

Određivanje granice stvaranja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90% butan-2-ola na 25°C

Radoš, Ante

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:495265>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**ODREĐIVANJE GRANICE STVARANJA TROSTRUKIH IONA U
OTOPINAMA KALIJEVOG BROMIDA I 90% BUTAN-2-OLA NA
25°C**

ZAVRŠNI RAD

ANTE RADOŠ

Matični broj: 454

Split, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

**ODREĐIVANJE GRANICE STVARANJA TROSTRUKIH IONA U
OTOPINAMA KALIJEVOG BROMIDA I 90% BUTAN-2-OLA NA
25°C**

ZAVRŠNI RAD

ANTE RADOŠ

Matični broj: 454

Split, rujan 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDEGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

**DETERMINATION OF THE LIMIT FOR THE FORMATION OF
TRIPLE IONS IN SOLUTIONS OF POTASSIUM AND 90%
BUTAN-2-OL AT 25°C**

BACHELOR THESIS

ANTE RADOŠ

Parent number: 454

Split, September 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na VI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj 15. i 16. prosinca 2020.

Mentor: prof. dr. sc. Vesna Sokol

Određivanje granice stvaranja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90% butan-2-ola na 25°C

Ante Radoš, 454

Sažetak

U ovom radu konduktometrijskom metodom određena je granica nastajanja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90 %-tnog butan-2-ola pri temperaturi od 25°C. Za obradu podataka korišten je kemijski model provodnosti utemeljen na jednadžbi za provodnost Fuoss-Hsia. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izračunate su granična molarna provodnost i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju te granična molarna provodnost trostrukih iona i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Ključne riječi: ionski parovi, trostruki ioni, molarna provodnost

Rad sadrži: 37 stranice, 7 tablica, 14 slika i 28 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu

1. Doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marina Zekić
3. Prof. dr. sc. Vesna Sokol – član-mentor

Datum obrane: 28.9.2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject: was approved by the Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology University of Split session no. 6 held on December 15th and 16th 2020

Mentor: Professor, Vesna Sokol

DETERMINATION OF THE LIMIT FOR THE FORMATION OF TRIPLE IONS IN SOLUTIONS OF POTASSIUM AND 90% BUTAN-2-OL AT 25°C

Ante Radoš, 454

Abstract

In this work, the limit of formation of triple ions in solutions of potassium bromide and 90% butan-2-ol at a temperature of 25° C was determined by the conductometric method. A chemical conductivity model based on the Fuoss-Hsia conductivity equation was used to process the data. From the concentration dependence of the electrolyte conductivity of dilute solutions, the limiting molar conductivity and thermodynamic equilibrium constant for ionic association and the limiting molar conductivity of triple ions and the thermodynamic equilibrium constant for the reaction of triple ion formation were calculated.

Keywords: ionic pairs, triple ions, molar conductivity

Thesis contains: 37 pages, 7 tables, 14 figures and 28 references

Original in croatian

Defense committee:

1. Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec – chair person
2. Assist. Prof. Marina Zekić – member
3. Prof. Vesna Sokol – supervisor

Defense date: 28.9.2021.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Sokol, u razdoblju od svibnja do rujna 2021. godine.

Srdačno zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Sokol na savjetima, strpljenju i pomoći prilikom izrade mog završnog rada. Veliko hvala laborantici ing. Nives Politeo na ukazanoj pomoći prilikom obavljanja zadatka u laboratoriju. Hvala i svim mojim prijateljima i obitelji koji su bili uz mene na ovom putu.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Odrediti granicu stvaranja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90 % butan-2-ola na 25 °C.

Izmjeriti viskoznost 90 %-tnog butan-2-ola na 25 °C primjenom Ubbelohdeovog viskozimetra.

Izmjeriti gustoću 90 %-tnog butan-2-ola na 25 °C primjenom uređaja za mjerenje gustoće Anton Paar.

SAŽETAK

U ovom radu konduktometrijskom metodom određena je granica nastajanja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90 %-tnog butan-2-ola pri temperaturi od 25°C. Za obradu podataka korišten je kemijski model provodnosti utemeljen na jednadžbi za provodnost Fuoss-Hsia. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izračunate su granična molarna provodnost i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju te granična molarna provodnost trostrukih iona i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Ključne riječi: ionski parovi, trostruki ioni, molarna provodnost

SUMMARY

In this work, the limit of formation of triple ions in solutions of potassium bromide and 90% butan-2-ol at a temperature of 25° C was determined by the conductometric method. A chemical conductivity model based on the Fuoss-Hsia conductivity equation was used to process the data. From the concentration dependence of the electrolyte conductivity of dilute solutions, the limiting molar conductivity and thermodynamic equilibrium constant for ionic association and the limiting molar conductivity of triple ions and the thermodynamic equilibrium constant for the reaction of triple ion formation were calculated.

Keywords: ionic pairs, triple ions, molar conductivity

SADRŽAJ

1.	OPĆI DIO.....	2
1.1.	ELEKTROLITNE OTOPINE.....	2
1.2.	OTAPALA I VRSTE OTAPALA	4
1.3.	SVOJSTVA OTAPALA	7
1.3.1.	Gustoća.....	7
1.3.2.	Viskoznost.....	8
1.3.3.	Električna vodljivost	9
1.3.4.	Električna permitivnost	10
1.4.	SOLVATACIJA I HIDRATACIJA IONA	11
1.5.	IONSKA ASOCIJACIJA.....	12
1.5.1.	Asocijacijski razmak	13
1.6.	TROSTRUKI IONI.....	15
1.7.	MOLARNA PROVODNOST ELEKTROLITA	16
1.8.	NASTAJANJE KOMPLEKSA.....	19
1.8.1.	Stabilnost kompleksa	20
1.8.2.	Kelati nastali iz slobodnih iona	22
1.8.3.	Kemijski model provodnosti za reakciju asocijacije	23
1.9.	Model provodnosti trostrukih iona.....	25
2.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
2.1.	Priprema otapala.....	26
2.2.	Određivanje viskoznosti otapala	27
2.3.	Određivanje gustoće otapala	28
3.	REZULTATI I RASPRAVA	29
4.	ZAKLJUČAK	35
5.	LITERATURA.....	36

UVOD

Izborom specifičnog medija za proučavanje kemijskih procesa mogu se odrediti termodinamička i kinetička svojstva koja ovise o svojstvima medija. Posebno su značajna miješana otapala pa se uglavnom koriste dva otapala u različitim omjerima. Kako je voda najraširenije otapalo, najčešće se i koristi kao reakcijski medij u kombinaciji s nekim organskim otapalom (npr. alkohol-voda). U otapalima niske relativne električne permitivnosti dolazi do reakcije ionske asocijacije pri nižim koncentracijama, a kod većih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim kationima i anionima, pa nastaju trostruki ioni, a ovisno o otapalu i elektrolitu i veći agregati kao kvadrupolni ioni.

Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina mogu se izvesti granična molarna provodnost (Λ_0) i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju (K_A). Na promjene u interakciji ion-otapalo, a sukladno tome i u bazičnosti i strukturi samog otapala, mogu ukazati veličine ΔH^0 i ΔS^0 . Interakcije ion-ion opisuje termodinamička konstanta ravnoteže K_A , odnosno veličina ΔG^0 , a na njih uglavnom utječe relativna permitivnost otapala. Za obradu podataka koriste se kemijski modeli provodnosti utemeljeni na različitim jednadžbama za provodnost. Kemijskim modelom provodnosti može se procijeniti granična koncentracija nastajanja trostrukih iona u elektrolitnim otopinama.

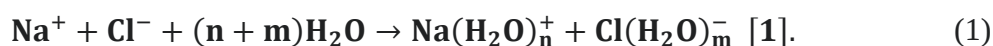
1. OPĆI DIO

1.1. ELEKTROLITNE OTOPINE

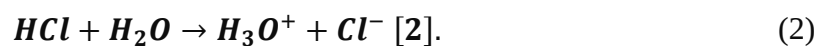
Elektroliti su sastavni dio elektrokemijskog sustava. Elektrolit je kemijski spoj koji je električki vodljiv ili to postaje u otopljenom ili rastaljenom stanju jer sadržava ili stvara pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj. Elektroliti koji su vodljivi u čvrstom stanju, kristalni su, ionski spojevi, u kojima se električni naboj prenosi ionima kroz šupljine u kristalnoj rešetki. Elektroliti koji postaju vodljivi tek u otopljenom ili rastaljenom stanju daju ione procesom elektrolitičke disocijacije.

Prema vrijednostima stupnja disocijacije, elektroliti su podijeljeni na slabe i jake elektrolite. Ako se promatra struktura elektrolita i priroda kemijske veze u njima, elektroliti se mogu podijeliti na prave i potencijalne elektrolite.

Pravi elektroliti ili ionofori su tvari izgrađene od iona i sadrže ione neovisno o agregatnom stanju. Njihove molekule se sastoje od iona i mogu lako disocirati. Tu spadaju tvari koje i u krutom stanju imaju ionsku kristalnu rešetku, to jest čiji su atomi povezani takozvanom ionskom vezom. Ako se takva čvrsta rešetka razori grijanjem, to jest ako se pravi elektrolit rastali, dobije se tekućina koja se sastoji samo od iona, te je s toga električki vodljiva. Kad se pravi elektrolit otopi u polarnom otapalu, dobije se otopina u kojoj se osim molekula otapala nalaze gotovo isključivo među sobom nepovezani (solvatni) ioni. Takve su otopine, zbog toga, također vodljive i vodljivost im je nezavisna od koncentracije otopine. U prave elektrolite spada većina anorganskih soli; disocijacija natrijevog klorida u vodi, na primjer, mogla bi se odrediti ovako:



Potencijalni elektroliti ili ionogeni su supstance koje ne sadrže formirane ione, nego ih stvaraju tek kad stupe u reakciju s nekim otapalom. U krutom stanju potencijalni elektroliti ne vode električnu struju. U potencijalne elektrolite spadaju spojevi s polarnom kovalentnom vezom. Tako na primjer HCl nije vodič električne struje ni u krutom ni u tekućem stanju, a vodena otopina HCl-a je jaki elektrolit, jer se u reakciji HCl-a s vodom stvaraju slobodni ioni prema jednadžbi:



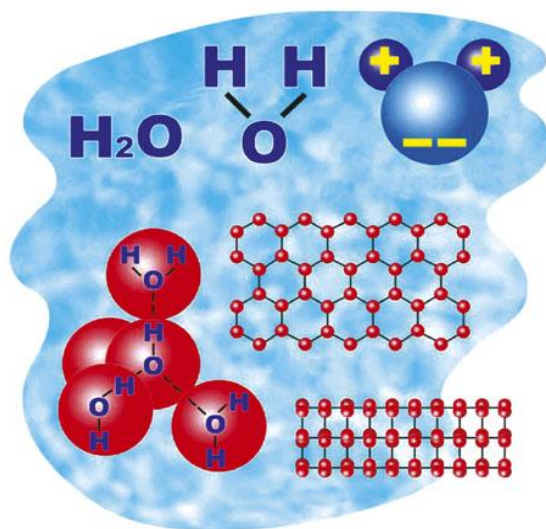
1.2. OTAPALA I VRSTE OTAPALA

Otapalo je kapljevina koja može otapati različite tvari i stvarati otopine. Otapalo je sastojak otopine kojeg ima u većoj količini od ostalih sastojaka. Po pravilu, svaka kapljevina ne može biti dobro otapalo za bilo koju supstancu, već samo za one s kojima ima izvjesne sličnosti. Za prave elektrolite (ionofore) dobra otapala su anorganska otapala koja imaju kovalentnu polarnu vezu. I potencijalni elektroliti (ionogeni) postaju dobri vodiči električne struje, to jest disociraju na ione, tek u otapalima s kovalentnom polarnom vezom [3].

Važna karakteristika otapala koji se koriste u otopinama elektrolita je vrijednost dielektrične konstante. S obzirom na dielektričnu konstantu imamo dvije vrste otapala, polarna otapala (s visokom dielektričnom konstantom), na primjer dimetil sulfoksid $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$, i nepolarna otapala (s niskom dielektričnom konstantom), na primjer ugljikovodici.

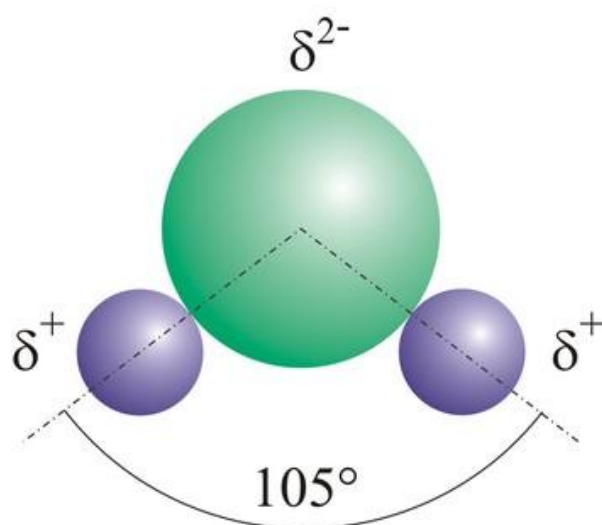
Kao otapala za elektrolite dolaze i tvari koje su na sobnoj temperaturi u tekućem stanju, kao voda, alkoholi i razne druge organske tekućine. Zatim i neke tvari koje su na sobnoj temperaturi u plinskom stanju, ali su pri nižim temperaturama u tekućem stanju. Tu spadaju amonijak, H_2S , HCN i neki drugi plinovi. Na povišenim temperaturama otopine anorganskih soli mogu poslužiti i kao otapala i kao sami elektroliti.

Kao otapalo za otopine elektrolita najviše se koristi voda. Voda je vrlo pogodno i vrlo pristupačno otapalo. Tekuća voda ima strukturu sličnu kao led. Na slici 1. prikazan je raspored molekula vode u strukturi leda. Četiri atoma vodika raspoređena su u vrhovima tetraedra oko atoma kisika u kristalnoj strukturi leda.



Slika 1. Raspored molekula vode u strukturi leda

Prilikom taljenja leda voda na nižim temperaturama uglavnom zadržava strukturu sličnu strukturi leda, dok povišenjem temperature raste i broj susjeda oko molekula vode i udaljenost među molekulama. Molekula vode u plinskom stanju ima strukturu trokuta. Dva atoma vodika stoje pod kutom od 105° prema kisiku što je dosta blisko vrijednosti kuta u tetraedru to jest 109.50° .



Slika 2. Struktura vode u plinskom stanju

Ako se usporede osobine vode s nekim drugim hidridima (NH_3 , H_2S , HF) primjećujemo da voda predstavlja izuzetak po visokoj točki tališta i vrelišta i velikoj entalpiji isparavanja.

Tablica 1. Usporedba vrijednosti točke tališta i vrelišta, te entalpije isparavanja za H_2O i NH_3 [2].

	Točka tališta °C	Točka vrelišta °C	Entalpija isparavanja kJ/mol
NH_3	-77.8	-33.5	23.35
H_2O	0	100	40.72

1.3. SVOJSTVA OTAPALA

Najvažnija svojstva otapala su: gustoća, viskoznost, električna vodljivost, električna permitivnost i slično.

1.3.1. Gustoća

Gustoća je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo nekog tijela ili tvari definirano kao količnik mase m i obujma (volumena) V nekog tijela ili kemijske tvari:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Mjerna jedinica za gustoću je kilogram po metru kubnom (kg/m^3). Ako je gustoća tijela ili tvari u svakoj točki jednaka kaže se da je tvar ili tijelo homogeno. Gustoća nije nepromjenjiva karakteristika neke tvari već ovisi o temperaturi, što vrijedi za sve tvari u svim agregatnim stanjima. Za plinovito agregatno stanje gustoća jako ovisi i o tlaku koji vlada u tom plinu. U pravilu, gustoća svih tvari opada s porastom temperature. To neće biti slučaj ako je toplinsko širenje na neki način spriječeno; na primjer, tada će se kod plinova povećati tlak, a kod čvrstih tvari će se pojaviti naprezanje. Najpoznatije odstupanje od uobičajenog pada gustoće s porastom temperature je anomalija vode.

Tablica 2. Prikaz gustoće vode pri različitim temperaturama [4].

TEMPERATURA (°C)	GUSTOĆA (kg/m^3)
100	958,400
60	983,200
25	997,048
15	999,107
4	999,972
0	999,839
-20	993,854
Vrijednost ispod 0°C se odnose na pothlađenu vodu	

1.3.2. Viskoznost

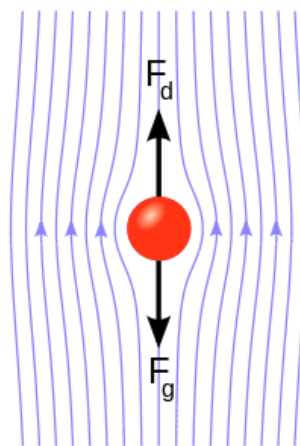
Viskoznost ili unutarnje trenje je trenje nastalo pri strujanju fluida (tekućine ili plina) zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Viskoznost uzrokuju međumolekulske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutog tijela kroz koje se ili oko kojeg se strujanje odvija.

Sila F koja djeluje na površinu između dvaju slojeva fluida razmjerna je gradijentu relativne brzine v , to jest brzini kojom se relativna brzina gibanja mijenja od sloja do sloja (dy):

$$F = -\eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

Predznak $-$ pokazuje da sila djeluje suprotno smjeru gibanja brzine. Koeficijent viskoznosti η naziva se dinamička viskoznost, a mjeri se u paskal sekundama (Pas). Koeficijent viskoznosti smanjuje se s povećanjem temperature, jer toplinsko gibanje smanjuje privlačne međumolekulske sile.

Otpor gibanju čvrstih tijela kroz fluid ovisi o dimenziji i obliku tijela, brzini gibanja, dinamičkoj viskoznosti i gustoći fluida. Za glatku kuglu promjera r koja se malom brzinom v giba u fluidu dinamičke viskoznosti η , ili taj fluid laminarno struji oko nje, otpor je $F_d = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ (Stokesov zakon). Taj zakon vrijedi samo za male brzine strujanja fluida (laminarno strujanje). Za veće brzine strujanje postaje turbulentno i sila otpora povećava se kvadratom brzine.



Slika 3. Prikaz Stokes-ovog zakona

Viskoznost ne treba uspoređivati s gustoćom tekućine. Tako na primjer tekuća ljepljiva imaju i stotinu puta veću viskoznost od vode, dok im je gustoća otprilike jednaka s gustoćom vode pri jednakoj temperaturi.

Viskoznost i vrlo razrijeđenih otopina može biti 10 ili 20 puta veća od viskoznosti čistog otapala. Viskoznost otapala i polimernih otopina može se odrediti u kapilarnim viskozimetrima.

Tablica 3. Prikaz nekih tvari i njihov koeficijent viskoznosti η [5].

fluid	voda (20°C)	voda (100°C)	etanol (20°C)	krv (37°C)	motorno ulje SAE30 (0°C)	motorno ulje SAE30 (20°C)	benzin (20°C)	zrak (20°C)	vodik (20°C)
η/Pas	1	0,28	0,11	4	110	30	0,29	0,018	0,0009

1.3.3. Električna vodljivost

Električna vodljivost (oznaka: G) je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo tijela da propušta električnu struju, veličina recipročna (obrnuto razmjerna) električnom otporu R :

$$G = \frac{1}{R} \quad (5)$$

Električna vodljivost je količnik jakosti struje I koja teče kroz električni vodič i električnog napona U između njegovih krajeva:

$$G = \frac{I}{U} \quad (6)$$

Mjerna jedinica električne vodljivosti je simens (S) [6].

1.3.4. Električna permitivnost

Permitivnost, dielektrična permitivnost ili dielektričnost (oznaka: ε) je fizikalna veličina koja opisuje utjecaj dielektrika na međudjelovanje električnih naboja. Ako su električni naboji točkasti i udaljenost između njih stalna, električna sila među njima obrnuto je razmjerna dielektričnoj permitivnosti. Može se definirati i kao konstanta razmjernosti:

$$\varepsilon = \frac{D}{E} \quad (7)$$

gdje je: D – vektor električne indukcije, a E – vektor jakosti električnog polja. Mjerna jedinica dielektrične permitivnosti je Farad po metru (F/m).

Columbov zakon je jedan od osnovnih zakona elektrostatike a on glasi: „električna sila F između dvaju električnih naboja točkastih tijela razmjerna je količinama električnog naboja q , a obrnuto razmjerna kvadratu udaljenosti r između tijela“.

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (8)$$

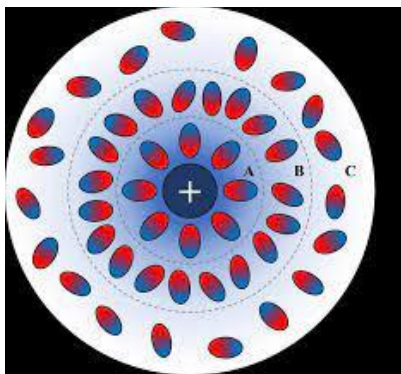
Dielektrik ili izolator je tvar ili medij koji ne vodi električnu struju, to jest vakuum i tvar koja sadrži zanemariv broj slobodnih elektrona i iona koji se mogu gibati pod utjecajem vanjskog električnog polja [7].

1.4. SOLVATACIJA I HIDRATACIJA IONA

Solvatacija je spajanje molekula otapala s ionima, molekulama i koloidnim česticama otopljene tvari u više ili manje stabilne tvorevine, koje nazivamo solvati. Ako je otapalo voda proces se naziva hidratacija a produkti hidratacije su hidrati.

Većina pravih elektrolita – anorganskih soli, otapa se veoma lako u vodi bez velikog toplinskog efekta, stabilni su pri visokim temperaturama i imaju visoke vrijednosti energije kristalne rešetke. Lakoća kojom se ionski spojevi otapaju u polarnim otapalima može se protumačiti jedino ako se shvati da se u procesu otapanja oslobađa neka energija, koja je istog reda veličine kao što je energija razaranja kristalne rešetke ionskih spojeva. Solvatacija se sastoji u povezivanju molekula otapala s ionom elektrolita koji se otapaju elektrostatičkim silama interakcije između naboja dipola i naboja iona.

Solvatacija iona je proces građenja solvatiziranog kompleksa između iona i molekula otapala. Solvatizirani kompleks najčešće ima ion kao centar oko kojeg su u prvom sloju elektrostatički čvrsto vezane molekule otapala u neposrednoj blizini iona. Drugi sloj solvatiziranog kompleksa čine molekule otapala koje su dalje od centralnog iona i samo su usmjerene. U termičkom kretanju iona drugi sloj kompleksa ne sudjeluje dok se prvi kreće zajedno s njim.



Slika 4. Model hidratiziranog iona

Oko hidratiziranog iona postoje tri područja A, B, C. U području A voda je nepokretna u odnosu na ion. Čvrsto je vezana za ion i po strukturi je slična ledu. U području B, voda se nalazi u stanju koje je slično topljenju leda, odnosno narušavanju strukture leda, dok je C područje u kojem ion više ne utječe na vodu i ne remeti njezinu strukturu. U području B sukobljavaju se utjecaji iona i vode, karakteristični za područje A, i privlačenja između samih molekula voda što odgovara području C [2].

1.5. IONSKA ASOCIJACIJA

Ionska asocijacija (stvaranje ionskih parova) dovodi do razlike između vodljivosti dobivenih iz teorije i eksperimentalnih vrijednosti vodljivosti, točnije jednadžbi za potpuno disocirane elektrolite.

Na stvaranje ionskih parova utječe smanjenje dielektrične konstante otapala, porast naboja iona te povećanje koncentracije elektrolita.

Oni ionski parovi koji su nastali od simetričnih elektrolita ne pridonose vodljivosti otopine i neutralne su čestice.

Molarna provodnost opada s porastom koncentracije. Međutim, daljnjim porastom koncentracije ona počinje rasti zbog stvaranja trostrukih iona.

Otapanjem elektrolita $K^{z+} A^{z-}$ u odgovarajućem otapalu S u prvom stupnju nastaju solvatirani kationi ($K^{z+}nS$) i anioni ($A^{z-}mS$) nakon čega može doći do solvatiranih ionskih parova prema izrazu:

$$(K^{z+}nS) + (A^{z-}mS) = (K^{z+}SSA^{z-}) + (n + m - 2)S, \quad (9)$$

gdje n i m predstavljaju broj molekula otapala.

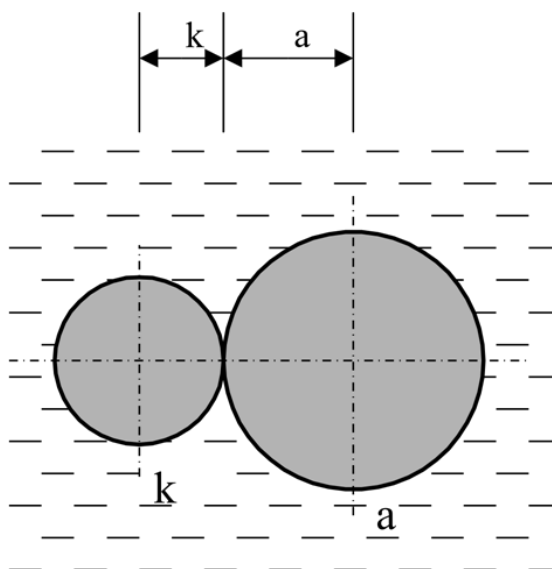
Na svojstva elektrolitnih otopina najveći utjecaj imaju Columbove privlačne sile velikog dometa koje djeluju između dvaju iona suprotnog naboja. Osim sila velikog dometa, među molekulama otapala, te molekulama otapala i iona djeluju i sile kratkog dometa. U pravilu, svi elektroliti stvaraju ionske parove u otopinama s električnom permitivnošću manjom od 40. U otapalima s niskom električnom permitivnošću manja je sposobnost odvajanja suprotno nabijenih iona i time se povećava mogućnost stvaranja ionskih parova. Stvaranje ionskih parova ovisi još i o koncentraciji elektrolita, te naboju iona. Povećavanjem koncentracije elektrolita smanjuje se udaljenost među ionima i raste mogućnost stvaranja ionskih parova, a porastom naboja iona rastu među ionske privlačne sile i mogućnost asocijacije iona [8].

1.5.1. Asocijacijski razmak

Udaljenost između centara dvaju iona koji su suprotno nabijeni pri najvećoj udaljenosti u ionskom paru ili pri najvećem približavanju predstavlja asocijacijski razmak.

Asocijacijski razmak opisan je različitim teorijskim modelima.

Prema "primitivnom modelu" udaljenost središta aniona i kationa kod najvećeg približavanja predstavlja sumu kristalografskih radijusa tih iona (slika 5). Oni ioni koji su suprotnog naboja i čije se krute sfere dodiruju, smatraju se asociiranima.



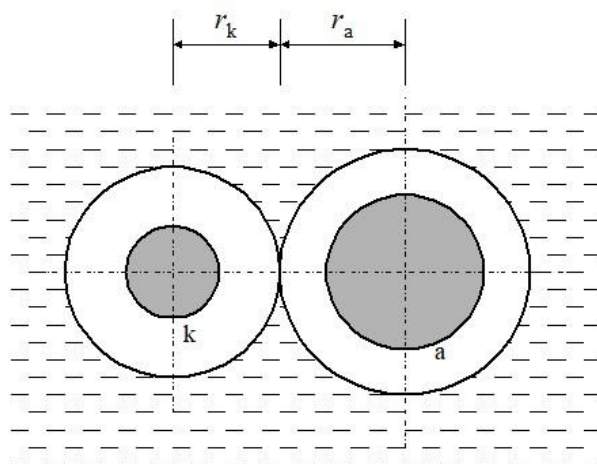
Slika 5. Najveće približavanje dvaju iona prema "primitivnom modelu"

Prema "novom modelu" svi ioni suprotnog naboja čije koosfere se ili preklapaju ili dodiruju (slika 6) smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja.

Prema Bjerrumovom modelu najveću vjerojatnost nalaženja dvaju iona suprotnog naboja je na udaljenosti q . Udaljenost q naziva se Bjerrumov kritični razmak. Ione na većoj udaljenosti smatrao je slobodnima, a one na manjoj sparenima. Za dva sparena iona Bjerrumove sfere prikazane su na slici 7. Za određivanje vjerojatnosti koristio je "primitivni model" Delye i Hückela, Boltzmannov zakon razdiobe i Columbov zakon. Kritičan razmak opisan je izrazom $q = \epsilon/2$, gdje je

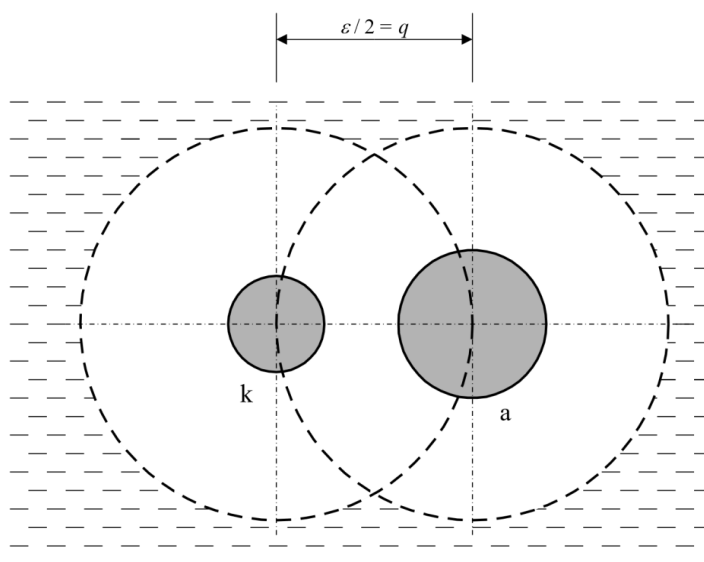
$$\epsilon = z_+ z_- e^2 / (DkT) \quad (10)$$

a k je Boltzmannova konstanta [9,10].



Slika 6. Najveći razmak među ionima u ionskom paru prema "novom modelu"

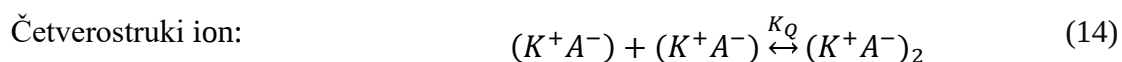
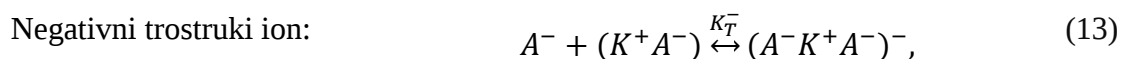
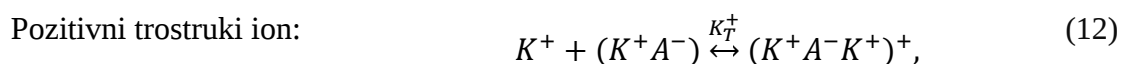
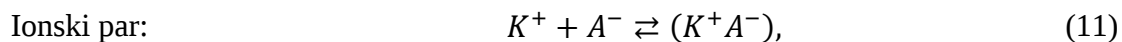
$$(r = r_a + r_k)$$



Slika 7. Bjerrumov kritični razmak q

1.6. TROSTRUKI IONI

Trostruki ioni nastaju tako što u otopinama simetričnih elektrolita tipa 1:1 kod povišenih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim anionima i kationima, a ovisno o otapalu i elektrolitu i veći agregati kao kvadrupolni ioni. Navedene reakcije prikazane su sljedećim ravnotežnim reakcijama:



Konstanta za reakciju asocijacije ionskog para K_A , konstanta za pozitivne trostruke ione K_T^+ te konstanta za negativne trostruke ione K_T^- predstavljaju termodinamičke ravnoteže i dane su izrazima:

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_+a_-}; \quad K_T^+ = \frac{a_T^+}{a_{IP}a_+}; \quad K_T^- = \frac{a_T^-}{a_{IP}a_-}$$

Stvaranje trostrukih iona raste s porastom koncentracije elektrolita i naboja iona, a opada s povećanjem električne permitivnosti otapala. Trostruki ioni su nabijene čestice pa samim time povećanjem koncentracije elektrolita raste i provodnost otopine. U nevedenim otopinama niske permitivnosti ionske parove, trostruke ione i veće agregate stvaraju samo simetrični elektroliti tipa 1:1. Elektroliti tipa 2:2 i više, slabo su topljivi u nevedenim otopinama. Nastajanje ionskih parova i većih agregata može se proučavati ispitivanjem njihovih termodinamičkih, transportnih i spektroskopskih svojstava. Mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama predstavlja najprecizniju metodu za određivanje konstante reakcije asocijacije [11,12].

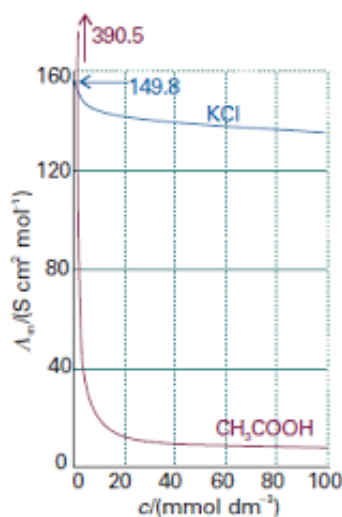
1.7. MOLARNA PROVODNOST ELEKTROLITA

Električna provodnost otopine elektrolita mijenja se s promjenom koncentracije. Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju i time omogućuje usporedbu raznih elektrolita naziva se molarna provodnost Λ , a definirana je relacijom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (15)$$

gdje je c množinska koncentracija elektrolita, a κ je električna provodnost. SI jedinica za molarnu provodnost je ($\text{S cm}^2 / \text{mol}$). Molarna provodnost je fizikalna veličina s pomoću koje iskazujemo sposobnost vođenja struje različitih elektrolita. Možemo je neizravno odrediti mjerenjem električne vodljivosti elektrolitne otopine u konduktometrijskoj ćeliji, uz poznavanje konstante ćelije i koncentracije elektrolita.

Povećavanjem koncentracije slabih iona dolazi do smanjivanja molarne provodnosti, takva pojava može se objasniti nepotpunom disocijacijom. Kod vrlo malih koncentracija slabih elektrolita stupanj disocijacije se naglo povećava.



Slika 8. Promjena molarne provodnosti povećavanjem koncentracije za jake (KCl) i slabe (CH₃COOH) elektrolite

Na slici 8 možemo primijetiti da postoje dvije vrste elektrolita. Jake elektrolite, u ovom slučaju *KCl*, odlikuje lagano smanjenje molarne provodnosti s porastom koncentracije.

Slabe elektrolite, u ovom slučaju (CH_3COOH), odlikuje oštar pad koncentracije molarne provodnosti s porastom koncentracije slabih elektrolita.

Smanjivanjem vrijednosti molarne provodnosti (Λ) s porastom koncentracije Kraus i Bray su objasnili isključivo smanjenjem stupnja disocijacije (α). Stupanj disocijacije dan je omjerom Λ/Λ_0 i uveden je u izraz za koncentracijsku konstantu disocijacije (K_c) kako bi se dobila jednadžba koja pokazuje ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c \cdot \Lambda}{K_c \cdot \Lambda_0^2}. \quad (16)$$

Debye i Hückel su 1923. godine su objasnili promjenu molarne provodnosti slobodnih iona s promjenom koncentracije pomoću teorije o među ionskom djelovanju. Prema toj teoriji, formira se ionska atmosfera oko svakog iona suprotnog naboja kao posljedica elektrostatskih sila. Svojstva takve otopine, kako termodinamička tako i kinetička, određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere. Treba istaknuti dva efekta koja smanjuju ionsku provodnost:

- Elektroforetski efekt predstavlja utjecaj ionske atmosfere na gibanje centralnog iona zbog vanjskog električnog polja. Pod utjecajem električnog polja dolazi do toga da se centralni ion pomiče i sa sobom povlači svoju ionsku atmosferu. Između ionske atmosfere i otapala odvija se neprestana izmjena molekula. Ioni putuju kroz molekule otapala koje se kreću u suprotnom smjeru, smanjuje se pokretljivost iona i povećava sila trenja.
- Efekt relaksacije opisuje brzinu obnavljanja ionske atmosfere oko iona u gibanju. Pod utjecajem električnog polja centralni ion putuje u suprotnom smjeru od ionske atmosfere. Prije formiranja nove ionske atmosfere stara se izobličuje i zaostaje iza centralnog iona, a taj proces usporava njegovo gibanje. Ioni iz razgrađene ionske atmosfere formiraju novu ionsku atmosferu oko nekog drugog centralnog iona nakon što je došlo do raspada ionske atmosfere.

Onsager je proširio jednadžbu za provodnost koju su osmislili Debye-Hückel tako da je uzeo u obzir kaotično (termičko) gibanje iona. Debye-Hückel-Onsagerova izvedena je za simetrične potpuno disocirane elektrolite:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2}, \quad (17)$$

$$S = B_1 \Lambda_0 + B_2 \quad (18)$$

gdje je S granični nagib. Članovi B_1 (relaksacijski) i B_2 (elektroforetski) su konstante ovisne o temperaturi, naboju iona i otapalu. Relacija (17) je teorijski dokaz Kohlrauschova zakona. Jednadžba (17) vrijedi samo za jako razrijeđene otopine, zbog ne savršenosti iona u otopini kao i zbog matematičke aproksimacije prilikom izvođenja.

Sljedeći korak u razvoju jednadžbi bio je uvođenje tzv. "primitivnog modela". Prema "primitivnom modelu" ion je zamišljen kao kruta nabijena sfera koja se ne može polarizirati. Otapalo ima svojstvo elektrostatskog i hidrodinamičkog kontinuuma. Djelovanje Columbovih sila velikog dometa kao i svojstvo kontinuuma protežu se sve do površine krute sfere.

Na temelju "primitivnog modela" nove jednadžbe razvili su neovisno Pitts, Fuoss i Onsager, Fuoss, Osanger i Skinner, Kraeft, Murphy i Cohen, Carman, Quint i Viallard, Justice i Ebeling. Najpoznatija je jednadžba Fuoss-Hsia koju je uz neke matematičke aproksimacije Fernández-Prini dao u jednostavnijem obliku:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S c^{1/2} + E c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2}. \quad (19)$$

Parametri E , J_1, J_2 ovise o temperaturi (T), valencijskom broju iona dielektričnoj konstanti (D), viskoznosti otapala (η), graničnoj molarnoj provodnosti (Λ_0). Parametri J_1 i J_2 ovise još i o prosječnom promjeru iona a ($a = a_+ + a_-$).

Lee i Wheaton su prema novom modelu razvili jednadžbu provodnosti za proizvoljan ionskih vrsta bilo koje valencije u otopini. Redukcijom općeg oblika dobije se jednadžba za simetrični tip elektrolita u sljedećem obliku:

$$\Lambda = \Lambda_0 [1 + C_1 \epsilon \kappa + C_2 (\epsilon \kappa)^2 + C_3 (\epsilon \kappa)^3] - [B_2 c^{1/2} / (1 + t)] [1 + C_4 \epsilon \kappa + C_5 (\epsilon \kappa)^2 + t/12], \quad (20)$$

gdje su koeficijenti C_1 - C_5 složene funkcije od $t = \kappa R$ (gdje je R asocijacijski razmak), a ϵ je promjer tzv. "Bjerrumove sfere" [2,10,13-26].

1.8. NASTAJANJE KOMPLEKSA

Kompleksi su kemijski spojevi koji se sastoje od središnjeg iona (kationa) koji je okružen određenim brojem atomskih skupina (molekula ili iona) koje nazivamo ligandi.

Ligand je neki ion ili molekula koja daje elektronski par ionu metala te s njim tvori kovalentnu vezu. Ligandi moraju imati najmanje jedan slobodni elektronski par za stvaranje veze. S obzirom na broj slobodnih elektronskih parova, ligandi mogu biti: monodentatni, bidentatni, tridentatni, tetradentatni, pentadentatni, heksadentatni. Monodentatni ligandi vezuju se za ione metala samo jednim elektronskim parom, dok polidentatni ligandi jesu ligandi koji se vezuju za ion metala preko više elektronskih parova.

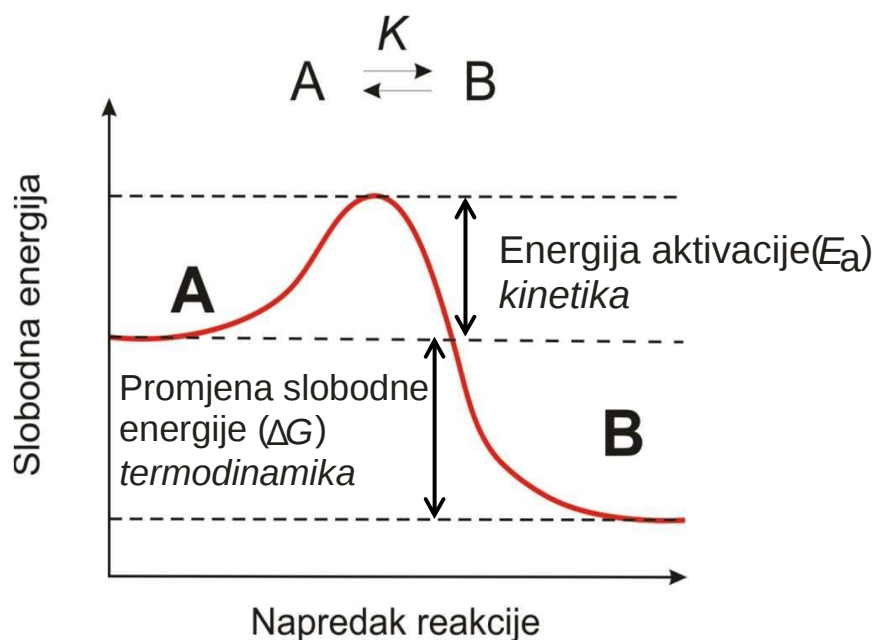
Između središnjeg iona i liganda nastaje posebna kemijska veza koju nazivamo koordinacijska veza zbog pravilnog rasporeda oko središnjeg iona. Umjesto zajedničkog elektronskog para u koji obje strane daju po jedan elektron, ligandi raspolažu s vlastitim nepodijeljenim elektronskim parom koji jednostrano ulažu u vezu sa središnjim ionom zbog međusobne elektrostatske privlačnosti. Time središnji ion elektronima popunjava prazne elektronske orbitale, postiže stabilniju elektronsku konfiguraciju i time nižu energiju.

Kemijski spojevi nastaju povezivanje atoma koji teže ostvariti elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog plina. Ioni prijelaznih metala nemaju elektronsku konfiguraciju plemenitog plina pa je ostvaruju vezivanjem s ionima ili molekulama koje imaju ne podijeljeni elektronski par. Ioni prijelaznih metala nazivaju se središnji ioni, a ioni i molekule koje ga okružuju nazivaju se ligandi. Veza između središnjeg atoma i liganda uglavnom je kovalentna ili donor-akceptorska. Središnji ion je pozitivna čestica velike ionizacijske energije.

Ioni metala su prije dodatka liganda okruženi molekulama otapala. Zbog navedenog ligandi ne zaposjedaju slobodna mjesta u koordinacijskoj sferi nego se ugrađuju u strukturu kompleksa procesom istiskivanja molekula otapala (H_2O). Zamjena molekula otapala teče postupno, što znači da u reakciji s monodentatnim ligandom ioni metala najprije gube jednu molekulu vode, zatim drugu i dalje u skladu s tim pravilom. Broj zamijenjenih molekula ovisit će o koncentraciji dodanog liganda. Ovisno o prirodni liganda u svakom koraku nastajanja kompleksa zamjenjuje se jedna ili više molekula

vode. Opće je pravilo da se vrijednost konstante nastajanja novog kompleksa smanjuje svakim novim vezanjem liganda, zbog triju razloga: statike, naboja i prostora. Naime, kada prva skupina liganada zaposjedne mjesta na ionima metala, sljedeći korak smanjuje mogućnosti jer je manje raspoloživih mjesta. Nadalje, pozitivan naboj iona metala se smanjuje, a time i njegova sposobnost privlačenja liganda. Čak može doći i do odbijanja od grupe liganada koji se već nalaze na metalu. Treći je razlog velika dimenzija liganada zbog koje su reakcije prostorno ograničene.

1.8.1. Stabilnost kompleksa



Slika 9. Grafički prikaz stabilnosti kompleksa

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k) \quad (21)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (22)$$

$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right) \quad (23)$$

Termodinamička stabilnost se odnosi na stanje ravnoteže i uspoređuje polaznu i završnu točku – B je stabilniji od A.

Općenito, što se tiče termodinamičke stabilnosti vrijedi da su stabilniji kompleksi u kojima centralni ion postiže konfiguraciju plemenitog plina.

Primjer su sljedeće reakcije primanja (Fe^{3+} i Cu^{2+}) ili otpuštanja (Co^{2+}) elektrona:



Na stabilnost kompleksnog iona utječe:

- Elektrostatski faktor – što je ionski potencijal (z/r) veći, jače je elektrostatsko privlačenje liganada. Smanjenjem r raste ionski potencijal, a time i stabilnost kompleksa.
- Moć polarizacije centralnog iona pridonosi kovalentnom karakteru veze a time i većoj stabilnosti kompleksa. Moć polarizacije (p) centralnog atoma je njegova moć da privuče elektronski oblak liganda.
- Sklonost liganda polarizaciji je manja što je elektronegativnost njegovog donorskog atoma veća ($\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P} < \text{Se}$)
- Preveliko donorstvo može dovesti do smanjenja stabilnosti zbog povećanja negativnog naboja na metalnom ionu, ali ako se može ostvariti π veza onda će se stabilnost povećati.

Kinetička stabilnost se odnosi na brzinu reakcije koja ovisi o energiji aktivacije – reakcija u smjeru nastajanja B je brža od suprotne reakcije.

Općenito što se tiče kinetičke stabilnosti vrijedi da se reaktivnost kompleksnog spoja, odnosi na brzinu zamjene njegovih liganada s drugim ligandima. Reaktivnost (brzina zamjene liganda kompleksa s drugim ligandima) ovisi o energiji aktivacije, to jest energiji nastajanja aktiviranog kompleksa.

Inertni kompleksi su kompleksi prijelaznih metala koji se mogu podvrgnuti reakcijama supstitucije vrlo sporo. Ponekad ti kompleksi ne prolaze nikakvu reakciju supstitucije.

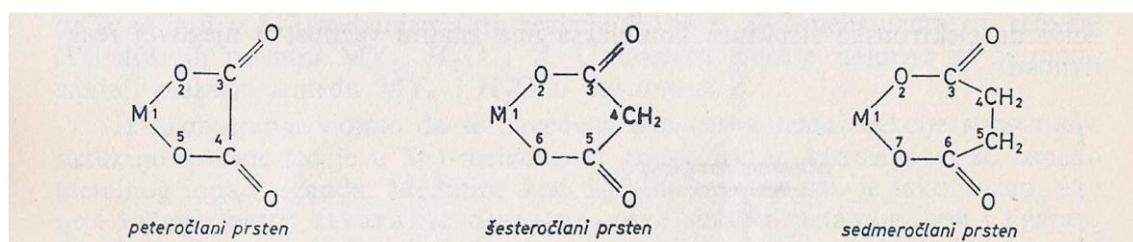
Inertni kompleksi su „inertni“ jer imaju veliku aktivacijsku energiju koja može spriječiti ligande da prođu bilo kakvu reakciju supstitucije. Stoga su inertni kompleksi kinetički stabilni spojevi.

Labilni kompleksi su kompleksi prijelaznih metala koji mogu brzo proći reakcije supstitucije. Drugim riječima, labilni kompleksi lako prolaze reakcije supstitucije kada postoji prikladan ligand za supstituciju. Ovi se kompleksi podvrgavaju brzom supstituciji jer imaju vrlo nisku barijeru aktivacijske energije. Stoga su ti labilni kompleksi kinetički nestabilni spojevi.

1.8.2. Kelati nastali iz slobodnih iona

Kelatni efekt – stabilnost kompleksa znatno raste koordiniranjem s polidentatnim ligandima, to jest nastajanje kelatnih kompleksa – tzv. kelatni efekt. Stabilnost kelatnog kompleksa uzrokovana je:

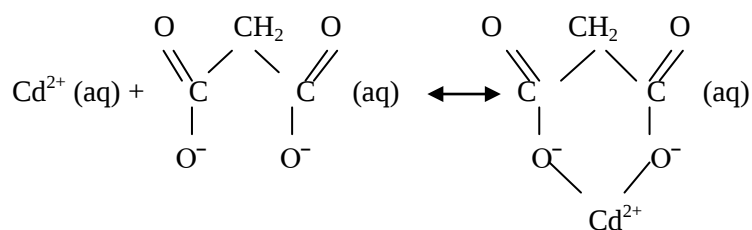
- Prstenastom strukturom (sterički efekt) iz koje su istisnute molekule otapala (vode)



Slika 10. Prikaz prstenaste strukture

- Postojanje veze s centralnim atomom i ako biva istisnut molekulom otapala (vode) s jednog koordinacijskog mjesta
- Potpunijom desolvatacijom (dehidratacijom) jer jedan jedini ligand istisne više molekula otapala (vode) čime raste broj čestica sustava, odnosno raste entropija sustava.

U slučaju kada ligand ima dva naboja koji se nalaze na različitim atomima u ligandu, onda se može vezati na ion preko ta dva atoma, koje zovemo donorima, a ako su veze između metala i donorskog atoma kovalentne, nastale komplekse nazivamo kelatima:



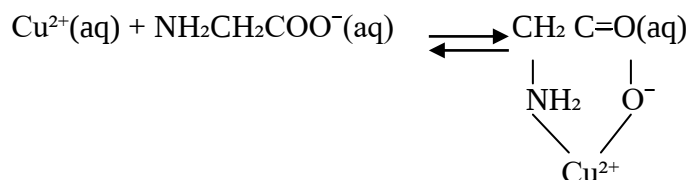
Ligandi mogu biti ioni kao u gornjem primjeru, ali oni također mogu biti neutralne molekule sa separiranim nabojima (zwitterionskom obliku), na primjer anioni aminokiseline kao što su glicinati. U tom slučaju može doći do reakcije asocijacije i stvaranja ionskog para između metalnog kationa i karboksilatnog iona ili do stvaranja kelata preko amino skupine. Produkt dakle može biti:

➤ Ionski par



ili

➤ Kelat



UV – VIS spektrofotometrijska mjerenja u otopini ukazuju na to da je asociirana vrsta u ovom slučaju kelat [26,27].

1.8.3. Kemijski model provodnosti za reakciju asocijacije

Reakcija asocijacije kalijevog bromida prikazana je izrazom:



Ionskom asocijacijom se smanjuje broj slobodnih iona elektrolita. Povezivanjem jednačbi za provodnost sa stupnjem disocijacije α i termodinamičkom konstantom asocijacije K_A dobije se izraz za kemijski model provodnosti λ :

$$\lambda = \Lambda_{ca}/(1 + K_A c a y_{\pm}^2), \quad (28)$$

$y_{\pm}$ srednji koeficijent aktiviteta slobodnih iona koncentracije $c\alpha$. Srednji koeficijent aktiviteta u gore navedenoj jednadžbi računa se prema Debye-u i Hückelu:

$$y_{\pm}^2 = \exp[-2\kappa q/(1 + \kappa R)] \quad (29)$$

gdje asocijacijski razmak R predstavlja udaljenost između centara dvaju suprotno nabijenih iona pri najvećem približavanju u slobodnom stanju ili pri najvećoj razdvojenosti u ionskom paru, a κ je Debyeov parametar:

$$q = e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT \quad (30)$$

$$\kappa^2 = 16\pi N_a q a c. \quad (31)$$

Kao vrijednost Λ_{ca} u gornjem izrazu uvodi se jednadžba za provodnost jakih elektrolita Fuoss-Hsia koja se tako postavljena odnosi na frakciju $c\alpha$ slobodnih iona slabog elektrolita, (model FHFP):

$$\Lambda_{ca} = \Lambda_0 - S(c\alpha)^{1/2} + E c\alpha \ln(c\alpha) + J_1(c\alpha) - J_2(c\alpha)^{3/2}. \quad (32)$$

Rješenja kemijskog modela su granična molarna provodnost Λ_0 i termodinamička konstanta ravnoteže K_A za reakciju asocijacije.

1.9. Model provodnosti trostrukih iona

U otopinama simetričnih elektrolita tipa 1:1 kod većih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim kationima i anionima, pa nastaju trostruki ioni.

Obično se pretpostavlja jednaka vjerojatnost formiranja trostrukih kationa i aniona, što ima za posljedicu da su i ravnotežne konstante jednake: $K_T^+ = K_T^- = K_T$. Model provodnosti trostrukih iona dan je izrazom

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{ci}}{\Lambda_0} (\alpha \Lambda_0 + \alpha_T \Lambda_0^T). \quad (33)$$

Kao vrijednost Λ_{ci} u izrazu uvodi se jednadžba za provodnost jakih elektrolita Fuoss-Hsia (model TRIPLFHFP); s α i α_T označava se dio ionskih parova, odnosno trostrukih iona nastao od 1 mola elektrolita. Rješenja modela su granična molarna provodnost trostrukih iona Λ_0^T i termodinamička konstanta ravnoteže K_T za reakciju nastajanja trostrukih iona.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema otopala

Za pripremu 90% butan-2-ola pomiješano je 9,9990 g destilirane vode i 90,0012 g butan-2-ola (Merck). Uzorci su izvagani na analitičkoj vagi Radwag .



Slika 11. Analitička vaga

2.2. Određivanje viskoznosti otapala

Za određivanje koeficijenta viskoznosti otapala korišten je Ubbelohdeov viskozimetar.

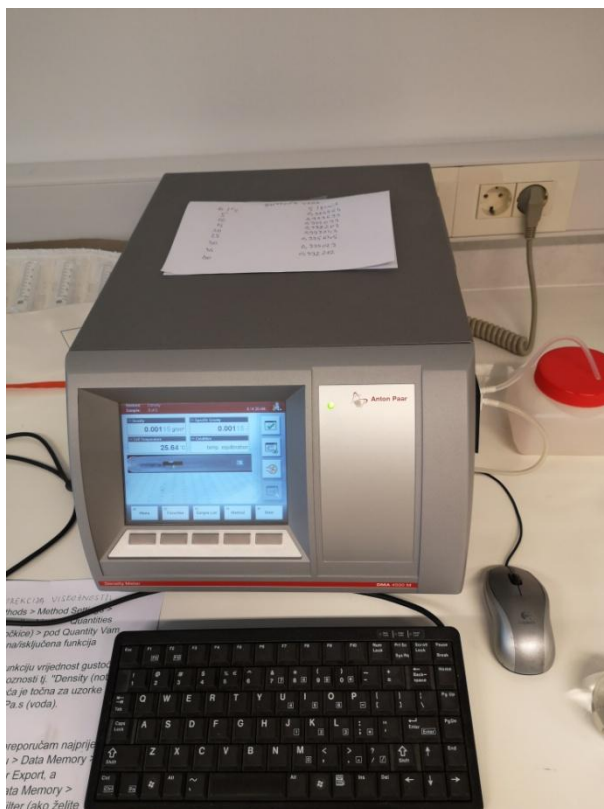


Slika 12. Ubbelohdeov viskozimetar

Ubbelohedov viskozimetar prikazan je na slici 12. Na cijev broj 1 stavi se propipeta, a cijev broj 2 se začepi prstom, te se pomoću propipete usiše tekućina nepoznate viskoznosti do vrha cijevi 1. Zatim se prekine s usisavanjem, a nakon dizanja prsta zrak počinje strujiti kroz cijev broj 2. Kad meniskus tekućine dođe na oznaku A pokrene se štoperica i mjeri se vrijeme protjecanja, dok taj isti meniskus ne dođe do oznake P.

2.3. Određivanje gustoće otapala

Za određivanje gustoće otapala korišten je mjerač gustoće Anton Paar model DMA 4500M. Gustoća je mjerena pri temperaturi od 25°C.



Slika 13. Uređaj za mjerenje gustoće Anton Paar DMA 4500 M

3. REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 4 prikazane su vrijednosti viskoznosti 90 % butan-2-ola pri temperaturi od 25°C.

Tablica 4. Vrijeme protjecanja (t), srednje vrijeme protjecanja (t_{sred}) i viskoznost (η) vode i 90 % butan-2-ola

	voda	butan-2-ol 90%
t_1/s	96,12	353,57
t_2/s	96,76	365,28
t_3/s	95,18	366,63
t_4/s	97,40	365,43
t_5/s	96,34	366,77
t_{sred}/s	96,36	363,54
$\eta/mPa \cdot s$	0,8902	2,7765

Za računanje dinamičke viskoznosti 90 % butan-2-ola korišten je izraz:

$$\eta_{\text{butan-2-ol}} = \eta_{\text{voda}} \cdot \frac{\rho_{\text{butan-2-ol}} \cdot t_{\text{butan-2-ol}}}{\rho_{\text{voda}} \cdot t_{\text{voda}}} \quad (34)$$

$$\eta_{\text{butan-2-ol}} = 0,8902 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \frac{824,27 \text{ kg/m}^3 \cdot 353,54 \text{ s}}{997,04 \text{ kg/m}^3 \cdot 96,36 \text{ s}}$$

$$\eta_{\text{butan-2-ol}} = 2,7765 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

Gustoća 90 % butan-2-ola pri temperaturi od 25 °C iznosi $\rho = 0,82427 \text{ g/cm}^3$ ili

$$\rho = 824,27 \text{ kg/m}^3$$

Gustoća vode pri temperaturi od 25°C iznosi $\rho = 0,99704 \text{ g/cm}^3$ ili

$$\rho = 997,04 \text{ kg/m}^3$$

Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona

U svrhu procjene granične koncentracije nastajanja trostrukih iona u 90 mas. %-tnom butan-2-olu, kemijskim modelom provodnosti izgrađenim na jednadžbi FHFP obrađene su vrijednosti molarne provodnosti otopina KBr u širokom koncentracijskom području. Vrijednosti eksperimentalnih molarnih provodnosti i koncentracija kalijevog bromida u 90 mas. %-tnom butan-2-olu pri 25°C korištenih za određivanje standardne devijacije rezultat su ranije provedenih konduktometrijskih mjerenja u Zavodu za fizikalnu kemiju i prikazane su u tablici 5.

Preciznost kojom je određen model provodnosti opisuje standardna devijacija (sd) koja se određuje iz odstupanja eksperimentalnih molarnih provodnosti (Λ) od vrijednosti dobivenih modelom FHFP (λ):

$$sd = \Sigma(\Lambda - \lambda)^2 / (n - 2) \quad (35)$$

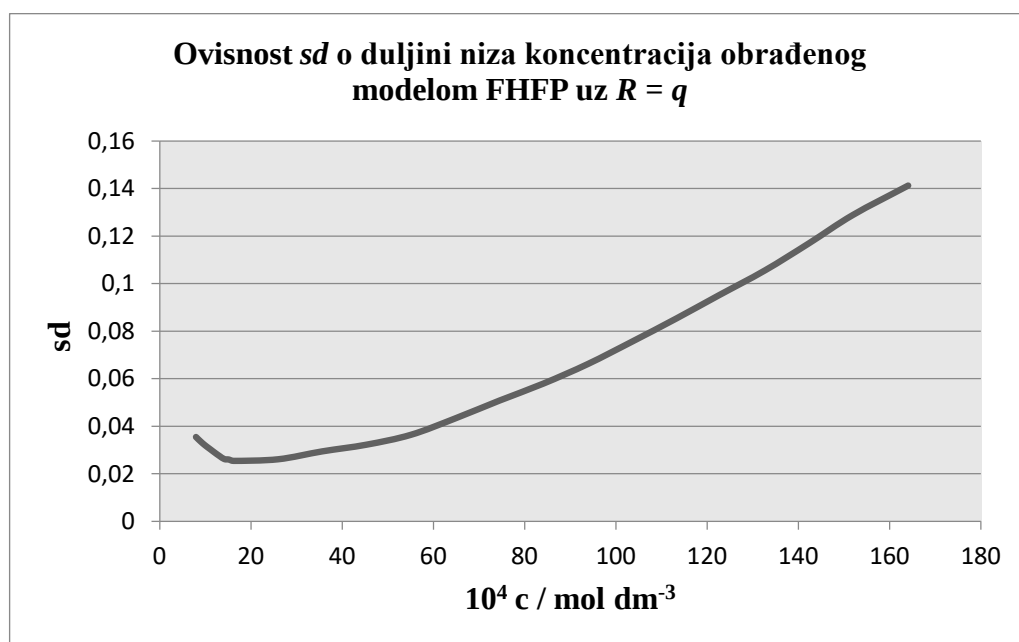
n je broj koncentracija.

Tablica 5. Vrijednosti koncentracije, eksperimentalnih molarnih provodnosti Λ i standardne devijacije sd dobivenih FHFP modelom uz $R = q$ za KBr u 90 % -butan-2-olu pri 25 °C

$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	sd
7,9202	11,948	0,03552
8,9236	11,628	0,03366
9,9346	11,323	0,03199
11,021	11,029	0,03042
12,071	10,775	0,02889
13,084	10,549	0,02752
14,133	10,339	0,02625
15,15	10,172	0,02605
16,186	9,985	0,02549
25,923	8,731	0,02616
35,626	7,942	0,02949
45,329	7,356	0,03231
55,024	6,915	0,03644
64,713	6,574	0,04331
74,428	6,282	0,05083
84,117	6,028	0,05802
93,814	5,817	0,06621
103,52	5,636	0,07563
113,21	5,469	0,08535
122,49	5,324	0,09506
132,61	5,184	0,10554
142,25	5,068	0,11693
151,91	4,958	0,12888
164,05	4,822	0,14126

Najprije se niz molarnih provodnosti od 7 najnižih koncentracija usklađuje s modelom i izračuna se odstupanje od modela; niz se zatim produljuje za slijedeću veću koncentraciju i opet mu se računa odstupanje od modela; postupak se ponavlja do najviše koncentracije. Iz grafičkog prikaza ovisnosti standardne devijacije eksperimentalnih molarnih provodnosti dobivenih modelom FHFP o najvećoj koncentraciji obrađenog niza u 90 mas. %-tnom butan-2-olu, procijenjena je vrijednost granične koncentracije elektrolita pri kojoj se počinju formirati trostruki ioni. Svaka točka na slici 14 povezuje najveću koncentraciju obrađenog niza s njemu pripadajućom standardnom devijacijom. Vrijednosti standardne devijacije se smanjuju u području nižih koncentracija što znači da se u tom koncentracijskom području stvaraju samo ionski parovi. Desno od minimuma krivulje (oko $20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) opaža se postojani porast sd . Tu se u znatnoj mjeri počinju stvarati trostruki ioni, situacija u otopini postaje složena i kemijski model provodnosti više je ne može dobro opisati. Minimum krivulje odgovara, dakle, graničnoj koncentraciji trostrukih iona. Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona je procijenjena na $0,002 \text{ mol dm}^{-3}$.

Slika 14. Ovisnost sd o duljini niza koncentracija obrađenog modelom FHFP uz $R = q$ (KBr u 90 mas. %-tnom butan-2-olu pri 25°C)



Rješenja kemijskih modela provodnosti FHFP i TRIPLFHFP

Rješenja kemijskog modela provodnosti FHFP su granična molarna provodnost Λ_0 i termodinamička konstanta ravnoteže K_A za reakciju asocijacije, a rješenja modela TRIPLFHFP su granična molarna provodnost trostrukih iona Λ_0^T i termodinamička konstanta ravnoteže K_T za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Termodinamičke konstante ravnoteže K_A i K_T daju uvid u međudjelovanja ion-ion, a najveći utjecaj na te veličine ima relativna električna permitivnost otapala.

Eksperimentalni podaci iz tablice 5 samo za koncentracije do granične vrijednosti obrađeni su kemijskim modelom provodnosti FHFP uz asocijacijski razmak $R = q$. Prema ovom modelu udaljenost središta iona u ionskom paru ovisi samo o fizikalnim svojstvima otapala. Vrijednosti granične molarne provodnosti Λ_0 i konstante za reakciju asocijacije K_A prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti Λ_0 i K_A za KBr u 90 mas. %-tnom butan-2-olu pri 25 °C prema modelu FHFP uz $R = q$

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\Lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	K_A	R/nm
25	17,33	4106	1,785

Eksperimentalni podaci iz tablice 5 samo za koncentracije iznad granične vrijednosti obrađeni su modelom provodnosti trostrukih iona TRIPLFHFP za čvrstu vrijednost omjera $\Lambda_o^T/\Lambda_o = 0,67$. Rezultati granične molarne provodnosti trostrukih iona Λ_o^T i konstanta ravnoteže nastajanja trostrukih iona K_T prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti Λ_o^T i K_T za KBr u 90 mas.%-tnom butan-2-olu pri 25 °C prema modelu TRIPLFHFP za $\Lambda_o^T/\Lambda_o = 0,67$

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\Lambda_o^T / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	K_T
25	12,89	30,52

Vrijednosti granične molarne provodnosti Λ_o i granične molarne provodnosti trostrukih iona Λ_o^T su bliske dok je vrijednost konstante ravnoteže za reakciju asocijacije (K_A) više od sto puta veća od konstante ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona (K_T).

4. ZAKLJUČAK

- U području nižih koncentracija dolazi do reakcije stvaranja ionskih parova. Kod povišenih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim anionima i kationima. Najpreciznija metoda za određivanje konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama.
- Povećanjem koncentracije slabih iona dolazi do smanjivanja molarne provodnosti.
- Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona u otopinama kalijevog bromida i 90 % butan-2-ola na 25°C procijenjena je na 0,002 mol/dm³.
- Iz rezultata viskoznosti vode i 90 % butan-2-ola pri temperaturi od 25°C prikazanih u tablici 4 može se zaključiti da 90 %-tni butan-2-ol ima za oko 3 puta veću viskoznost od vode pri istim temperaturnim uvjetima, dok gustoća 90 % butan-2-ola iznosi manje od gustoće vode.
- Vrijednosti granične molarne provodnosti Λ_0 i granične molarne provodnosti trostrukih iona Λ_0^T kalijevog bromida u 90 % butan-2-olu su bliske.
- Konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije (K_A) više od sto puta je veća od konstante ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona (K_T).

5. LITERATURA

- [1] Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrolit> , pristup 22.7.2021.
- [2] Radošević, J, Elektrokemija, Split, 2007.
- [3] Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45847> , pristup 22.7.2021.
- [4] Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Gusto%C4%87a> , pristup 24.7.2021.
- [5] Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=64830> , pristup 24.7.2021.
- [6] Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17573> , pristup 24.7.2021
- [7] Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Permitivnosti> , pristup 24.7.2021.
- [8] R. A. Robinson, R.H. Stokes; Electrolyte Solutions, Dover Publications, New York, 2002.
- [9] N. Bjerrum, Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., 1926, 9.
- [10] P. Debye, E. Hückel, Physik Z., 24 (1926) 277.
- [11] D. M. Himmelblau, Process Analysis by Statistical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1970.
- [12] J. C. Justice, W. Ebeling, J. Solution Chem., 8 (1979) 809.
- [13] C. A. Kraus, W.C. Bray, J. Amer. Chem. Soc., 35 (1913) 1315.
- [14] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford 1994.
- [15] L. Onsager, Physik Z., 27 (1926) 388; 28 (1927) 277.
- [16] R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Dover Publications, New York, 2002.
- [17] E. Pitts, Proc. Roy. Soc. A, 217 (1953) 43.
- [18] R. M. Fuoss, L. Onsager, J. Phys. Chem., 61 (1957) 668.
- [19] R. M. Fuoss, L. Onsager, J. F. Skinner, J. Phys. Chem., 69 (1965) 2581.
- [20] T. J. Murphy, E. G. Cohen, J. Chem. Phys., 53 (1970) 2173.
- [21] P. C. Carman, J. South African Chem. Inst., 28 (1975) 341.
- [22] J. Quint, A. Viallard, J. Chim. Phys., 72 (1975) 335.
- [23] J. C. Justice, W. Ebeling, J. Solution Chem., 8 (1979) 809.
- [24] R. M. Fuoss, K. L. Hsia, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 57 (1967) 1550; 58 (1968) 1818.
- [25] R. Fernández-Prini, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 3311.

[26] H. Lee, R. J. Wheaton, J. C. S. Faraday II, a) 74 (1978) 743; b) 74 (1978) 1456; c) 75 (1979) 1128.

[27] M. R. Wright, An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions, John Wiley and Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, 2007.

[28] [file:///C:/Users/Pc/Downloads/AK2-predavanja-SB-7-stabilnost%20kompleksa%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/Pc/Downloads/AK2-predavanja-SB-7-stabilnost%20kompleksa%20(4).pdf) , pristupio 17.8.2021.