

Kinetika otapanja soli

Hasenay, Dragutin

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:476108>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Dragutin Hasenay

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

KINETIKA OTAPANJA SOLI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Zagreb, 2020. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

20. srpnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

25. rujna 2020.

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Begović

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Prvi koraci; Noyes-Whitneyeva jednadžba za otapanje čvrstih tvari.....	3
2.1.1. Izvedba pokusa.....	3
2.1.2. Postavljanje modela.....	3
2.1.3. Analiza rezultata Noyes-Whitneyevog pokusa	4
2.2. Integracija međupovršinske kinetike s difuzijskim modelom otapanja.....	6
2.2.1. Teorijski model.....	6
2.2.2. Otapanje čvrste tvari koja u otopini ne disocira.....	8
2.2.3. Otapanje čvrste tvari koja u otopini disocira	10
2.3. Pet modela mehanizma otapanja.....	12
2.3.1. Modeli otapanja čvrste tvari kontrolirani difuzijski i kinetički.....	13
2.3.2. Mononuklearni i polinuklearni modeli otapanja čvrste tvari	14
2.3.3. Samoinhibicijski model otapanja čvrste tvari (model stvaranja kalcijem bogatog sloja)	15
2.3.4. Stehiometrijski/nestehiometrijski (kongruentni/inkongruentni) model otapanja čvrste tvari	16
2.3.5. Kemijski model otapanja čvrste tvari.....	17
2.3.6. Pet modela otapanja apatita u vodi	18
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	19

§ Sažetak

Otapanje soli je proces koji se odvija u dva koraka. U prvom koraku dolazi do narušavanja kristalne strukture i solvatacije. Drugi je korak prijenosa tvari, odnosno prelaženje oslobođenog iona sa površine čvrste tvari do ostatka otopine kroz difuzijski sloj. Fizikalno-kemijske promjene do kojih dolazi otapanjem soli ovise o puno faktora kao što su hidrodinamika otapala, koncentracija soli u otopini, pH i ionska jakost otopine, dimenzije i oblik kristala soli, te kemijska svojstva otopljene tvari i otapala. Vrlo je teško postaviti model koji opisuje proces otapanja soli bez pouzdanih eksperimentalnih podataka.

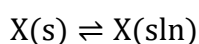
Budući da je proces otapanja soli za lako topljive soli relativno brz proces, istraživanja kinetike otapanja provode se na teško topljivim solima. Prvo istraživanje kinetike otapanja proveli su Arthur A. Noyes i Willis R. Whitney na otapanju benzojeve kiseline i olovova (II) klorida u vodi te su predložili općeniti model brzine otapanja soli. Noyes-Whitneyeva jednačba osnovna je jednačba koja opisuje kinetiku otapanja soli, ali ne uključuje mehanizam otapanja. Prema rezultatima Noyes-Whitneyevog originalnog rada, u sklopu ovog rada napravljena je linearna regresija objavljenih eksperimentalnih podataka i analizirani su dobiveni rezultati.

Daljnjim istraživanjima otapanja soli postignuto je bolje razumijevanje mehanizma i postavljeni su novi modeli koji bolje opisuju kinetiku otapanja. Korak solvatacije i korak prijenosa tvari ne odvijaju se istim mehanizmom za svaku sol i mogu biti složeni mehanizmi koji uključuju više koraka. Koji od modela najbolje opisuje otapanje neke soli ovisi o tome koji je korak najznačajniji, odnosno koji korak određuje brzinu otapanja. U ovom radu difuzijski model otapanja matematički je izveden prema radu Jeff Y. Gaoa na teorijskom primjeru otapanja nedisocirajuće tvari i slabe kiseline u vodi.

Primjer otapanja kalcijevih apatita u kiselom mediju opisuje se različitim modelima zato što korak koji određuje brzinu reakcije nije isti za različite eksperimentalne uvjete. U ovom radu dan je pregled pet modela otapanja kalcijevih apatita u kiselom mediju prema radu Sergeya V. Dorozhkina.

§ 1. UVOD

Koliko se brzo otapa čvrsta tvar u otopini, o čemu ovisi brzina otapanja, kojim se mehanizmom odvija otapanje soli te kako se može primijeniti? Na ova pitanja odgovara se već više od sto godina, a ovaj rad će dati pregled kroz razvoj sve složenijih i potpunijih opisa procesa otapanja čvrstih tvari. Soli su ionski spojevi čijim otapanjem nastaju ionske vrste; anioni i kationi. Otapanje soli je proces prevođenja ionskih vrsta soli iz kristalne strukture u otapalo. Otapanje soli je reverzibilna ravnotežna reakcija:



Termodinamički gledano, otapanje soli može biti endotermno ili egzotermno, a ravnotežno stanje, odnosno topljivost soli ovisi o temperaturi i sastavu otopine. Koliko brzo se uspostavlja ravnotežno stanje je problem kojim se bavi ovaj rad. Otapanje soli je složen proces koji se sastoji od dva sekvencijalna koraka: korak solvatacije i korak prijenosa tvari u ostatak otopine izvan difuzijskog sloja. Korak solvatacije i korak prijenosa tvari ne odvijaju se istim mehanizmom za svaku sol i sami mogu biti složeni mehanizmi koji uključuju više koraka. Za opisivanje kinetike otapanja soli potrebno je znati koji je korak koji određuje brzinu otapanja. Ovisno o eksperimentalnim uvjetima korak koji određuje brzinu reakcije otapanja nije nužno isti, pa je zbog toga postavljanje modela koji opisuje kinetiku otapanja soli gotovo nemoguće bez pouzdanih eksperimentalnih podataka. Dodatni je problem što se koraci otapanja soli mehanistički razlikuju za različite soli. Za pojedine vrste soli predloženo je nekoliko različitih modela otapanja.

Arthur A. Noyes i Willis R. Whitney¹ su prvi koji su pokušali postaviti model koji opisuje brzinu otapanja čvrstih tvari, istražujući već 1897. godine učinak koncentracije otopine nekog spoja na brzinu otapanja spoja u toj otopini. Pretpostavkom da se otapanje događa procesom difuzije dobivena je jednostavna empirijska jednadžba koja povezuje brzinu otapanja s koncentracijom otopljenog tvari.

Jeff Y. Gao² 2012. godine objavljuje rad u kojem nadograđuje postojeći model otapanja čvrstih tvari mehanizmom u dva koraka. Njegov model otapanja čvrste tvari povezuje procese koji se događaju na površini čvrste tvari, difuznom sloju i ostatku otopine.

Iste 2012. godine Sergey V. Dorozhkin³ objavljuje pregled prethodno predloženih osam modela na primjeru otapanja kalcijevih apatita u kiselinama, od kojih je u ovom radu opisano njih pet. Svaki model opisuje kinetiku otapanja apatita na drugačiji način, ovisno o tome koji je reakcijski korak najsporiji pri otapanju. Opisani modeli otapanja čvrste tvari su:

- difuzijski i kinetički modeli otapanja čvrste tvari, gdje je najsporiji korak otapanja ili prijenos tvari preko difuzijskog sloja, ili reakcija otapanja,
- mononuklearni i polinuklearni modeli otapanja čvrste tvari, gdje je najsporiji korak otapanja nastajanje nekih mjesta na površini kristala s kojih se otapanje nastavlja dalje,
- samoinhibicijski model otapanja čvrste tvari, gdje je najsporiji korak otapanja difuzija kroz sloj adsorbiranih iona koji su sastavni dio otopljene soli,
- stehiometrijski i nestehiometrijski modeli otapanja čvrste tvari, gdje se opisivanje procesa otapanja temelji na mjerenju brzina otapanja pojedinih iona otopljene soli,
- kemijski modeli otapanja čvrste tvari, gdje se opisivanje procesa otapanja temelji na određivanju mehanizma kojim se otapanje odvija.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Prvi koraci; Noyes-Whitneyeva jednadžba za otapanje čvrstih tvari

2.1.1. Izvedba pokusa

Najveći problem u istraživanju utjecaja koncentracije nekog spoja u otopini na brzinu otapanja je izvedba pouzdanog pokusa. Dodirna površina čvrste tvari s otopinom ima velik utjecaj, što je bilo poznato već u 19. stoljeću. Da bi riješili ovaj problem Arthur A. Noyes i Willis R. Whitney koristili su čvrste tvari slabo topljive u vodi, olovov (II) klorid i benzojevu kiselinu. Od ovih slabo topivih čvrstih tvari načinili su cilindre poznatih dimenzija. Tijekom pokusa cilindri su se u termostatiranoj posudi rotirali stalnom brzinom. Nakon određenog vremena pokus je prekinut i određen je točan sastav otopine nakon otapanja. Za svaku čvrstu tvar pokus je ponovljen četiri puta.¹

2.1.2. Postavljanje modela

U postavljenom modelu otapanja čvrstih tvari pretpostavljeno je da se otapanje događa jednostavnim procesom difuzije. Pritom je cilindar tijekom rotacije jednoliko okružen infinitezimalno tankim slojem zasićene otopine. Zasićena otopina tijekom pokusa potom se miješa sa ostatkom otopine. Uz ovu pretpostavku brzina otapanja čvrste tvari opisana je jednadžbom:

$$\frac{dc}{dt} = k(c_z - c) \quad (1)$$

gdje je k empirijski određena konstanta brzine otapanja, c je množinska koncentracija otopljenog spoja u nekom vremenu, t je vrijeme, a c_z je množinska koncentracija zasićene otopine tog spoja, odnosno topljivost tog spoja. Integriranjem i uređivanjem jednadžbe (1) dobiva se integrirani izraz brzine otapanja čvrste tvari:

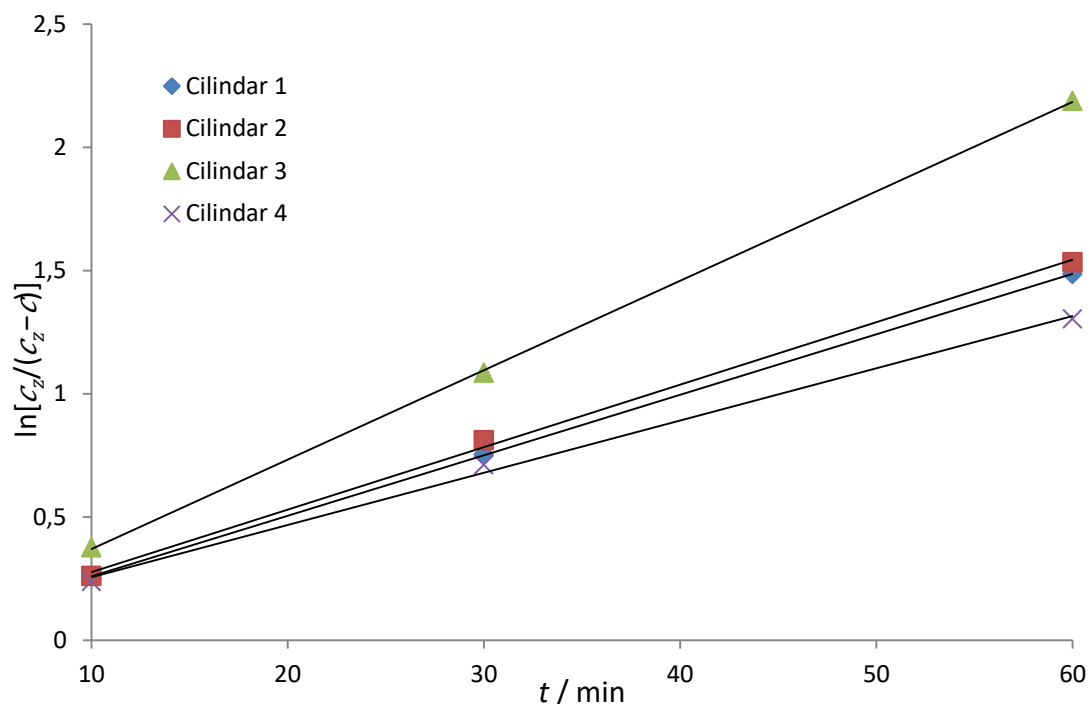
$$\ln \frac{c_z}{c_z - c} = kt \quad (2)$$

Ovako napisana jednačina (2) opisuje brzinu otapanja čvrste tvari kao reakciju prvog reda obzirom na koncentraciju otopljenog spoja u otopini.

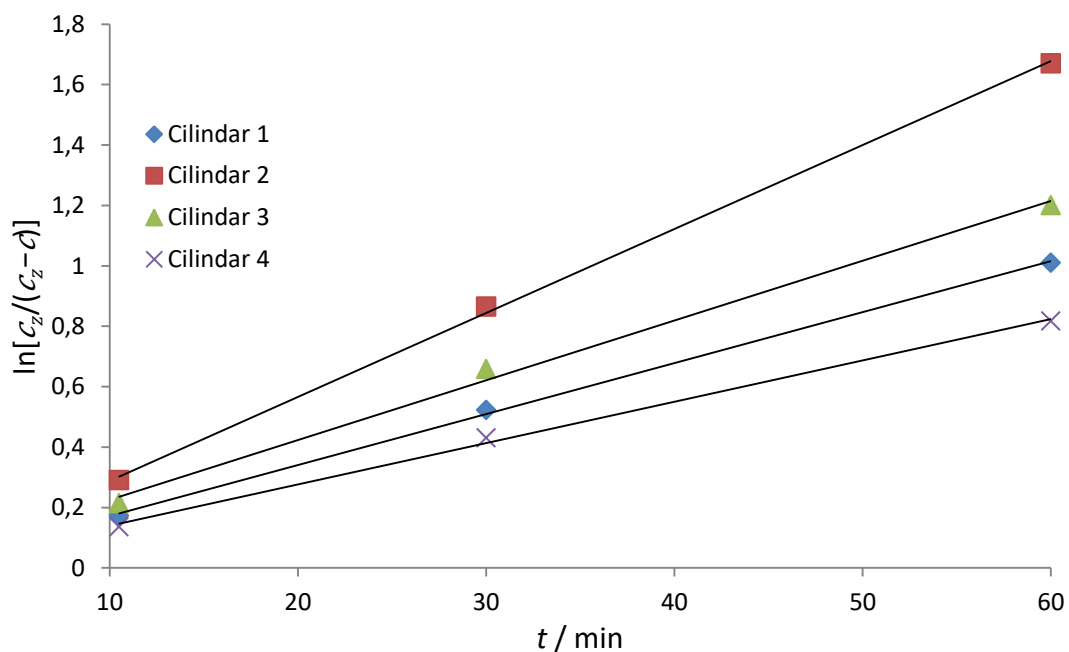
Koncentracije soli u zasićenim otopinama određene su dodavanjem praškastih uzoraka promatranih spojeva u njihove nezasićene i prezasićene otopine dok se množinske koncentracije u obje otopine nisu izjednačile. Zatim su načinjene cilindre spojeva jednoliko rotirali u vodi, te titracijom mjerili množinsku koncentraciju otopljenih spojeva u tri različita vremena.

2.1.3. Analiza rezultata Noyes-Whitneyevog pokusa

Rezultati Noyes-Whitneyeva pokusa preuzeti iz ref (1) obrađeni su upotrebom jednačine (2). Kinetika otapanja četiri cilindra benzojeve kiseline pri 25 °C prikazana je na slici 1. Kinetika otapanja četiri cilindra olova(II) klorida pri 25 °C prikazana je na slici 2. Linearnom regresijom iz nagiba pravca određene su konstante brzine otapanja prikazane u tablici 1. Iz četiri dobivene vrijednosti konstante brzine otapanja k određena je srednja vrijednost konstante otapanja benzojeve kiseline i srednja vrijednost konstante otapanja olovova(II) klorida.



Slika 1: Kinetika otapanja benzojeve kiseline obrađena prema Noyes-Whitneyevoj jednadžbi (2) pri $t = 25$ °C, za četiri cilindra istih dimenzija. Eksperimentalni podaci preuzeti su iz ref (1)



Slika 2: Kinetika otapanja olovova (II) klorida obrađena prema Noyes-Whitneyevoj jednadžbi (2) pri $t = 25$ °C, za četiri cilindra istih dimenzija. Eksperimentalni podaci preuzeti su iz ref (1)

Tablica 1: Konstante brzine otapanja benzojeve kiseline i olovova (II) klorida obrađene Noyes-Whitneyevom jednadžbom određene linearnom regresijom iz nagiba pravaca prikazanih na slikama 1. i 2.

Spoj	k_1 / min^{-1}	k_2 / min^{-1}	k_3 / min^{-1}	k_4 / min^{-1}	$\bar{k} / \text{min}^{-1}$
Benzojeva kiselina	0,0245	0,0254	0,0363	0,0212	0,0269
Olovov (II) klorid	0,0169	0,0278	0,0198	0,0137	0,0196

Za svaki pojedinačni cilindar kinetika otapanja odlično slijedi ovisnost danu jednadžbom (2). Konstanta brzine otapanja k Noyes-Whitneyeve jednadžbe razlikuju se između cilindra istog spoja. Razlike u konstantama brzine otapanja mogu se pripisati eksperimentalnoj pogrešci, budući da cilindri nisu bili savršeno isti, što utječe na brzinu otapanja.

Uspješnim pokusom Arthur A. Noyes i Willis R. Whitney pokazali su da je model i izvedeni izraz za brzinu otapanja čvrste tvari općenit, odnosno ako model dovoljno dobro opisuje otapanje kemijski veoma različitih spojeva onda vrijedi za sve spojeve. Brzina kojom se čvrsta tvar otapa u svojoj otopini proporcionalna je razlici trenutne koncentracije i koncentracije zasićene otopine. Jednadžba (1) je nazvana Noyes-Whitneyeva jednadžba.

2.2. Integracija međupovršinske kinetike s difuzijskim modelom otapanja

2.2.1. Teorijski model

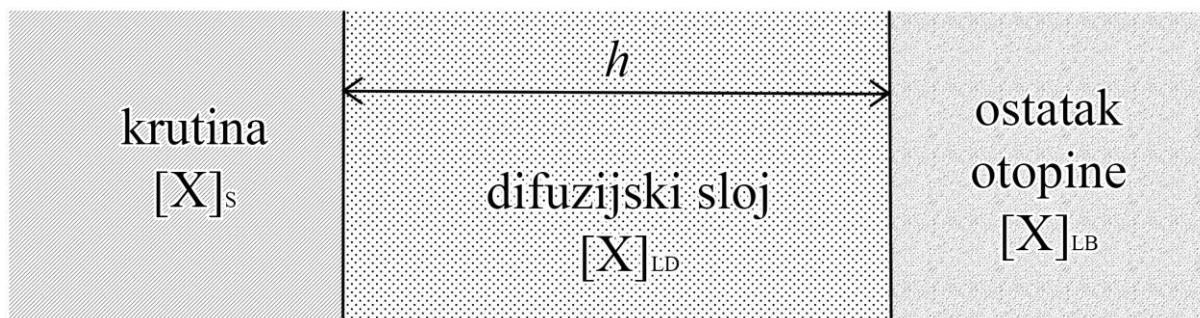
Ogroman napor je uloženo kako bi se čim bolje opisao proces otapanja. Svi modeli otapanja soli temelje se na empirijski izvedenoj Noyes-Whitneyevoj jednadžbi, koja pokazuje da je brzina otapanja čvrste tvari proporcionalna razlici koncentracija otopljenog tvari u zasićenoj otopini i otopini u kojoj se događa otapanje kada je konstantna dodirna površina soli i otopine tokom otapanja.¹ Modeli otapanja soli bazirani isključivo na Noyes-Whitneyevoj jednadžbi imaju par nedostataka. Ne mogu objasniti fenomen superzasićenja, niti objašnjavaju devijacije od linearnog odnosa brzine otapanja i topljivosti nekih tvari u raznim medijima (uključujući i neke lijekove).⁴ Svi modeli otapanja soli postavljeni iz Noyes-Whitneyeve jednadžbe su empirijski ili semiempirijski te ne daju u potpunosti dobar fizikalni model otapanja soli. Zbog

ovih razloga 2012. Jeff Y. Gao je u svom radu razvio novi model otapanja koji integrira međupovršinsko otapanje i otapanje uslijed preraspodijele otopljenih iona ili molekula u izraz za brzinu otapanja temeljen na realnijem fizikalnom modelu otapanja čvrstih tvari.²

U predloženom modelu promatra se otapanje diska čvrste tvari beskonačne visine, gdje je dodirna površina s otopinom jednaka ravnoj površini diska. Otopina je miješana i termostatirana. Slika 3. predstavlja shematski prikaz područja otapanja za promatranu tvar X.

Pretpostavke su:

- otapalo kemijski ne reagira s otopljenom tvari,
- dodirna površina čvrste tvari s otopinom je konstantna tokom otapanja,
- reakcija se događa u dva sekvencijalna koraka:
 1. solvacijski korak na granici faza,
 2. korak prijenosa tvari, gdje se otopljena tvar odmiče od čvrste faze,
- solvacijski korak je reverzibilan i kinetički je prvog reda obzirom na koncentraciju otopljene tvari,
- korak prijenosa tvari je difuzija kroz difuzijski sloj koji se nalazi između čvrste tvari i ostatka otopine,
- koncentracijski gradijent je linearan u difuzijskom sloju; koncentracija otopljene tvari linearno opada udaljavanjem od čvrste tvari, do konstante koncentracije u ostatku otopine,
- tok otopljene tvari kroz difuzijski sloj prati Fickove zakone difuzije.
- koncentracija otopljene tvari u ostatku otopine, izvan difuzijskog sloja, je homogena,
- difuzijski koeficijent kemijskih vrsta je neovisan o koncentraciji tih vrsta u ostatku otopine.



Slika 3: Shematski prikaz područja otapanja tvari X. S označava čvrstu tvar, LD difuzijski sloj, a LB ostatak otopine. Uglate zagrade predstavljaju koncentraciju. h je debljina difuzijskog sloja. Preuzeto i prilagođeno iz ref. (2)

2.2.2. Otapanje čvrste tvari koja u otopini ne disocira

Prvi korak procesa otapanja za tvar X je solvacijski korak na granici faza i prikazan je sljedećom jednačbom:



gdje $X(ld)$ predstavlja spoj X otopljen u difuzijskom sloju. Pretpostavkom da napredna i povratna reakcija slijede kinetiku prvog reda vrijedi:

$$\frac{d[X]_{LD}}{dt} = k_1[X]_S - k_{-1}[X]_{LD} \quad (4)$$

gdje je k_1 konstanta brzine za otapanje, a k_{-1} konstanta brzine za taloženje. Uglate zagrade predstavljaju koncentraciju, „S“ predstavlja čvrstu tvar, a „LD“ difuzijski sloj. Uz pretpostavku da je čvrsta tvar okružena slojem zasićene otopine, tada je na granici faza reakcija u ravnoteži:

$$k_1[X]_S = k_{-1}c_s \quad (5)$$

gdje je $[X]_{LD}$ jednak c_s na granici faza. c_s je množinska koncentracija tvari X u zasićenoj otopini, odnosno topljivost.

Drugi korak procesa otapanja je korak prijenosa tvari, modeliran kao proces difuzije kroz difuzijski sloj s linearnim gradijentom koncentracije:



Primjenom Fickovog zakona koji opisuje brzinu difuzije dobiva se izraz:

$$J = \frac{D}{h} ([X]_{LD} - [X]_{LB}) \quad (7)$$

gdje je J tok čestica, D difuzijski koeficijent otopljene tvari, a h debljina efektivnog difuzijskog sloja, a „LB“ predstavlja ostatak otopine. Tok čestica može biti izražen preko promjene koncentracije otopljene tvari u ostatku otopine:

$$J = \frac{V_b}{S} \frac{d[X]_{LB}}{dt} \quad (8)$$

gdje je S dodirna površina na granici faza, a V_b volumen ostatku otopine. Kombiniranjem jednadžbi (7) i (8) dobije se:

$$\frac{d[X]_{LB}}{dt} = k_2 ([X]_{LD} - [X]_{LB}) \quad (9)$$

gdje je konstanta brzine difuzijski kontrolirane reakcije prijenosa tvari k_2 definirana kao:

$$k_2 = \frac{DS}{V_b h} \quad (10)$$

jednadžba (9) može biti zapisana:

$$[X]_{LD} = [X]_{LB} + \frac{1}{k_2} \frac{d[X]_{LB}}{dt} \quad (11)$$

umetanjem jednadžbi (11) i (5) u jednadžbu (4) dobiva se druga derivacija $[X]_{LB}$ po vremenu:

$$\frac{d^2[X]_{LB}}{dt^2} + (k_{-1} + k_2) \frac{d[X]_{LB}}{dt} + k_{-1} k_2 [X]_{LB} = k_{-1} k_2 [X]_{LB} = k_{-1} k_2 c_s \quad (12)$$

generalno rješenje diferencijalne jednadžbe (12) je:

$$[X]_{LB} = \begin{cases} me^{-k_{-1}t} + ne^{-k_2t} + c_s, & k_{-1} \neq k_2 \\ e^{-k_2t}(p + qt) + c_s, & k_{-1} = k_2 \end{cases} \quad (13)$$

gdje su m , n , p i q neovisne konstante. Na početku procesa otapanja je $t = 0$, pa jednadžba (13) postaje:

$$[X]_{LB,0} = \begin{cases} m + n + c_s, & k_{-1} \neq k_2 \\ p + c_s, & k_{-1} = k_2 \end{cases} \quad (14)$$

budući da se tok tvari J_0 pri graničnom uvjetu $t = 0$ može izraziti iz jednadžbe (8) kao:

$$J_0 = \frac{V_b}{S} \frac{d[X]_{LB}}{dt} \Big|_{t=0} \quad (15)$$

deriviranjem obje strane jednadžbe (13) po vremenu, zatim puštanjem da t padne u 0, te supstituiranjem u jednadžbu (15) dobivamo:

$$J_0 = \begin{cases} -\frac{V_b}{S} (mk_{-1} + nk_2), & k_{-1} \neq k_2 \\ -\frac{V_b}{S} (q - pk_2), & k_{-1} = k_2 \end{cases} \quad (16)$$

iz čega se dobivaju izrazi za neovisne konstante m , n , p i q , kombinirajući jednadžbe (14) i (16):

$$m = \frac{\frac{S}{V_b} J_0 - k_2 (c_s - [X]_{LB,0})}{k_2 - k_{-1}} \quad (17)$$

$$n = -\frac{\frac{S}{V_b} J_0 - k_{-1} (c_s - [X]_{LB,0})}{k_2 - k_{-1}} \quad (18)$$

$$p = [X]_{LB,0} - c_s \quad (19)$$

$$q = \frac{S}{V_b} J_0 + ([X]_{LB,0} - c_s) k_2 \quad (20)$$

Pomoću izvedenih jednadžbi, uz poznatu topljivost čvrste tvari, tok otopljene tvari na početku reakcije, konstantu brzine difuzije i taloženja, dodirnu površinu te volumen otopine i početnu koncentraciju otopljene tvari, može se dobro opisati proces otapanja čvrste tvari koja ne disocira i ne reagira s otapalom.

2.2.3. Otapanje čvrste tvari koja u otopini disocira

Modeli koji opisuju otapanje ionizirajuće čvrste tvari uključuju difuzijske koeficijente svih ionizirajućih vrsta i konstante ravnoteže disocijacije.² Kada su difuzijski koeficijenti isti za sve ionizirajuće vrste koje sudjeluju u otapanju moguće je primjeniti Noyes-Whitneyevu jednadžbu. Kada su difuzijski koeficijenti ionskih vrsta različiti, tada dolazi do odstupanja od Noyes-Whitneyeve jednadžbe,⁵ što znači da modeli postavljeni iz nje ne mogu zadovoljavajuće opisati proces otapanja disocirajućih čvrstih tvari. Za cjelovito promatranje

procesa otapanja disocirajuće čvrste tvari ili otapanje tvari u prisutnosti površinske aktivne tvari u obzir treba uzeti utjecaj pH otopine i koncentracije površinski aktivne tvari.^{6,7} Pojednostavljeni modeli zanemaruju ove utjecaje i uzimaju u obzir samo disocijaciju soli, odnosno više vrsta koji tijekom otapanja iz difuzijskog sloja odlaze u ostatak otopine.

Utjecaj konstante ravnoteže disocijacije na brzinu otapanja promatran je na primjeru slabe kiseline HA, ali na analogan se način može odrediti za bilo koju drugu disocirajuću čvrstu tvar. Jednadžbe (4-8) vrijede i za slabu kiselinu, ali se u obzir uzima i dodatna ravnotežna reakcija konjugirane baze i kiseline u tekućoj fazi. Ukupni tok tvari je suma tokova tvari svih vrsta otopljene tvari. Debljina difuzijskog sloja koji nastaje otapanjem većine tvari je relativno velika,⁸ pa je reakcija difuzije sporija nego kiselinsko-bazna ravnotežna reakcija.⁹ Otapanje slabe kiseline može se opisati sljedećim jednadžbama:

$$K_a = \frac{[H^+]_{LD}[A^-]_{LD}}{[HA]_{LD}} = \frac{[H^+]_{LB}[A^-]_{LB}}{[HA]_{LB}} \quad (21)$$

gdje je K_a koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije slabe kiseline. Analogno jednadžbi (3) vrijedi:



gdje je k_1 konstanta brzine za otapanje nedisocirane kiseline HA, a k_{-1} konstanta brzine za taloženje nedisocirane kiseline HA. Analogno jednadžbama (4) i (5) vrijedi:

$$\frac{d[HA]_{LD}}{dt} = k_1[HA]_S - k_{-1}[HA]_{LD} \quad (23)$$

$$k_1[HA]_S = k_{-1}c_s^0 \quad (24)$$

gdje je $[HA]_{LD}$ jednak c_s^0 na granici faza. c_s^0 je koncentracija nedisocirane kiseline HA u zasićenoj otopini. Analogno jednadžbi (9), ali obzirom na aditivnu prirodu toka čestica svih vrsta koje sudjeluju u otapanju dobivamo:

$$\frac{d([HA]_{LB} + [A^-]_{LB})}{dt} = k_{HA}([HA]_{LD} - [HA]_{LB}) + k_{A^-}([A^-]_{LD} - [A^-]_{LB}) \quad (25)$$

gdje je k_{HA} konstanta brzine difuzijske reakcije za HA, a k_{A^-} za A^- . Kombiniranjem jednadžbi (25) i (22) dobivamo:

$$\frac{d[\text{HA}]_{\text{LB}}}{dt} = k_3[\text{HA}]_{\text{LD}} - k_4[\text{HA}]_{\text{LB}} \quad (26)$$

$$k_3 = \frac{(k_{\text{HA}} + \frac{K_{\text{a}}k_{\text{A}^-}}{[\text{H}^+]_{\text{LD}}})}{(1 + \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]_{\text{LB}}})} \quad (27)$$

$$k_4 = \frac{(k_{\text{HA}} + \frac{K_{\text{a}}k_{\text{A}^-}}{[\text{H}^+]_{\text{LB}}})}{(1 + \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]_{\text{LB}}})} \quad (28)$$

gdje su k_3 i k_4 konstante koje ovise o k_{HA} , k_{A^-} , o pH u difuzijskom sloju, o pH u ostatku otopine i K_{a} . Na ovaj se način može uzeti u obzir potencijalna razlika difuzijskih koeficijenata ionizirajućih vrsta. Daljnjom analogijom sa slučajem nedisocirajuće čvrste tvari dobije se:

$$[\text{HA}]_{\text{LB}}^{\text{uk.}} = [\text{HA}]_{\text{LB}} + [\text{A}^-]_{\text{LB}} = \begin{cases} me^{-k_{-1}t} + ne^{-k_2t} + \frac{k_3}{k_4}c_s, & k_{-1} \neq k_4 \\ e^{-k_2t}(p + qt) + \frac{k_3}{k_4}c_s, & k_{-1} = k_4 \end{cases} \quad (29)$$

gdje je c_s topljivost slabe kiseline, dakle suma koncentracija nedisociranog i disociranog oblika slabe kiseline HA u zasićenoj otopini:

$$c_s = (1 + \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]_{\text{LB}}})c_s^0 \quad (30)$$

parametri m , n , p i q jednadžbe (29) mogu se odrediti uvrštavanjem graničnog uvjeta $t=0$, analogno slučaju nedisocirajuće čvrste tvari.

Postavljena su dva modela koja opisuju otapanje, jedan za nedisocirajuću čvrstu tvar, drugi za disocirajuću čvrstu tvar, koje zadovoljavajuće opisuju otapanje i poklapaju se s eksperimentalnim podacima.²

2.3. Pet modela mehanizma otapanja

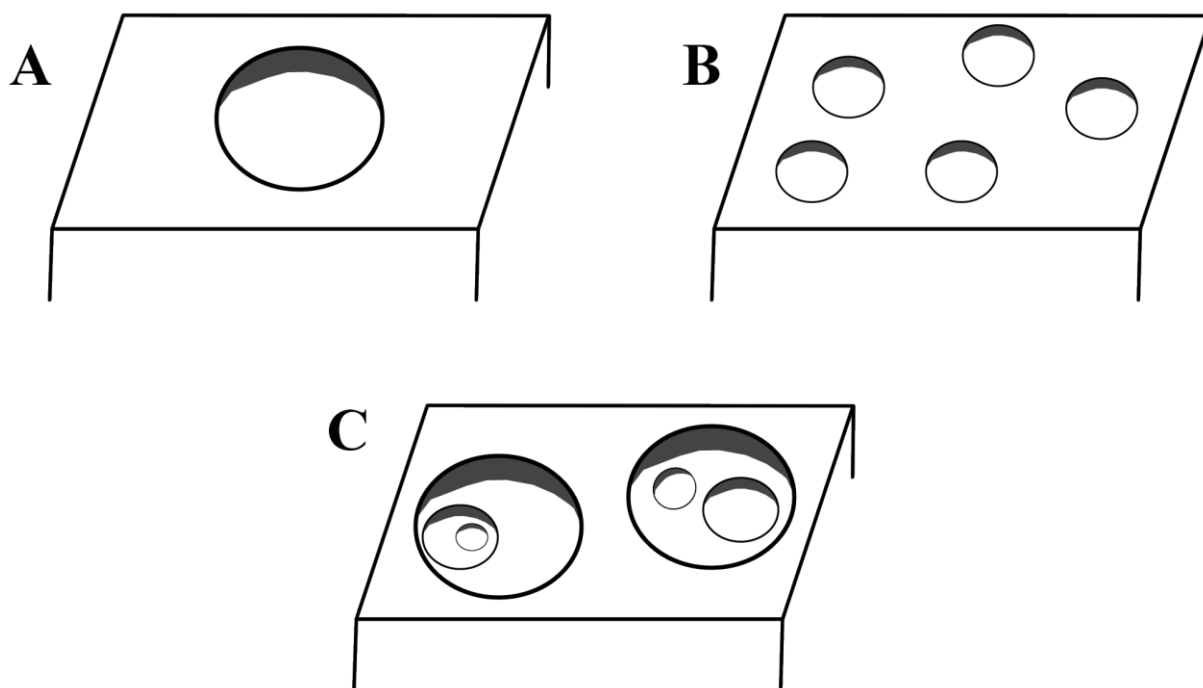
U prethodnom poglavlju pokrivena je metodologija i izvod za dva modela otapanja čvrste tvari u tekućini. Ovo poglavlje je presjek i analiza pet mogućih načina postavljanja modela otapanja soli na primjeru otapanja kalcijevog hidroksiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) i fluoroapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) u kiselini, prema radu Sergeya V. Dorozhkina.³

2.3.1. Modeli otapanja čvrste tvari kontrolirani difuzijski i kinetički

Otapanje čvrste tvari u tekućini može biti kontrolirano prijenosom tvari kroz difuzijski sloj ili brzinom otapanja čvrste tvari. Ovisno o tome koji je korak sporiji, odnosno koji određuje ukupnu brzinu otapanja model otapanja se naziva difuzijski ili kinetički. Ako je sporiji proces difuzije, odnosno korak prijenosa tvari, onda govorimo o difuzijskom modelu. Ako je reakcija otapanja sporija, onda se radi o kinetičkom modelu. Modeli razrađeni u prethodnom poglavlju su difuzijski modeli. Modeli otapanja čvrste tvari kontrolirani prijenosom tvari kroz difuzijski sloj i kinetikom reakcije otapanja svode se na uspoređivanje brzina prijenosa ionskih vrsta otopine iz ostatka otopine na površinu čvrste tvari sa brzinama prijenosa produkata otapanja sa površine čvrste tvari u ostatak otopine.

Za difuzijski i kinetički kontrolirane modele otapanja potrebna je „pokretačka snaga“. Za difuzijski model to je koncentracijski gradijent u difuzijskom sloju. Za kinetički model to je gradijent kemijskih potencijala otopljene tvari na površini apatita i ostatka otopine. Glavni nedostatak ovih modela je upravo složena ovisnost „pokretačke snage“ procesa s mehanizmom otapanja. Temeljem osnovnih principa termodinamike mogli bismo zaključiti kako brzina otapanja raste povećanjem „pokretačke snage“, što nije uvijek slučaj. Na primjeru apatita, pri jednim eksperimentalnim uvjetima otapanje ovog spoja je difuzijski kontrolirano,¹⁰ a pri drugim eksperimentalnim uvjetima je kinetički kontrolirano.¹¹ Na brzinu otapanja složeno utječu hidrodinamika otapala, koncentracije otopljene tvari, ionska jakost otopine, pH u difuzijskom sloju i ostatku otopine, temperatura, dimenzije i oblik kristala i potencijalna prisutnost kemijskih vrsta koje reagiraju s otopljenom tvari. Zbog toga rezultati dobiveni po difuzijsko-kinetičkom modelu, iako valjani u eksperimentalnim uvjetima u kojima su provedeni, ne mogu se smatrati općenitim. Na primjer, nakon povećanja temperature, početno kinetički kontrolirano otapanje može postati difuzijski kontrolirano.¹²

2.3.2. Mononuklearni i polinuklearni modeli otapanja čvrste tvari



Slika 4: Shematski prikaz procesa otapanja prema mononuklearnom (A) i polinuklearnom (B i C) modelu otapanja čvrste tvari, preuzeto i prilagođeno iz ref. (3)

Mononuklearni i polinuklearni model otapanja zasnivaju se na pretpostavci da otapanje čvrste tvari u otopini započinje na nekom mjestu koje se zove centru otapanja. Nakon nastanka centra otapanja na tom mjestu nastavlja se otapanje. Na slici 4. prikazana je shema procesa otapanja prema mononuklearnom i polinuklearnom modelu otapanja, gdje elipse predstavljaju centre otapanja. Slika 4.A. predstavlja mononuklearni model, gdje je otapanje započeto u jednom centru i nastavlja se iz tog centra. Slika 4.B. predstavlja polinuklearni model u jednom koraku, odnosno postoji više centara otapanja, ali su svi nastali istovremeno. Slika 4.C. predstavlja polinuklearni model u više koraka; ovdje je moguće da u već postojećem centru otapanja nastane još centara otapanja. Alternativno modelima prikazanim na slici 4., predložen je spiralni model otapanja, prema kojem otapanje konstantnom brzinom slijedi Arhimedovu spiralu sa središtem u centru otapanja.

Za razumijevanje mononuklearnih i polinuklearnih modela otapanja potrebno je znanje o nukleaciji i brzini nukleacije. Nukleacija je prvi korak u faznim prijelazima prvog reda, a generalno je definirana kao stohastički proces koji određuje vrijeme potrebno prije pojave nove faze ili samoorganizirajuće strukture.¹³ Primjer utjecaja nukleacije na brzinu faznog prijelaza je kristalizacija pothlađene vode pri atmosferskom tlaku. Pri ovim uvjetima nukleacija se ne događa, ili je jako spora. Ohladimo li vodu na još nižu temperaturu, ili uvedemo nečistoće na kojima bi kristali mogli početi rasti, voda će se zalediti vrlo brzo, odnosno pri takvim uvjetima nukleacija se događa vrlo brzo. Otapanje apatita proučavano je prema polinuklearnom modelu,¹⁴ prema kojem se centri otapanja na površini kristala bočno šire procesom otapanja, a nastajanje centara otapanja regulirano je procesom nukleacije; što je nukleacija brža, to brže nastaju centri otapanja.

U polinuklearnom modelu brzina nukleacije je funkcija prosječnog aktiviteta prisutnih iona, a brzina bočnog rasta centra otapanja je proporcionalna razlici koncentracije iona (u ovom slučaju kalcijevih iona) u zasićenoj otopini i trenutnoj koncentraciji iona u otopini. Istraživanja o otapanju apatita pokazala su da je korak koji određuje brzinu reakcije dvodimenzionalna površinska nukleacija, a ne difuzija.¹⁵ Nedostatak je ovog modela otapanja nedovoljno eksperimentalnih podataka, ne postoje istraživanja na apatitu u mediju s $\text{pH} < 5,0$.

2.3.3. Samoinhibicijski model otapanja čvrste tvari (model stvaranja kalcijem bogatog sloja)
Samoinhibicijski model otapanja čvrste tvari uključuje stvaranje sloja bogatog kalcijevim ionima na površini apatita tijekom otapanja. Model je postavljen prema rezultatima dobivenim mjerenjem kinetike otapanja praškastog uzorka apatita u kiselim puferima.¹⁶ Tijekom prvih 5 minuta otapanja, brzina otpuštanja kalcijevih iona u ostatak otopine uvijek je manja u usporedbi s očekivanom brzinom adsorpcije hidronijevih iona na površinu čvrste tvari. Kako otapanje napreduje, brzina otpuštanja kalcijevih iona u ostatak otopine raste, a brzina adsorpcije hidronijevih iona na površinu čvrste tvari opada dok brzina otapanja apatita ne dosegne stalnu vrijednost. Otapanje apatita tada se događa konstantnom brzinom, uz adsorpciju dva hidronijeva iona za svaki kalcijev ion koji je otpušten u otopinu.

Prema samoinhibicijskom modelu otapanja apatita, otapanje uključuje otpuštanje kalcijevih i ortofosfatnih iona sa površine čvrste tvari u ostatak otopine. Kada se dio apatita

otopi, neka količina kalcijevih iona se vrati iz ostatka otopine i adsorbira ponovo na površinu apatita. Posljedica adsorbiranja kalcijevih iona je stvaranje polupropusne ionske membrane kojoj je površina pozitivno nabijena; odnosno nastajanje kalcijem bogatog sloja na površini apatita. Autori ovog modela predlažu da je korak koji određuje brzinu otapanja apatita difuzija kalcijevih i ortofosfatnih iona kroz nastali kalcijem bogati sloj.

Površina apatita je u kiselom mediju pozitivno nabijena, što se može objasniti i adsorpcijom protona.¹⁷ Smanjenje brzine otapanja u početnom koraku može se objasniti adsorpcijom neke nečistoće iz otopine, umjesto nastankom kalcijem bogatog sloja. Činjenica da je koncentracija kalcija veća bliže površini apatita logična je posljedica gradijenta koncentracije kalcija u difuzijskom sloju. Zbog toga, dok se ne provedu istraživanja o točnom sastavu adsorbiranog sloja na površini kristala tokom otapanja, ovaj model se ne može smatrati eksperimentalno potvrđen. Uz sve navedene nedostatke, postoji i kontradikcija s polinuklearnim modelom. Adsorpcija kalcijevog iona trebala bi se uglavnom događati na centrima otapanja, no nestajanje centara otapanja na početku reakcije nije opaženo.

2.3.4. Stehiometrijski/nestehiometrijski (kongruentni/inkongruentni) model otapanja čvrste tvari

Otapanje može biti stehiometrijsko (kongruentno) ili nestehiometrijsko (inkongruentno). Odgovarajući model otapanja postavlja se mjerenjem koncentracije iona u ostatku otopine ili površinskog sastava apatita tokom otapanja. Ioni soli mogu se otapati istovremeno, brzinama otapanja proporcionalnim njihovim stehiometrijskim omjerima u soli, što je kongruentno ili stehiometrijsko otapanje. Ako su brzine otapanja iona soli neproporcionalne njihovim stehiometrijskim omjerima u soli onda se radi o inkongruentnom ili nestehiometrijskom otapanju. Do inkongruentnog otapanja dolazi kada se stvara površinski sloj koji se po kemijskom sastavu razlikuje od čvrste faze. Otapanje kalcijevog apatita primjer je inkongruentnog otapanja, što se može zaključiti iz eksperimentalnih rezultata prema kojem je napravljen samoinhibicijski model otapanja.¹⁶

Prilikom otapanja kalcijevog fluoroapatita u kiselom mediju opažena je veća koncentracija fluorovih iona u usporedbi sa stehiometrijski očekivanom koncentracijom kalcijevih i ortofosfatnih iona u ostatku otopine.¹⁸ Sličan fenomen opažen je i između

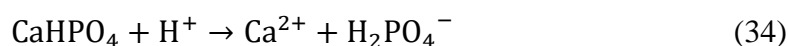
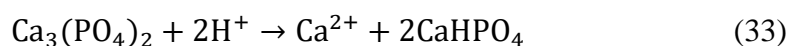
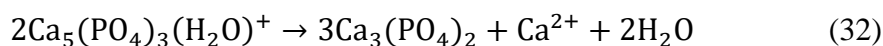
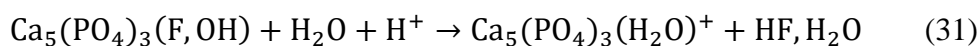
kalcijevog i ortofosfatnog iona; kalcijev ion brže se otapao nego ortofosfatni. Ovi rezultati ukazuju na nastajanje površinskog sloja kalcij deficijentnog hidroksiapatita (CDHA).¹⁸

Što otapanje apatita duže traje to se omjer množinskih koncentracija kalcijevih iona i ortofosfatnih iona u ostatku otopine bliži stehiometrijskom omjeru kalcija i fosfata u apatitu ($10/6 = 1,67$). Ravnotežno stanje otapanja dostiže se kada je omjer množinskih koncentracija kalcija i fosfata u ostatku otopine jednak stehiometrijskom omjeru kalcija i fosfata u apatitu. Kada se kalcijev hidroksiapatit stavi u otopinu koja već sadrži stehiometrijski omjer množinskih koncentracija kalcija i fosfata, otapanje se događa kongruentno. Ovaj fenomen opažen je i pri otapanju apatita sa drugačijim stehiometrijskim omjerom kalcija i fosfata (otopina je imala isti množinski omjer kalcija i fosfata kao i čvrsta tvar).¹⁹ Kongruentno otapanje apatita u ovim uvjetima objašnjeno je nenastajanjem površinskog sloja CDHA, odnosno što je omjer množinskih koncentracija kalcija i ortofosfata u ostatku otopine bliži omjeru kalcija i fosfata u apatitu, to je sloj CDHA tanji, što objašnjava činjenicu da je otapanje apatita u početku inkongruentno, a kongruentno u otopinama čiji je sastav bliži stehiometrijskom omjeru kalcija i fosfata.¹⁹

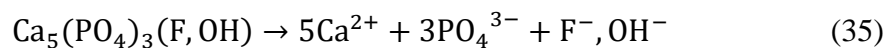
Treba primijetiti kako ovaj model otapanja uključuje stvaranje površinskog sloja CDHA na apatitu, što je u suprotnosti sa pretpostavkama samoinhibicijskog modela otapanja.

2.3.5. Kemijski model otapanja čvrste tvari

Kemijski model otapanja čvrste tvari razvijen je uz pretpostavku da je malo vjerojatno da se otapanje događa odvajanjem „jedne molekule“ iz kristalne rešetke, obzirom da jedinična ćelija apatita sadrži 18 iona.²⁰ Na temelju eksperimentalnih rezultata dobiven je slijed kemijskih reakcija koja opisuju mehanizam otapanja kalcijevog apatita:



Kemijski model otapanja temelji se na kinetici pojedinačnih reakcija (31-34), za razliku od ostalih modela, koji su postavljeni prema kinetici ukupne reakcije:



Prema kemijskom modelu, otapanje se događa preko stvaranja jednoatomnog sloja međuprodukata na površini apatita. Međuprodukti otapanja apatita su produkti reakcija (31-33). Ovaj model otapanja nije u potpunosti potvrđen eksperimentima.

Moguća je integracija kemijskog modela sa difuzijsko-kinetičkim modelom, u kojem se koriste konstante brzine reakcije dobivene iz ukupne reakcije. Kada bi se koristile konstante brzine reakcija (31-34) u jednadžbama postavljenima prema difuzijsko-kinetičkom modelu otapanja, bilo bi moguće dobiti potpuniji model otapanja.

2.3.6. Pet modela otapanja apatita u vodi

U ovom je poglavlju dan kratak pregled pet mogućih modela otapanja kalcijevog hidroksiapatita i kalcijevog fluoroapatita. Svaki opisani model otapanja je točan pri određenim eksperimentalnim uvjetima. Zanimljivo je primijetiti kako na različite načine modeli otapanja opisuju proces otapanja, i kako pri različitim eksperimentalnim uvjetima različiti koraci određuju brzinu otapanja. Ta činjenica samo potvrđuje koliko različitih faktora utječe na brzinu otapanja, stoga je potrebno napraviti dodatna istraživanja kako bi se dobila potpunija slika procesa i kinetike otapanja.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. A. A. Noyes, W. R. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **19** (1897) 930–934.
2. J. Y. Gao, *Anal. Chem.* **84** (2012) 10671–10678.
3. S. V. Dorozhkin, *World. J. Methodol.* **2** (2012) 1–17.
4. C. Nyström, J. Mazur, M. I. Barnett, M. J. Glazer, *Pharm. Pharmacol.* **37** (1985) 217–221.
5. W. E. Hamlin, W. I. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* **55** (1966) 205–207.
6. J. Jinno, D.-M. Oh, J. R. Crison, G. L. Amido, *J. Pharm. Sci.* **89** (2000) 268–274.
7. J. J. Sheng, N. A. Kasim, R. Chandrasekharan, G. L. Amidon, *Eur. J. Pharm. Sci.* **29** (2006) 306–314.
8. K. Tsinman, A. Avdeef, O. Tsinman, D. Voloboy, *Pharm. Res.* **26** (2009) 2093–100.
9. K. G. Mooney, M. Rodriguez-gaxiola, M. Mintun, K. J. Himmelstein, V. J. Stella, *J. Pharm. Sci.* **70** (1981) 1358–1365.
10. J. M. Thomann, J. C. Voegel, P. Gramain, *Calcif. Tissue. Int.* **46** (1990) 121–129.
11. H. C. Margolis, E. C. Moreno, *Calcif. Tissue. Int.* **50** (1992) 137–143.
12. K. Brahim, K. Antar, I. Khattech, M. Jemal, *Sci. Res. Essays.* **3** (2008) 035–039.
13. R.P. Sear, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19** (2007) 033101.
14. J. Christoffersen, *J. Cryst. Growth.* **49** (1980) 29–44.
15. K. Onuma, A. Ito, T. Tateishi, T. Kameyama, *J. Cryst. Growth.* **154** (1995) 118–125.
16. J. M. Thomann, J. C. Voegel, P. Gramain, *J. Coll. Interf. Sci.* **157** (1993) 369–374.
17. P. Somasundaran, *J. Coll. Interf. Sci.* **27** (1968) 659–666.
18. C. Chairat, E. H. Oelkers, J. Schott, J. E. Lartigue, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71** (2007) 5888–5900.
19. P. W. Brown, R. I. Martin, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 1671–1675.
20. S. V. Dorozhkin, *Comment. Inorg. Chem.* **20** (1999) 285–299.