih vrijednosti jednostavna je za korištenje i prikazana je na slici 3. Osim već nabrojenih ulaznih parametara za rad programa potrebno je zadati raspone unutar kojih se traže potencijali $Ψ\_{0}(min)$-$ Ψ\_{0}(max)$ i $Ψ\_{β}(min)$-$ Ψ\_{β}(max)$ te broj koraka ($k$) unutar oba raspona. Program uzima jedan po jedan par vrijednosti $Ψ\_{0,test}$ i $Ψ\_{β, test}$ unutar zadanih raspona (ukupno $k^{2}$ parova) i uvrštava ih u jednadžbu za svaku površinsku skupinu te računa površinske koncentracije svih vrsta na površini. Iz tih površinskih koncentracija prvo računa gustoće naboja i , zatim $Ψ\_{d}$ te $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$ i . Izlazne vrijednosti programa su par $Ψ\_{0,test}$ i $Ψ\_{β, test}$ iz kojeg se računom dobiju $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$ koji najbliže odgovaraju početnoj pretpostavci te površinske koncentracije i gustoće naboja koje pripadaju tom paru.

Opisanom metodom uvijek je moguće doći do rješenja sustava ako je ono unutar zadanog raspona $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$, a sužavanjem početnog raspona ili povećanjem broja koraka povećava se preciznost dobivenog rješenja. Potencijali $Ψ\_{0}$ i $Ψ\_{β}$ su pogodni parametri jer je iz Nernstove jednadžbe lako predvidjeti raspon unutar kojega će se nalaziti ti potencijali. Ako se ipak zada raspon unutar kojeg se ne nalaze pravi potencijali, izlazni podatak je ona rubna vrijednost (ili $Ψ\_{0}(min)$ ili $Ψ\_{0}(max)$) koja je bliža stvarnom potencijalu te je potrebno proširiti zadani raspon.



Slika 3: Excel tablica za unos parametara i prikaz izračunatih vrijednosti za program opisan u dijelu 3.1.

## Eksperimentalni dio

Materijali: Otopina 1: NaOH $c≈0,1 mol dm^{-3}$

 Otopina 2: HCl $c≈0,1 mol dm^{-3}$

 Otopina 3: HCl $c≈10^{-3}mol dm^{-3}$

 NaCl $c≈10^{-3}mol dm^{-3}$

 Hematit: α-Fe2O3, monokristal, 001 ploha

Površinski potencijal mjeren je pomoću monokristalne elektrode12,13. Korištena je aparatura kao na slici 4. Elektroda od monokristala hematita je uronjena u 30 mL otopine 3 zajedno s referentnom elektrodom i staklenom elektrodom kojom je mjeren pH otopine. Sustav je održavan pri stalnoj temperaturi ($T=298 K$) i stavljen u Faradayev kavez kako bi se osiguralo da moguća vanjska električna polja ne utječu na sustav. Za izbjegavanje utjecaja CO2 na titraciju eksperimenti su provedeni u atmosferi argona. Tom sustavu dodavana je otopina 1 instrumentom Metrohm 665 Dosimat u malim obrocima do $pH≈11$, a zatim otopina 2 do $pH≈3$. Dodatci otopina bili su automatski kontrolirani pomoću programa Lalim Parallel Port Control, a potencijali na elektrodama su prikupljani svake 4 sekunde programom RS232 Data Logger. Vrijeme između dodataka bilo je 30 minuta što je bilo dovoljno da se dobije konstantno očitanje elektromotivnosti.

Izmjereni elektrodni potencijali na staklenoj elektrodi preračunati su u pH kalibracijom s 2 pufera (pH 3 i 7), a elektrodni potencijali na monokristalnoj elektrodi ($E\_{SCrE}$) preračunati su u $Ψ\_{0}$ preko

 

gdje je $E(pH\_{pzp})$ potencijal elektrode u točki nultog potencijala površine. Ta točka se iz eksperimentalnih podataka određuje metodom opisanom u literaturi14 tako da se pronađe točka s obzirom na koju krivulja potencijala ima simetričan oblik. Eksperiment je ponovljen dvaput i dobiveno je dobro slaganja između dvije titracije.



Slika 4: Shema korištenog uređaja za mjerenje potencijala na površini kristala

## Algoritam za računanje međupovršinskih svojstava na kristalu s dvije različite kristalne plohe

Programom opisanim u dijelu 3.1. moguće je odrediti međupovršinska svojstva na kristalima s jednom kristalnom plohom izloženom vodenoj otopini. Kada je više različitih ploha izloženo vodenoj otopini nije moguće izravno primijeniti jednadžbe izvedene u sklopu GM-EIL-a, niti je moguće iz postojećih teorija procijeniti vrijednost parametra *f* iz jednadžbe .

Da bi se zaobišao taj problem, napravljen je program koji kao ulazni podatak osim parametara navedenih u dijelu 3.1. treba imati i jednu eksperimentalnu vrijednost: zajednički površinski potencijal ($Ψ\_{0}$). Uz tu vrijednost, kristal se može promatrati kao skup zasebnih ploha na koje djeluje isti potencijal.

Taj potencijal utječe na ravnotežu reakcija protonacije i deprotonacije tako da se mijenjaju njihove konstante ravnoteža $K\_{1}$ i $K\_{2}$. Pretpostavljeno je da će potencijal imati suprotno djelovanje na protonirani i deprotonirani oblik površinske skupine, odnosno da će se konstante promijeniti na način da njihov omjer ostane jednak:

 

Za izračunavanje međupovršinskih svojstava kristala metalnog oksida s dvije kristalne plohe čije su površinske skupine opisane 2-pK modelom potrebno je za svaku plohu riješiti sustav od 12 jednadžbi (jednadžbe - i ) s 12 nepoznanica (5 površinskih koncentracija, 3 površinske gustoće naboja, 2 potencijala i 2 promijenjene konstante ravnoteže). Kao i u prethodnom slučaju, sustav jednadžbi nema analitičko rješenje, ali moguće ga je pojednostavniti. Analogno jednadžbi , može se izvesti izraz za $Γ(MOH)$ koji je, nakon uvrštavanja jednadžbe za eliminaciju konstante $K\_{2}^{'}$, funkcija samo ulaznih podataka i dvije nepoznanice (u ovom slučaju $Ψ\_{0}$ je ulazni podatak, a nepoznanice su $K\_{1}^{'}$ i $Ψ\_{β}$). Za razliku od slučaja kada su nepoznata oba potencijala, ovaj izraz je moguće dodatno pojednostavniti uvrštavanjem u jednadžbu te se dobiva kvadratna jednadžba po nepoznanici $K\_{1}^{'}$:

 

gdje su parametri *A*, *B* i *C* funkcije ulaznih podataka i nepoznanice $Ψ\_{β}$

 

 

 

Uvrštavanjem izraza za $K\_{1}^{'}$, dobivenog rješavanjem jednadžbe , u jednadžbu ostaje samo jedna nepoznanica: $Ψ\_{β}$. Napisani program tu jednadžbu rješava metodom raspolavljanja15 te pomoću izračunate vrijednost $Ψ\_{β}$ računa ostala svojstva u međupovršinskom sloju. Excel tablica za unos parametara i prikaz izračunatih vrijednosti za razvijeni program dana je na slici 5.



Slika 5: Excel tablica za unos parametara i prikaz izračunatih vrijednosti za program opisan u dijelu 3.3

# Rezultati i diskusija

## Numeričke simulacije

Kôd programa opisanog u dijelu 3.1. dan je u prvom dijelu priloga na kraju rada. Program je ispitan usporedbom eksperimentalnih vrijednosti $Ψ\_{0}$ za hematit (α-Fe2O3) s teorijskim vrijednostima dobivenim korištenjem programa. Valencija veze u tom spoju je ½. Iz literature8,16 je poznato da se na površini tog spoja mogu pronaći aktivne skupine s jednostruko $(≡FeOH^{1/2-})$, dvostruko ($≡Fe\_{2}O^{-}$) ili trostruko ($≡Fe\_{3}O^{1/2-}$) koordiniranim atomima kisika. Reakcije koje se odvijaju dane su u tablici 1.

Tablica 1: Moguće reakcije protonacije i deprotonacije na površini hematita

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Koordinacijski broj (*n*) | Reakcija | Konstanta ravnoteže |
| 1 | $$≡FeOH^{1/2-} + H^{+} ⇌ ≡FeOH\_{2}^{1/2+}$$ | $$K\_{1,2}=5×10^{10}$$ |
| 2 | $$≡Fe\_{2}O^{-} + H^{+} ⇌ ≡Fe\_{2}OH$$ | $$K\_{2,1}=5×10^{13}$$ |
| $$≡Fe\_{2}OH + H^{+} ⇌ ≡Fe\_{2}OH\_{2}^{+}$$ | $$K\_{2,2}=0,79$$ |
| 3 | $$≡Fe\_{3}O^{1/2-} + H^{+} ⇌ ≡Fe\_{3}OH^{1/2+}$$ | $$K\_{3,1}=2×10^{4}$$ |

Navedene konstante ravnoteže procijenjene su na temelju elektronske konfiguracije metala i geometrije skupina metodom opisanom u literaturi8. Prema MUSIC modelu opisanom u dijelu 2.1. mogle bi postojati i vrste $≡FeO^{3/2-}$ i $≡Fe\_{3}OH\_{2}^{3/2+}$, ali općenito je pronađeno da na površinama metalnih oksida u vodenim otopinama vrste s nabojem većim od 1 (ili manjim od -1) praktički ne postoje u cijelom pH rasponu u kojem se obično provode eksperimentalna mjerenja. Zbog toga se tijekom računa slobodno mogu zanemariti sve reakcije u kojima sudjeluju te vrste.

Podatci za ukupni broj aktivnih skupina variraju8,16,17 između 5,5 i 10 skupina po nm2 odnosno $Γ\_{uk}=\left(1,3\pm 0,4\right)×10^{-5} mol m^{-2}$. Za kapacitete se uzimaju vrijednosti iz literature8 $C\_{1}=1,7 F m^{-2}$ i $C\_{2}=0,2 F m^{-2}$. Uvrštene su vrijednosti za temperaturu i ionsku jakost koje su korištene i prilikom izvedbe eksperimenta ($T=298 K$ i $I\_{c}=0,001 mol dm^{-3}$). Pretpostavljeno je da ne dolazi do značajne apsorpcije protuiona na nijednu od aktivnih skupina. Korišteni ulazni podatci prikupljeni su u tablici 2.

Tablica 2: Vrijednosti parametara korištenih tijekom ispitivanja programa

|  |  |
| --- | --- |
| Parametar | Vrijednost |
| $$T / K$$ | 298 |
| $$I\_{c} / mol dm^{-3}$$ | 0,001 |
| $$Γ\_{uk} / mol m^{-2}$$ | $$1,3×10^{-5}$$ |
| $$C\_{1} / F m^{-2}$$ | 1,5 |
| $$C\_{2} / F m^{-2}$$ | 0,2 |

Račun je proveden za razne udjele pojedinih skupina $(≡FeOH^{1/2-}$, $≡Fe\_{2}O^{-}$ i $≡Fe\_{3}O^{1/2-}$). Na slici 6 su prikazani rezultati za svaku skupinu zasebno te za slučaj u kojem svaka skupina ima jednak udio u ukupnom broju površinskih skupina. Iz rezultata se može vidjeti da tri skupine na površini hematita imaju znatno različito ponašanje. Na kristalu s izloženim jednostruko koordiniranim skupinama u kiselim i blago lužnatim otopinama površinski potencijal je pozitivan i skupine su većinom protonirane, a tek u jako lužnatim otopinama dolazi do znatne deprotonacije. Do suprotne situacije dolazi na kristalu s izloženim trostruko koordiniranim skupinama gdje su već u blago kiselom području skupine pretežno deprotonirane. S druge strane, dvostruko koordinirana skupina je u vrlo širokom pH području gotovo isključivo u neutralnom obliku $≡Fe\_{2}OH$ te je potencijal na površini otprilike jednak nuli. Tek u jakim kiselinama ili lužinama dolazi do nabijanja te skupine protonacijom ili deprotonacijom i nastanka naboja na površini.

Slika 6: Izračunate vrijednosti *Ψ*0 za aktivne skupine iz tablice 1 i parametre iz tablice 2. Crvena linija: samo jednostruko koordinirana skupina, crna linija: samo dvostruko koordinirana skupina, zelena linija: samo trostruko koordinirana skupina, plava linija: jednak broj svih triju skupina.

Prema kristalografskim podatcima aktivne skupine na 001 plohi hematita su isključivo dvostruko koordinirane17. Dakle, očekuje se da će rezultat eksperimenta dati krivulju ovisnosti $Ψ\_{0}$ o pH koja se poklapa s crnom krivuljom na slici 6.

Osim izračunatih električnih svojstava za različite udjele pojedinih aktivnih skupina na površini nekog oksida, korisna je i mogućnost promatranja utjecaja ionske jakosti, konstanti asocijacije protuiona ili temperature na pojedina međupovršinska svojstva. Na slici 7 je dan primjer računa ovisnosti površinske gustoće naboja u difuznom sloju o ionskoj jakosti za plohu hematita s jednakim udjelom svih triju skupina iz tablice 1. Kao što je očekivano, povećanjem ionske jakosti povećava se površinska gustoća naboja u difuznom sloju.

Slika 7: Izračunate vrijednosti površinske gustoće naboja u d sloju (σd) za plohu hematita s tri vrste aktivnih skupina jednakog udjela za različite vrijednosti ionske jakosti uz parametre iz tablice 2.

## Eksperimentalno određivanje površinskog potencijala hematita

Eksperimentalno određeni površinski potencijali hematita mjereni pomoću elektrode od monokristala hematita prikazani su na slici 8. Mjerenja su ponovljena dvaput i oba puta uočena je vrlo značajna histereza. Očekivano bi bilo da će površinski potencijal pri nekom pH biti jednak neovisno o smjeru titracije, ali eksperimentalno je dobivena različita ovisnost potencijala o pH za titraciju otopine iz kisele u lužnatu i obrnuto. Dakle, potencijal na elektrodi naizgled ne ovisi samo o trenutnoj vrijednosti pH otopine, nego i o prijašnjim vrijednostima. Takva histereza sustava već je uočena u sličnim pokusima7,12. Razlog tome je kinetičke prirode i nije ga moguće objasniti pomoću gore opisanih modela koji vrijede samo za sustav koji se nalazi u ravnoteži (ne daju informaciju o vremenu potrebnom da sustav dođe u ravnotežu).

U vremenu između dodataka NaOH mjereni elektrodni potencijal bio je stabilniji nego između dodataka HCl. Zbog toga je zaključeno da je sustav postizao ravnotežu tijekom titracije lužinom, a da tijekom titracije kiselinom nije bio u ravnoteži. Za pretvaranje elektrodnog potencijala u površinski potencijal korištena je jednadžba . Pronađen je pH oko kojeg krivulja elektrodnog potencijala (tijekom titracije s NaOH) ima simetričan oblik ($pH\_{pzp}≈7$) te su sve mjerene vrijednosti umanjene za iznos potencijala u toj točci $E(pH\_{pzp})$.

Slika 8: Površinski potencijali na elektrodi od monokristala hematita tijekom dvije titracije otopinama NaOH (kvadrati) i HCl (trokuti) koncentracije 0,1 mol dm-3 pri 298K i *I*c = 10-3 mol dm-3

## Usporedba eksperimentalnih i teorijskih rezultata

Vrijednosti mjerenog površinskog potencijala tijekom titracije s NaOH uspoređene su s izračunatom krivuljom potencijala za 001 plohu (Slika 9).

Slika 9: Površinski potencijali na elektrodi od monokristala hematita tijekom titracije otopinom NaOH (*c* = 0,1 mol dm-3) pri 298K i *I*c = 10-3mol dm-3 (plavi i crveni kvadrati) i potencijal za isti sustav (crna linija) izračunat za aktivnu skupinu s *n* = 2 iz tablice 1 i vrijednostima parametara iz tablice 2

Preklapanje eksperimenta i teorije je unutar eksperimentalne pogreške. Time je potvrđena valjanost teorije i točnost numeričkih simulacija. Pritom je bitno naglasiti da su konstante ravnoteže korištene u računu dobivene isključivo iz podataka o kristalnoj strukturi spoja i valenciji. Kristalne strukture velikog broja metalnih oksida dostupne su u literaturi te se iz ovog primjera vidi da je dovoljno dobre vrijednosti za konstante ravnoteže površinskih reakcija moguće procijeniti teorijski.

Model površinskih reakcija može se testirati upotrebom izrađenog programa i usporedbom izračunatih i eksperimentalno određenih vrijednosti. Eksperimentalno se mogu odrediti površinske gustoće naboja i koncentracije te površinski potencijal, ali ne u jednom eksperimentu. Mjerenjem površinskog potencijala i korištenjem programa mogu se s određenom sigurnošću pretpostaviti vrijednosti ostalih površinskih svojstava. Tako se na primjer može objasniti koje površinske vrste uzrokuju eksperimentalni potencijal (Slika 10) ili se može predvidjeti što će se dogoditi s površinskim svojstvima ako se promijeni koncentracija iona u otopini.

Slika 10: Izračunate površinske koncentracije pojedinih površinskih vrsta (zelena linija: *Γ*(Fe2O-), plava linija: *Γ*(Fe2OH), crvena linija: *Γ*(Fe2OH2+)) za aktivnu skupinu s *n* = 2 iz tablice 1 i parametre iz tablice 2 (korištena je logaritamska skala, pomak za jedinicu na ordinati označava deseterostruku promjenu površinske koncentracije)

## Program za računanje međupovršinskih svojstava na kristalu s dvije različite kristalne plohe

Kôd programa opisanog u dijelu 3.3. dan je u drugom dijelu priloga na kraju rada. Za ispitivanje rada programa korišten je hipotetski sustav kristala s dvije različite plohe s površinskim skupinama opisanim 2-pK modelom. Parametri korištenog sustava dani su u tablici 3.

Tablica 3: Hipotetski sustav kristala metalnog oksida s dvije plohe izložene otopini korišten za ispitivanje rada programa

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Ploha A | Ploha B |
| $$pK\_{1}$$ | 11 | 10 |
| $$pK\_{2}$$ | 1 | 8 |
| $$pK\_{C}$$ | -10 | -10 |
| $$pK\_{A}$$ | -10 | -10 |
| $$Γ\_{uk} / mol m^{-2}$$ | $$1,5×10^{-5}$$ | $$1,5×10^{-5}$$ |
| $$C\_{1} / F m^{-2}$$ | 1,5 | 1,5 |
| $$C\_{2} / F m^{-2}$$ | 0,2 | 0,2 |

Pomoću programa iz dijela 3.1. izračunati su potencijali koje bi imala svaka ploha da su međusobno neovisne te su izračunati zajednički potencijali za nekoliko različitih iznosa za parametar *f* iz jednadžbe (Slika 11).

**Ploha A**

Slika 11: Površinski potencijal za sustav u tablici 3 za izoliranu plohu A (plava linija) i plohu B (crvena linija) te zajednički potencijali za: *f* = 0,25 (narančasta linija), *f* = 0,5 (ljubičasta linija) i *f* = 0,75 (zelena linija) uz *Ic* = 10-4 mol dm-3 i *T* = 298 K

Da bi se ispitale promjene međupovršinskih svojstava u kristalu s dvije povezane plohe u odnosu na izolirane plohe, u program su uvršteni zajednički potencijali koji odgovaraju vrijednostima potencijala sa slike 11 za *f* = 0,5. Promatrane su vrijednosti površinskih koncentracija nabijenih vrsta na B plohi kada je izolirana i za istu B plohu pod utjecajem zajedničkog potencijala (Slika 9). Može se uočiti da porast površinske koncentracije negativnog oblika skupine i pad površinske koncentracije pozitivnog oblika. To je u skladu s činjenicom da je zajednički potencijal niži od samostalnog potencijala za B plohu u cijelom pH području. Također, može se uočiti i da su promjene površinskih koncentracija znatno veće u kiselom području nego u lužnatom što je također očekivano zbog toga što je u kiselom području razlika između potencijala plohe A i plohe B znatno veća. Na temelju tih opažanja može se kvalitativno zaključiti da program daje rješenja koja su u skladu s očekivanim vrijednostima, ali tek kada se rezultati usporede s eksperimentalnim vrijednostima se to može sa sigurnošću potvrditi. (Izrada elektroda za mjerenje zajedničkih potencijala je u tijeku i mjerenja se planiraju izvršiti narednih mjeseci)

Slika 12: Površinske koncentracije pozitivnih (*Γ*(MOH2+)) i negativnih (*Γ*(MO-)) skupina uz *I*c = 10-4 mol dm-3 i *T* = 298 K na a) izoliranoj B plohi i b) B plohi spojenoj s A plohom uz *f* = 0,5

# Zaključak

U svrhu opisa stanja na međupovršini metalni oksid/vodena otopina elektrolita predložen je model električnog međupovršinskog sloja (GM-EIL) i model površinskih reakcija koji uključuje mogućnost postojanja više različitih površinskih skupina (MUSIC model). Svojstva svake površinske skupine ovise o koordinaciji iona na površini kristala i mogu se teorijski predvidjeti.

Razvijen je program koji koristeći te modele računa površinska svojstva metalnih oksida u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita (površinske gustoće naboja, površinske potencijale i površinske koncentracije pojedinih vrsta) i time u potpunosti opisuje taj sustav.

Valjanost predloženog modela i izrađenog programa ispitani su na realnom sustavu. Izmjeren je površinski potencijal 001 plohe hematita u vodenoj otopini NaCl pomoću monokristalne elektrode. Usporedbom eksperimentalnih vrijednosti površinskog potencijala 001 plohe hematita i vrijednosti izračunatih pomoću razvijenog programa (uz upotrebu termodinamičkih konstanti ravnoteže iz literature) dobiveno je vrlo dobro slaganje.

Također je postavljen model i razvijen i program za računanje površinskih svojstava kristala metalnih oksida s dvije različite kristalografske plohe izložene vodenoj otopini elektrolita. Rad tog programa ispitan je na hipotetskom sustavu kristala s dvije plohe opisane 2-pK modelom površinskih reakcija. U planu su i mjerenja površinskog potencijala dvije monokristalne elektrode direktno spojene vodičem koja bi potvrdila valjanost postavljenog modela i izrađenog programa.

# Popis literature

1. J. Gudde, U. Hofer, *Progress in Surface Science*, **80** (2005) 49-91
2. I. Lee, E. Chung, H. Kweon, S. Yiacoumi, C. Tsouris, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **92** (2012) 271-276
3. G.E. Brown Jr., G. Calas, *C.R. Geoscience*, **343** (2011) 90-112.
4. G.E. Brown Jr., V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Gratzel, G.Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney, J.M. Zachara, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 77-174
5. M. Szekeres, E. Tombacz, *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects*, **414** (2012) 302-313
6. N. Kallay, S. Žalac, *J. Colloid Interface Sci.*, **230** (2000) 1-11
7. N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, J. Lutzenkirchen, E. Chibowski, *Croat. Chem. Acta*, **83** (2010) 357-370
8. T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, G.H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.*, **133** (1989) 91-117
9. H. Oshimina, u: J. Lutzenkirchen (Ed.), *Surface Complexation Modelling*, Elsevier, London, (2006) 67-87
10. F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **67** (2003) 967-983
11. M. Schudel, S.H. Behrens, H. Holthoff, R. Kretzschmar, M. Borkovec, *J. Colloid Interface Sci.*, **196** (1997) 241-253
12. T. Preočanin, A. Čop, N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci,* **299** (2006) 772-776
13. N. Kallay, T. Preočanin, *J. Colloid Interface Sci*, **318** (2008) 290-295
14. T. Preočanin, N. Kallay, *Adsorption*, **19** (2013) 259-267
15. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, 3rd Ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, (2007) 445-447
16. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, 2nd Ed. ,* John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2003) 59-111, 221-253
17. J.F. Boily, S. Chatman, K.M. Rosso, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **75** (2011) 4113-4124

# Sažetak

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

**Modeliranje površine metalnih oksida u otopinama elektrolita**

**Marin Sapunar**

Razvijen je program koji omogućava računanje svojstava u međupovršinskom sloju između kristala metalnih oksida i otopina elektrolita. Program koristi „multi-site complexation“ (MUSIC) model površinskih reakcija i „opći model“ električnog međupovršinskog sloja (GM-EIL). Kako bi se ispitala mogućnost korištenja modela za opis realnih sustava, provedena su mjerenja površinskog potencijala na elektrodi od monokristala hematita (α-Fe2O3) u vodenoj otopini natrijeva klorida. Pomoću razvijenog programa izračunate su teorijske vrijednosti površinskog potencijala te je dobiveno vrlo dobro preklapanje između teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti.

Napravljen je i program koji omogućava računanje površinskih svojstava kristala metalnog oksida s dvije različite kristalografske plohe izložene otopini elektrolita. Valjanost programa je ispitana računanjem površinskih svojstava za hipotetski sustav metalnog oksida s dvije plohe opisane 2-pK modelom površinskih reakcija.

**Ključne riječi:** površinske reakcije, međupovršinski sloj, metalni oksidi, monokristalna elektroda, površinski potencijali

# Abstract

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Chemistry

**Modeling the metal oxide/electrolyte solution interface**

**Marin Sapunar**

A computer program for determination of properties inside the metal oxide / electrolyte solution interfacial layer was developed. The program assumes the “multi-site complexation” (MUSIC) model of surface reactions and the “general model” of the electrical interfacial layer (GM-EIL). To confirm the capability of those models to describe real systems, measurements of the surface potential were conducted on a hematite (α-Fe2O3) single-crystal electrode in a sodium chloride aqueous solution. The developed program was used to calculate theoretical values of the surface potential and a very good agreement between the theoretical and the experimental values was obtained.

A program which allows calculating the surface properties of a metal oxide crystal with two different crystal planes exposed to an electrolyte solution was also developed. The program was successfully tested by calculating the surface properties of a hypothetical system of a metal oxide with two planes described by the 2-pK model of surface reactions.

**Keywords:** surface reactions, interfacial layer, metal oxides, single-crystal electrode, surface potentials

# Prilog

1. Program za računanje međupovršinskih svojstava modelima MUSIC i GM-EIL

Sub MUSIC()

**'Konstante**

 Const R As Single = 8.314472

 Const F As Double = 96485.3365

 Const Epsilon0 As Double = 8.8541878 \* 10 ^ (-12)

**'Input**

 Epsilonr = Cells(3, 4).Value

 T = Cells(4, 4).Value

 i = Cells(5, 4).Value

 pH = Cells(6, 4).Value

 C1 = Cells(7, 4).Value

 C2 = Cells(8, 4).Value

 Dim nmjesta As Integer

 nmjesta = Cells(10, 6).Value

**'Varijable za račun**

 Pot0max = Cells(3, 8).Value / 1000

 Pot0min = Cells(4, 8).Value / 1000

 Potbmax = Cells(5, 8).Value / 1000

 Potbmin = Cells(6, 8).Value / 1000

 broj = Cells(7, 8).Value

 tf = Cells(8, 8).Value

 Grj = -1

**'Mjesta**

 Dim k(10, 4) As Single **'k(i,j), i=broj mjesta, j=broj konstante**

 Dim gamma(10) As Single

 Dim naboj(10) As Single

 Dim PCneu(10) As Double, PCneg(10) As Double, PCpos(10) As Double, PCani(10) As Double, PCcat(10) As Double

 Dim PCneurj(10) As Double, PCnegrj(10) As Double, PCposrj(10) As Double, PCanirj(10) As Double, PCcatrj(10) As Double

  **For** Index1 = 1 To nmjesta

 **For** Index2 = 1 To 4

 k(Index1, Index2) = Cells(11 + Index1, 2 + Index2).Value

 **Next**

 gamma(Index1) = Cells(11 + Index1, 7).Value

 naboj(Index1) = Cells(11 + Index1, 8).Value

 **Next**

 **'koeficijent aktiviteta**

 Y = 10 ^ (-1824900 \* Sqr(i) / ((1 + 1.5 \* Sqr(i)) \* ((Epsilonr \* T) ^ (1.5))))

 cH = 10 ^ (-pH)

 **For** n = 0 To broj **'Petlja** **po** **probnim** **0** **potencijalima**

 Range("h2").Value = (n + 1) / (broj + 1) \* 100

 Pot0temp = Pot0min + (Pot0max - Pot0min) \* n / broj

 exp0 = Exp((Pot0temp \* F) / (R \* T))

 **For** m = 0 To broj **'Petlja** **po** **probnim** **beta** **potencijalima**

 Potbtemp = Potbmin + (Potbmax - Potbmin) \* m / broj

 expb = Exp((Potbtemp \* F) / (R \* T))

 sigd = 0

 sig0 = 0

 **For** Index1 = 1 To nmjesta

 If naboj(Index1) = 1 Then

 PCneu(Index1) = gamma(Index1) / (1 + (k(Index1, 2) \* cH) / exp0 \* (1 + Y \* i \* expb \* k(Index1, 3)) + exp0 / (k(Index1, 1) \* cH) \* (1 + k(Index1, 4) \* Y \* i / expb))

 PCpos(Index1) = k(Index1, 2) \* PCneu(Index1) \* cH / exp0

 PCneg(Index1) = exp0 \* PCneu(Index1) / k(Index1, 1) / cH

 PCcat(Index1) = k(Index1, 4) \* i \* Y \* PCneg(Index1) / expb

 PCani(Index1) = k(Index1, 3) \* expb \* i \* Y \* PCpos(Index1)

 sigd = sigd + F \* (PCneg(Index1) - PCpos(Index1))

 sig0 = sig0 + F \* (PCpos(Index1) + PCani(Index1) - PCneg(Index1) - PCcat(Index1))

 Else

 PCneg(Index1) = gamma(Index1) / (1 + k(Index1, 1) \* cH \* (1 + k(Index1, 4) \* Y \* i \* expb) / exp0 + k(Index1, 3) \* Y \* i / expb)

 PCpos(Index1) = k(Index1, 1) \* cH \* PCneg(Index1) / exp0

 PCcat(Index1) = k(Index1, 4) \* Y \* i \* PCneg(Index1) / expb

 PCani(Index1) = k(Index1, 3) \* Y \* i \* PCpos(Index1) \* expb

 sigd = sigd - F \* (naboj(Index1) \* (PCpos(Index1) + PCcat(Index1)) + (naboj(Index1) - 1) \* (PCneg(Index1) + PCani(Index1)))

 sig0 = sig0 + F \* (naboj(Index1) \* (PCpos(Index1) + PCani(Index1)) + (naboj(Index1) - 1) \* (PCneg(Index1) + PCcat(Index1)))

 End If

 **Next**

 Potd = (2 \* R \* T / F) \* Arsinh(-sigd / Sqr(8 \* 1000 \* Epsilon0 \* Epsilonr \* R \* T \* i))

 Potb = Potd - sigd / C2

 Pot0 = Potb + sig0 / C1

 G1 = 1000 \* Abs(Pot0temp - Pot0)

 G2 = 1000 \* Abs(Potbtemp - Potb)

 G = G1 + tf \* G2

 If Grj = -1 Or G < Grj Then

 Grj = G

 G1rj = G1

 G2rj = G2

 Pot0rj = Pot0temp

 Potbrj = Potbtemp

 Potdrj = Potd

 **For** Index1 = 1 To nmjesta

 sig0rj = sig0

 sigdrj = sigd

 PCnegrj(Index1) = PCneg(Index1)

 PCposrj(Index1) = PCpos(Index1)

 PCanirj(Index1) = PCani(Index1)

 PCcatrj(Index1) = PCcat(Index1)

 If naboj(Index1) = 1 Then

 PCneurj(Index1) = PCneu(Index1)

 End If

 **Next**

 End If

 **Next** **m**

 **Next** **n**

 **'Output**

 **'Potencijali**

 Range("q3").Value = Pot0rj \* 1000

 Range("q4").Value = Potbrj \* 1000

 Range("q5").Value = Potdrj \* 1000

 **'Greške**

 Range("q6").Value = G1rj

 Range("q7").Value = G2rj

 Range("q8").Value = Grj

 **'Površinske** **gustoće** **naboja**

 Range("m3").Value = sig0rj

 Range("m4").Value = -sig0rj - sigdrj

 Range("m5").Value = -sigdrj

 **'Površinske** **koncentracije**

 **For** Index1 = 1 To 5

 If Index1 <= nmjesta Then

 Cells(11 + Index1, 13).Value = PCposrj(Index1)

 Cells(11 + Index1, 14).Value = PCnegrj(Index1)

 Cells(11 + Index1, 15).Value = PCcatrj(Index1)

 Cells(11 + Index1, 16).Value = PCanirj(Index1)

 If naboj(Index1) = 1 Then

 Cells(11 + Index1, 12).Value = PCneurj(Index1)

 Else

 Cells(11 + Index1, 12).Value = "/"

 End If

 Else

 Cells(11 + Index1, 12).Value = "/"

 Cells(11 + Index1, 13).Value = "/"

 Cells(11 + Index1, 14).Value = "/"

 Cells(11 + Index1, 15).Value = "/"

 Cells(11 + Index1, 16).Value = "/"

 End If

 **Next**

End Sub

Function Arsinh(X)

Arsinh = Log(X + Sqr(X \* X + 1))

End Function

1. Program za računanje međupovršinskih svojstava na kristalu s dvije različite kristalne plohe

Function fpotb(Potb, R, F, Epsilon0, Epsilonr, T, i, K1, K2, Gtot, Ka, Kc, C1, C2, Pot0, Y, cH, exp0)

expb = Exp((Potb \* F) / (R \* T))

a = (C1 \* (Pot0 - Potb) - F \* Gtot) \* cH \* K2 / K1 / exp0 \* (1 + Y \* i \* Ka \* expb)

b = C1 \* (Pot0 - Potb)

c = (C1 \* (Pot0 - Potb) + F \* Gtot) \* exp0 / cH \* (1 + Kc \* Y \* i / expb)

K1temp = (-b - Sqr(b ^ 2 - 4 \* a \* c)) / 2 / a

If K1temp < 0 Then

K1temp = (-b + Sqr(b ^ 2 - 4 \* a \* c)) / 2 / a

End If

pOH = Gtot / (1 + (exp0 \* (1 + Kc \* Y \* i / expb) / cH / K1temp + cH \* K1temp \* K2 / K1 / exp0 \* (1 + Ka \* expb \* Y \* i)))

ss = F \* pOH \* (cH \* K1temp \* K2 / K1 / exp0 - exp0 / cH / K1temp)

xtemp = ss / Sqr(8 \* 1000 \* R \* T \* Epsilon0 \* Epsilonr \* i)

fpotb = ss / (Potb - 2 \* R \* T \* Arsinh(xtemp) / F) - C2

End Function

Sub plohe1()

**'Konstante**

 R = 8.314472

 Dim F As Double

 F = 96485.3365

 Epsilon0 = 8.8541878 \* 10 ^ (-12)

**'Input**

 Epsilonr = Cells(3, 4).Value

 T = Cells(4, 4).Value

 i = Cells(5, 4).Value

 pH = Cells(6, 4).Value

**'Mjesto 1**

 K1 = Cells(8, 4).Value

 K2 = Cells(9, 4).Value

 Gtot = Cells(10, 4).Value

 Ka = Cells(11, 4).Value

 Kc = Cells(12, 4).Value

 C1 = Cells(13, 4).Value

 C2 = Cells(14, 4).Value

**'Varijable za račun**

 Potb0 = Cells(26, 4).Value / 1000

 Potb1 = Cells(27, 4).Value / 1000

 broj = Cells(28, 4).Value

 Pot0 = Cells(2, 18).Value / 1000

 n = 0

 Y = 10 ^ (-1824900 \* Sqr(i) / ((1 + 1.5 \* Sqr(i)) \* ((Epsilonr \* T) ^ (1.5))))

 cH = 10 ^ (-pH)

 exp0 = Exp((Pot0 \* F) / (R \* T))

 f0 = fpotb(Potb0, R, F, Epsilon0, Epsilonr, T, i, K1, K2, Gtot, Ka, Kc, C1, C2, Pot0, Y, cH, exp0)

 f1 = fpotb(Potb1, R, F, Epsilon0, Epsilonr, T, i, K1, K2, Gtot, Ka, Kc, C1, C2, Pot0, Y, cH, exp0)

 If f0 = 0 Then

 Potbrj = Potb0

 ElseIf f1 = 0 Then

 Potbrj = Potb1

 ElseIf f0 \* f1 < 0 Then

 **Do** Until n = broj

 Potb2 = (Potb1 + Potb0) / 2

 f2 = fpotb(Potb2, R, F, Epsilon0, Epsilonr, T, i, K1, K2, Gtot, Ka, Kc, C1, C2, Pot0, Y, cH, exp0)

 If f2 = 0 Then

 Potbrj = Potb2

 ElseIf f1 \* f2 < 0 Then

 f0 = f2

 Potb0 = Potb2

 Potbrj = Potb2

 ElseIf f0 \* f2 < 0 Then

 f1 = f2

 Potb1 = Potb2

 Potbrj = Potb2

 End If

 n = n + 1

 **Loop**

 ElseIf f0 \* f1 > 0 Then

 MsgBox "Promijeniti zadani raspon.", , "Error"

 GoTo Kraj

 End If

 **'Output**

 Range("q17").Value = Potbrj \* 1000

 expbrj = Exp((Potbrj \* F) / (R \* T))

 a = (C1 \* (Pot0 - Potbrj) - F \* Gtot) \* cH \* K2 / K1 / exp0 \* (1 + Y \* i \* Ka \* expbrj)

 b = C1 \* (Pot0 - Potbrj)

 c = (C1 \* (Pot0 - Potbrj) + F \* Gtot) \* exp0 / cH \* (1 + Kc \* Y \* i / expbrj)

 K1rj = (-b - Sqr(b ^ 2 - 4 \* a \* c)) / 2 / a

 If K1rj < 0 Then

 K1rj = (-b + Sqr(b ^ 2 - 4 \* a \* c)) / 2 / a

 End If

 K2rj = K1rj \* K2 / K1

 Range("q18").Value = K1rj

 Range("q19").Value = K2rj

  **'Površinske koncentracije**

 pOHrj = Gtot / (1 + (exp0 \* (1 + Kc \* Y \* i / expbrj) / cH / K1rj + cH \* K1rj \* K2 / K1 / exp0 \* (1 + Ka \* expbrj \* Y \* i)))

 pOH2 = K2rj \* pOHrj \* cH / exp0

 pO = exp0 \* pOHrj / (K1rj \* cH)

 pOC = Kc \* i \* Y \* pO / expbrj

 pOH2A = Ka \* expbrj \* i \* Y \* pOH2

 Range("q6").Value = pOHrj

 Range("q7").Value = pOH2

 Range("q8").Value = pO

 Range("q9").Value = pOC

 Range("q10").Value = pOH2A

 **'Površinske gustoće naboja**

 Range("q12").Value = F \* (pOH2 + pOH2A - pO - pOC)

 Range("q13").Value = F \* (pOC - pOH2A)

 Range("q14").Value = F \* (pOH2 - pO)

 **'d-potencijal**

 Potdrj = 2 \* R \* T \* Arsinh(F \* (pOH2 - pO) / Sqr(8 \* 1000 \* R \* T \* Epsilon0 \* Epsilonr \* i)) / F

 Range("q15").Value = 1000 \* Potdrj

Kraj:

End Sub

# Životopis

Ime i prezime: Marin Sapunar

Datum rođenja: 30. svibnja 1990.

Mjesto rođenja: Split, Hrvatska

Obrazovanje:

* student diplomskog studija kemije smjer istraživački; Kemijski odsjek, PMF, Sveučilište u Zagrebu
* 2009-2012. preddiplomski studij kemije; Kemijski odsjek, PMF, Sveučilište u Zagrebu; završni rad "Teorija ligandnog polja" (mentor: prof. dr. sc. Tomica Hrenar)
* 2005-2009. III. gimnazija Split, Split
* 1997-2005. Osnovna škola Lučac, Split

Natjecanja:

* 2008. državno natjecanje iz kemije
* 2007. državno natjecanje iz engleskog