Konduktometrijsko istraživanje ionske asocijacije

Ćavar, Bruno

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:724924

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split







SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KONDUKTOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE IONSKE ASOCIJACIJE

ZAVRŠNI RAD

BRUNO ĆAVAR
Matični broj: 272
Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

KONDUKTOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE IONSKE ASOCIJACIJE

ZAVRŠNI RAD

BRUNO ĆAVAR

Matični broj: 272

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

CONDUCTOMETRIC INVESTIGATION OF THE REACTION OF THE IONIC ASSOCIATION

BACHELOR THESIS

BRUNO ĆAVAR

Parent number: 272

Split, October, 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Tema rada je prihvaćena na III. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkogfakulteta

Mentor: Izv.prof. dr. sc. Vesna Sokol

KONDUKTOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE IONSKE ASOCIJACIJE

Bruno Ćavar, 272

Sažetak: Ovaj završni rad predstavlja pregledni rad na temu istraživanja ionske asocijacije u elektrolitnim otopinama konduktometrijskom metodom. Kad su elektrostatske privlačne sile među ionima velike, eksperimentalne vrijednosti vodljivosti elektrolita manje su od vodljivosti dobivenih pomoću jednadžbi koje su izvedene za potpuno disocirane elektrolite. Odstupanja su posljedica asocijacije kationa i aniona.
U radu su opisani osnovni pojmovi vezani za ionsku asocijaciju u elektrolitnim otopinama. Također, dan je pregled najčešće korištenih jednadžbi za provodnost i princip njihova rješavanja.

Ključne riječi: ionski parovi, elektrolitne otopine

Rad sadrži: 30 stranica, 6 slika, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marina Zekić – član
3. Izv.prof. dr. sc.Vesna Sokol - član-mentor

Datum obrane: (1. listopada 2018.)

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of chemistry

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. III.

Mentor: Vesna Sokol, PhD

CONDUCTOMETRIC INVESTIGATION OF THE REACTION OF THE IONIC ASSOCIATION

Bruno Ćavar, 272

Abstract: This thesis represents a review article on the topic of conductometric investigation of ionic association in electrolyte solutions. When the electrostatic attractive forces between the ions are large, the experimental values of electrolytic conductivity are less than the conductivity obtained by the equations that are derived for completely dissociated electrolytes. Differences are the result of the cation and anion association. The thesis describes basic concepts related to ionic association in electrolyte solutions. Also, a review of the most commonly used conductance equations and the principle of their solving is given.

Keywords: ion pair formation, electrolyte solutions

Thesis contains: 30 pages, 6 figures, 16 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ani Radonić - PhD, associate prof. chairperson
2. Marina Zekić - PhD, assistant prof. member
3. Vesna Sokol – PhD, associate prof. supervisor

Defence date: (October 1 2018.)

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 izv.prof. dr. sc. Vesne Sokol, u razdoblju od svibnja do rujna 2018. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se izv.prof. dr. sc. Vesne Sokol na mentorstvu i svima onima koji me poznaju.

Zadatak završnog rada

Na temelju dostupne literature napisati pregledni rad o konduktometrijskom istraživanju ionske asocijacije u elektrolitnim otopinama.

SAŽETAK:

Ovaj završni rad predstavlja pregledni rad na temu istraživanja ionske asocijacije u elektrolitnim otopinama konduktometrijskom metodom. Kad su elektrostatske privlačne sile među ionima velike, eksperimentalne vrijednosti vodljivosti elektrolita manje su od vodljivosti dobivenih pomoću jednadžbi koje su izvedene za potpuno disocirane elektrolite. Odstupanja su posljedica asocijacije kationa i aniona.

U radu su opisani osnovni pojmovi vezani za ionsku asocijaciju u elektrolitnim otopinama. Također, dan je pregled najčešće korištenih jednadžbi za provodnost i princip njihova rješavanja.

Ključne riječi: ionski parovi, elektrolitne otopine

SUMMARY:

This thesis represents a review article on the topic of conductometric investigation of ionic association in electrolyte solutions. When the electrostatic attractive forces between the ions are large, the experimental values of electrolytic conductivity are less than the conductivity obtained by the equations that are derived for completely dissociated electrolytes. Differences are the result of the cation and anion association.

The thesis describes basic concepts related to ionic association in electrolyte solutions. Also, a review of the most commonly used conductance equations and the principle of their solving is given.

Keywords: ion pair formation, electrolyte solutions

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. ELEKTROLITNE OTOPINE 4
1.2. IONSKE INTERAKCIJE 4
1.3. PROVODNOST ELEKTROLITNIH OTOPINA 7
1.3.1. Osnovni pojmovi vezani uz provodnost 7
1.3.2.Molarna provodnost 8
1.3.2.1.Molarna provodnost jakih elektrolita 8
1.3.2.2.Molarna provodnost slabih elektrolita 9
1.3.3. Prijenosni broj 13
1.4. IONSKA ASOCIJACIJA 16
1.4.1. Asocijacijski razmak 16
1.4.2. Kemijski model provodnosti i metoda obrade 18
1.5. TROSTRUKI IONI 24
1.6. TERMODINAMIČKE VELIČINE 25
2. ZAKLJUČAK 27
3. LITERATURA 29

UVOD

UVOD

Pravilnim izborom medija neke se kemijske reakcije mogu ciljano voditi prema točno određenim produktima. 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.

Nastajanje ionskih parova i većih agregata može se proučavati ispitivanjem njihovih termodinamičkih, transportnih i spektroskopskih svojstava. Najpreciznija metoda za određivanje termodinamičke konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama.

Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina mogu se izračunati granična molarna provodnost elektrolita, termodinamička konstanta ravnoteže i termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije. Primjenom kemijskog modela provodnosti može se procijeniti asocijacijski razmak u ionskom paru kao i granične koncentracije nastajanja trostrukih iona.

OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. ELEKTROLITNE OTOPINE

Elektroliti su kemijski spojevi koji su električki vodljivi ili to postaju u otopljenom ili rastaljenom stanju jer sadrže ili stvaraju 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 elektrolitske disocijacije. [1]

Ione dijelimo u dvije skupine; katione – pozitivno nabijene ione koji putuju prema negativno nabijenoj elektrodi (katodi) te anione – negativno nabijene ione koji putuju prema pozitivno nabijenoj elektrodi (anodi).

1.2. IONSKE INTERAKCIJE

Ionske interakcije su snaga privlačenja i odbijanja između susjednih čestica: atoma, molekula ili iona. Slabije su od unutarmolekulskih sila, koje održavaju na okupu atome molekula.

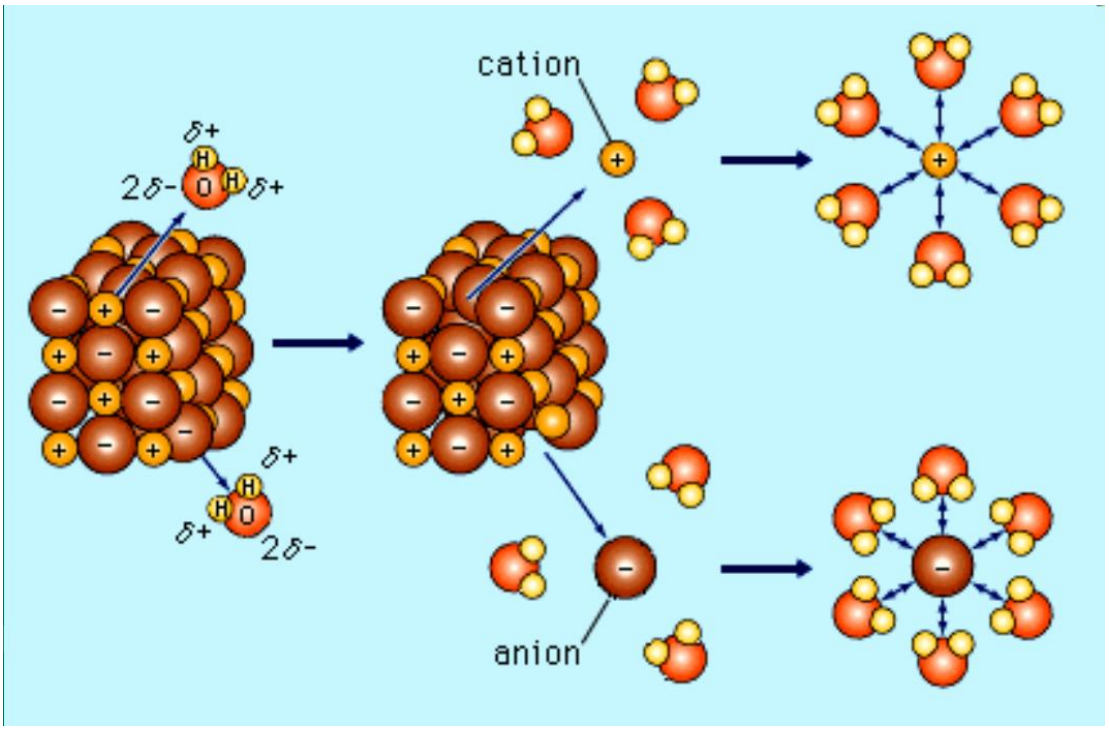
Soli se otapaju u vodi zbog dipolnog karaktera vode. Voda je djelotvorno otapalo ionskih spojeva. Iako je voda električno neutralna molekula, ima pozitivni dio (vodikovi atomi) i negativni dio (kisikov atom); iz čega proizlazi da je polarno otapalo. Kada se ionski spoj poput natrijeva klorida (NaCl) otopi u vodi, razara se trodimenzionalna rešetka iona u čvrstom stanju. Natrijevi i kloridni ioni se razdvajaju jedni od drugih te podliježu hidrataciji, procesu u kojem je svaki ion okružen molekulama vode na specifičan način. Svaki Na^+ je okružen molekulama vode tako da su negativni polovi okrenuti prema kationu. Također, svaki Cl^- je okružen vodom tako da su pozitivni krajevi okrenuti prema anionu (slike 1 i 2). Hidratacija pomaže stabilizirati ione u otopini i spriječava spajanje aniona i kationa. [2] Proces otapanja elektrolita u vodi općenite formule K^+A^- može se shematski prikazati ovom jednadžbom:

$$K^+A^- + pH_2O \rightarrow [K(H_2O)_m]^+ + [A(H_2O)_n]^- \quad (1)$$

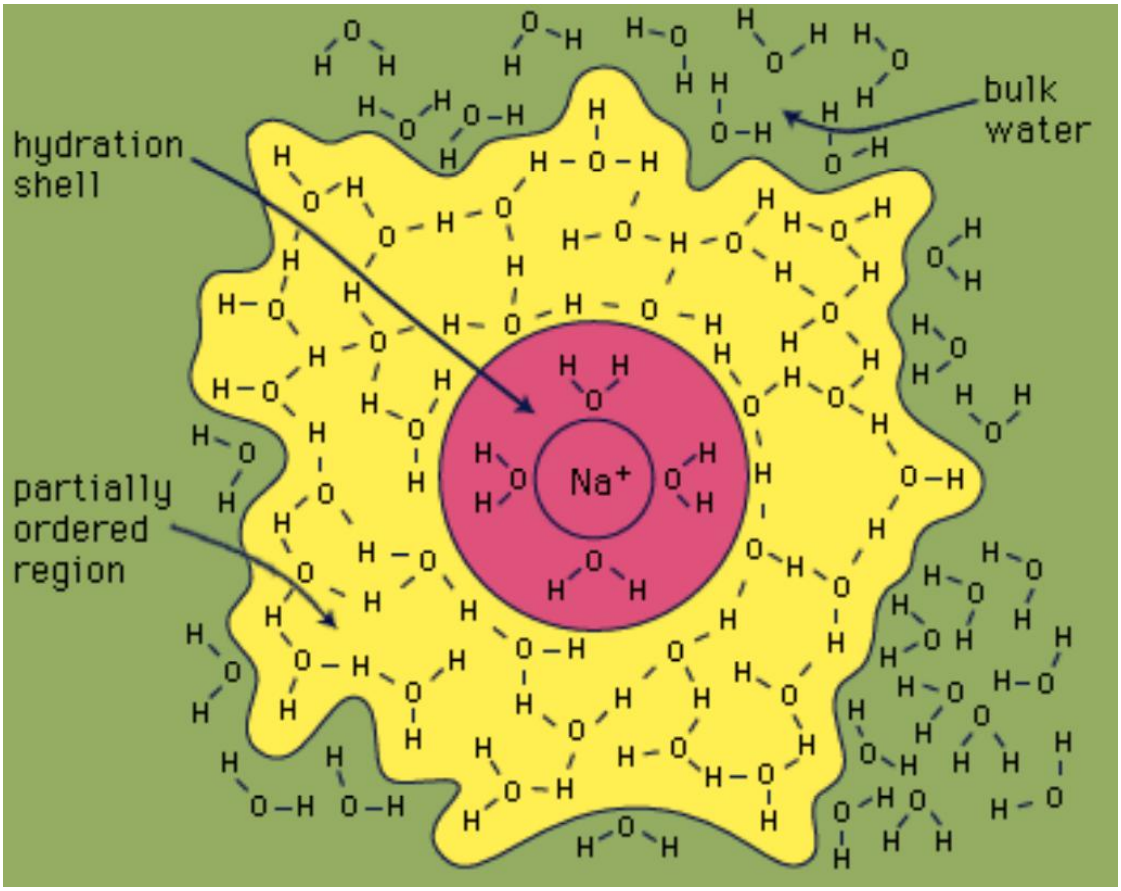
Ili jednostavnije

$$K^+A^- \rightarrow K^+ \text{ (aq)} + A^- \text{ (aq)} \quad (2)$$

Drugim riječima svaki ion je u vodenoj otopini obavijen slojem molekula vode koje su vezane za ion ion-dipolnom vezom, a i kovalentom vezom. Taj proces vezivanje vode se naziva hidratacijom. Svaki ion je u vodenoj otopini hidratiziran. Stupanj hidratacije, tj. jakost veze i broj vezanih molekula vode, ovisi o veličini i naboju iona. Što je ion manji i njegov naboj veći, to je jače hidratiziran. Radi toga su kationi jače hidratizirani od aniona. Dakle, raste u nizu $Na^+ < Mg^{2+} < La^{3+} < Th^{4+}$, $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$, $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ [3].



Slika 1. Prikaz hidratacije



Slika 2. Prikaz hidratacije

Mnogi elektroliti se osim u vodi, otapaju i u drugim tekućinama, a nastale otopine također provode električnu struju. Takva su otapala tekući amonijak, vodikov-peroksid i flouorovodik, te neka organska otapala, kao metanol i etanol, glicerol, aceton itd. Sve su to polarne tekućine i pri otapanju elektrolita odigravaju se slični procesi onima pri otapanju u vodi, tj. vezanje molekula otapala na ione. Taj proces se naziva solvatacijom, a produkti solvatacije solvatima. [4]

1.3. PROVODNOST ELEKTROLITNIH OTOPINA

1.3.1. Osnovni pojmovi vezani uz provodnost

Prema Ohmovom zakonu

$$R = \frac{U}{I} \tag{3}$$

gdje je: R – otpor

U – napon

I – jakost struje

Električna vodljivost definirana je kao recipročna vrijednost električnog otpora.

Otpor u vodičima ovisi o njihovoj kvaliteti, dimenziji i temperaturi. Za usporedbu otpora različitih vodiča uvedena je nova veličina ρ. Električna otpornost definira se kao otpor kocke jedinične duljine brida mjerena između dviju suprotnih ploha.

Tada je:

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{4}$$

gdje je: l – duljina vodiča,

A – površina presjeka vodiča.

Električna provodnost (L_s) je recipročna vrijednost električnog otpora.

$$L_S = \frac{1}{\rho} \tag{5}$$

1.3.2.Molarna provodnost

Otpornost, odnosno provodnost u elektrolitskim otopinama ovisi o prirodi, broju i brzini prisutnih iona. Kako se mijenja koncentracija, tako se mijenja i provodnost elektrolita. Zbog toga u elektrolitskim otopinama veći značaj ima provodnost koja se odnosi na 1 mol otopljenog elektrolita. Ta veličina se definira kao molarna provodnost i dana je relacijom:

$$\Lambda = \frac{L_S}{c} \tag{6}$$

Mjerenje otpora izvodi se s izmjeničnom strujom jer istosmjerna izaziva raspad elektrolita i polarizaciju elektroda. [4]

1.3.2.1.Molarna provodnost jakih elektrolita

Razlikujemo dvije vrste elektrolita. Elektrolite koji u vodenim otopinama potpuno disociraju na svoje ione, tj. kojih vodene otopine dobro provode električnu struju, nazivamo jakim elektrolitima. Obrnuto, pak, elektrolite koji u vodenim otopinama samo djelomično disociraju na ione koji su u ravnoteži s molekulama vode, tj. kojih vodene otopine kod iste koncentracije slabo provode električnu struju, nazivamo slabim elektrolitima. Nužno je naglasiti da podjela na jake i slabe elektrolite također ovisi i o otapalu. Zbog toga je predloženo (J.O'M. Bockris) da se slabi elektroliti nazivaju potencijalnim elektrolitima, a jaki pravim elektrolitima ako grade ionsku rešetku, odnosno potencijalnim, ako tek pod utjecajem otapala postaju jaki elektroliti.

Općenito pravi (ili jaki) elektroliti su spojevi koji sadrže stabilnu ionsku vezu, koja ne može prijeći u kovalentnu. Zbog toga sadrže ione u čvrstom i u otopljenom stanju. Prema tome, pravi elektroliti su tipični ionski spojevi, većinom soli. [3]

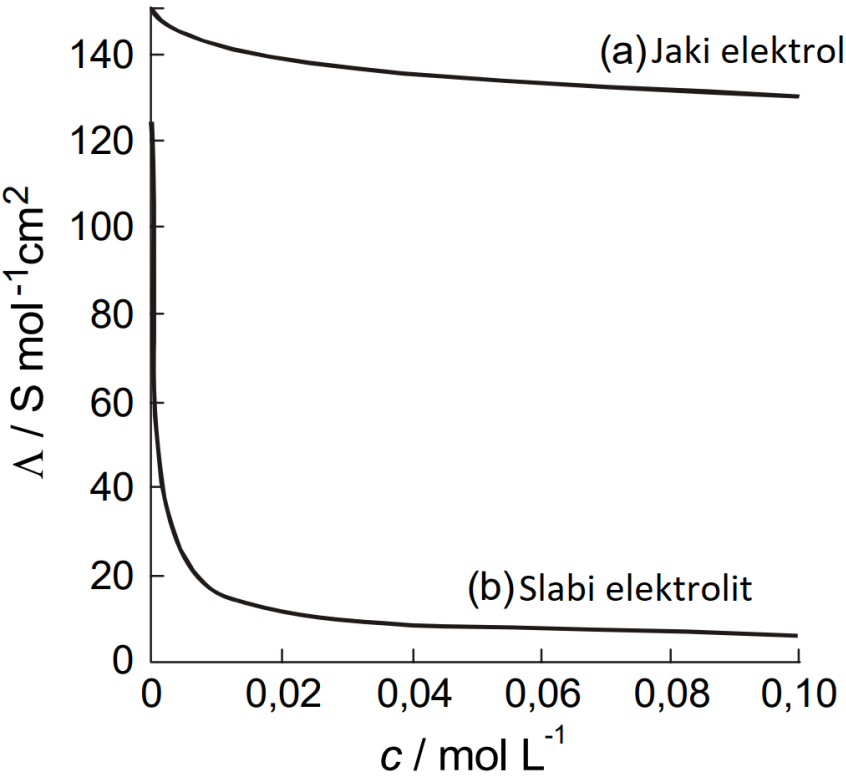
1.3.2.2.Molarna provodnost slabih elektrolita

Slabi elektroliti su čestice koje otapanjem daju ione, ali u otopini postoje pretežito kao molekule koje nisu ionizirane. Većina kiselina su slabi elektroliti, pogotovo organske kiseline poput octene koja disocira po jednadžbi:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftarrows CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \quad (7)$$

Iako se molekula octene kiseline ionizira, tedencije iona da se ponovo spoje u molekulu je veća nego molekule kiseline da se ionizira, tako da većina otopljene kiseline i dalje pretežito postoji kao molekula koja nije ionizirana. Samo mali postotak molekula kiseline postoji u formi vodikovih i acetatnih iona.[5] Dakle, slabi elektroliti, nisu u otopinama potpuno disocirani na ione, već se u otopinama nalaze i njihove molekule.

Molarna provodnost slabih elektrolita pokazuje znatnu ovisnost o koncentraciji (slika 3).



Slika 3. Promjena molarne provodnosti povećanjem koncentracije za jake (a) i slabe (b) elektrolite

Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji je izraženija kod slabih elektrolita. Jake elektrolite odlikuje lagano smanjenje molarne provodnosti s koncentracijom. Kod slabih elektrolita kada je koncentracija blizu nule, molarna provodnost je u rangu s jakim elektrolitima, a porastom koncentracije oštro pada na niske vrijednosti.

Prve jednadžbe kojima se matematički opisivala ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji bile su empirijske. Krajem 19. stoljeća Kolraush je empirijski izveo jednadžbu koja vrijedi za razrijeđene otopine jakih elektrolita:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \qquad (8)$$

gdje je: b – empirijska konstanta

Λ_0 – molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju

Jednadžba prikazuje linearnu ovisnost molarne provodnosti o drugom korijenu koncentracije. Iz jednadžbe se grafički može dobiti molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju (Λ_0) ekstrapoliranjem pravca do nulte koncentracije. [6] Kraus i Bray [7] su pokušali pad vrijednosti molarne provodnosti (Λ) s porastom koncentracije objasniti isključivo smanjenjem stupnja disocijacije (α). Stupanj disocijacije izrazili su kao Λ/Λ_0, uveli ga u izraz za koncentracijsku konstantu disocijacije (K_c) i dobili jednadžbu pravca koja pokazuje ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c\Lambda}{K_c * \Lambda_0^2} \qquad (9)$$

Iz odsječka pravca $\frac{1}{\Lambda} - c\Lambda$ može se odrediti molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju, a iz nagiba pravca koncentracijska konstanta disocijacije. Ova jednadžba se može primijeniti samo za vrlo razrijeđene otopine. Debye i Hückel su 1923. godine teorijom o međuionskom djelovanju [8] objasnili promjene molarne provodnosti s porastom koncentracije. Prema njihovoj teoriji se zbog elektrostatskih sila oko svakog iona formira ionska atmosfera suprotnog naboja od naboja centralnog iona. Sva termodinamička i kinetička svojstva takvih otopina određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere.

Dva efekta smanjuju ionsku provodnost:

- Elektroforetski efekt – utjecaj ionske atmosfere na gibanje centralnog iona. Ion se mora probiti kroz protustruju suprotno nabijenih iona. Time se smanjuje pokretljivost, a ujedno i provodnost iona.
- Efekt relaksacije – brzina kojom se obnavlja ionska atmosfera oko iona u gibanju. Ion koji tvori atmosferu ne prati kretanje centralnog iona jednako brzo. Tako da se atmosfera ispred iona nepotpuno formira, a iza njega nepotpuno raspada. Povećana gustoća negativnog iona lijevo od centralnog pozitivnog iona dovodi do njegova raspada

Onsager [9] je u Debye i Hückelovu teoriju uveo i kaotično gibanje iona. Dobio je jednadžbu za simetrično potpuno disocirane elektrolite:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \tag{10}$$

$$S = B_1\Lambda_0 + B_2 \tag{11}$$

gdje je: S – granični naboj

B_1(relaksacijski) i B_2(elektroforetski) – konstante ovise o otapalu, temperaturi i naboju iona.

Relacija (10) je teorijski dokaz relacije (8). Jednadžba (10), vrijedi samo za jako razrijeđene otopine zbog toga što su ioni zamišljeni kao točkasti naboji i zbog matematičkih aproksimacija.

U razvoju jednadžbi uveden je tzv. „primitivni model“. Ion je u „primitivnom modelu“ zamišljen kao kruta nabijena sfera koja se ne može polarizirati, a otapalo ima svojstva elektrostatskog i hidrodinamičkog kontinuuma. [6]

Na temelju „primitivnog modela“ razvijen je čitav niz novih jednadžbi. Fouss-Hsia [10] je najpoznatija jednadžba koju je Fernández – Prini [11], uz aproksimaciju, dao u jednostavnijem obliku:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + Ec\ln c + \mathrm{J}_1 c - \mathrm{J}_2\sqrt{\mathrm{c}^3} \qquad (12)$$

Parametri E, $J_1 i\ J_2$ ovise o dielektričnoj konstanti otapala (ε_r), viskoznosti otapala (η), temperaturi (T), graničnoj molarnoj provodnosti (Λ_0) i valencijskom broju iona. J_1i J_2 ovise još i o parametru ionske veličine a.

U ovom modelu je zamišljeno da se svojstva kontinuuma kao i djelovanje Coulombovih sila protežu sve do površine krute sfere iona. Model zanemaruje promijenjenu strukturu otapala i drugačiju prirodu u neposrednoj blizini iona (utjecaj sila kratkoga dometa). Proširenjem modela dobiven je tzv. „novi model“ iona. Prema „novom modelu“ oko svakog iona zamišljena je ljuska solvatirajućih molekula, tzv. kosfera. Medij izvan kosfera ima svojstva kontinuuma. Svi ioni suprotnog naboja kosfere koji se dodiruju ili preklapaju, smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja. Pri računanju relaksacijskog polja i elektroforetske protustruje na površini kosfere postavljaju se granični uvjeti te se na taj način u obradi zaobilaze sile kratkoga dometa.

Lee i Wheaton [12] su prema „novom modelu“ razvili jednadžbu provodnosti za proizvoljan broj ionskih vrsta bilo koje valencije u otopini. Redukcijom se dobije sljedeći oblik:

$$\Lambda = \Lambda_0\,[1 + C_1\beta\kappa + \ C_2(\beta\kappa)^2 + C_3(\beta\kappa)^3] - \frac{B_2\sqrt{c}}{1+t}[1 + C_4\beta\kappa + C_5(\beta\kappa)^2 + \frac{t}{12}] \tag{13}$$

gdje su: β – promjer tzv. „Bjerrumove sfere“,

κ – je Debyev parametar (recipročna vrijednost promjera ionske atmosfere).

Koeficijenit $C_1 - \ C_5$ složene su funkcije od $t = \ \kappa R$ (gdje je R asocijacijski razmak).

1.3.3. Prijenosni broj

Ukupna struja I [13], koja predstavlja ukupnu količinu naboja Q koja prođe kroz sustav u jedinici vremena prenošena jednim elektrolitom sastavljenim od kationa naboja z_+ i aniona naboja z_-, dana je jednadžbom:

$$I = e\,A\bar{E}\,(N_+ z_+ u_+ + N_- z_- u_-) \tag{14}$$

U općem slučaju, kada se otopina sastoji od različitih ionskih vrsta, ukupna struja jednaka je zbroju doprinosa svih iona:

$$I = e\,A\bar{E}\,\sum N_i z_i u_i \tag{15}$$

Svakoj ionskoj vrsti i koja se nalazi u elektrolitu kroz koji teče ukupna struja I odgovara jedan udio te struje I_i, odnosno količine naboja Q_i, koji je razmjeran koncentraciji, naboju i pokretljivosti određene ionske vrste, tako da se može napisati:

$$I_i = e\,A\bar{E}\,N_i z_i u_i \tag{16}$$

Odnosno:

$$\frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I} = t_i \tag{17}$$

gdje je t_i prijenosni broj vrste *i.*

Prema definiciji prikazanoj jednadžbom (17), prijenosni broj dio je ukupne količine naboja (struje) koju prenese jedna ionska vrsta tijekom elektrolize.

Broj iona u 1 cm^3 volumena, označen kao N_i, može se izraziti preko množinske koncentracije, tj. c_i=N_i / N_A, gdje je N_A Avogardova konstanta. Tada se za prijenosni broj t_i neke ionske vrste dobiva:

$$t_i = \frac{N_i z_i u_i}{\sum_i N_i z_i u_i} = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_i c_i z_i u_i} = \frac{c_i z_i \lambda_i}{\sum_i c_i z_i \lambda_i} \tag{18}$$

Treba naglasiti da je prijenosni broj karakteristika jedne određene ionske vrste u određenom elektrolitu, dakle, ista ionska vrsta u različitim elektrolitima ima različite prijenosne brojeve.

Kako je po definiciji prijenosni broj dio ukupne količine naboja kojeg prenosi jedna ionska vrsta pri elektrolizi, zbroj svih prijenosnih brojeva u određenoj otopini elektrolita mora nužno biti jednak jedinici, tj.:

$$\sum_i t_i = 1 \tag{19}$$

Za jedno-jednovalentne elektrolite, koji se sastoje samo od jedne vrste aniona i jedne vrste kationa vrijedi:

$$t_+ + t_- = 1 \tag{20}$$

Kationska struja (I_+) odnosi se na pokretljivost kationa prema jednazbi (15), a anionska struja (I_-) na pokretljivost aniona. U slučaju simetričnog elektrolita jednadžba (18) pojednostavljuje se, pa se prijenosni brojevi kationa i aniona za slabe elektrolite definiraju sljedećim relacijama:

$$t_+ = \alpha \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \tag{21}$$

$$t_- = \alpha \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Za jake jednostavne elektrolite prijenosni brojevi se mogu izraziti kao:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \text{ i } t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \tag{22}$$

Budući da i pokretljivost iona i ionske molarne provodnosti ovise o koncentraciji, moraju i prijenosni brojevi biti funkcija koncentracije. U vrlo razrijeđenim otopinama, gdje $c \rightarrow 0$ i prijenosni brojevi imaju svoje granične vrijednosti, i to:

$$t_+^\infty = \frac{\lambda_+^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{u_+^\infty}{u_+^\infty + u_-^\infty} \tag{23}$$

$$t_-^\infty = \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \frac{u_-^\infty}{u_+^\infty + u_-^\infty} \tag{24}$$

1.4. IONSKA ASOCIJACIJA

Zbog pojave ionske asocijacije (stvaranje ionskih parova) dolazi do razlika između eksperimentalnih vrijednosti vodljivosti i vodljivosti dobivenih iz teorije, točnije jednadžbi za potpuno disocirane elektrolite.

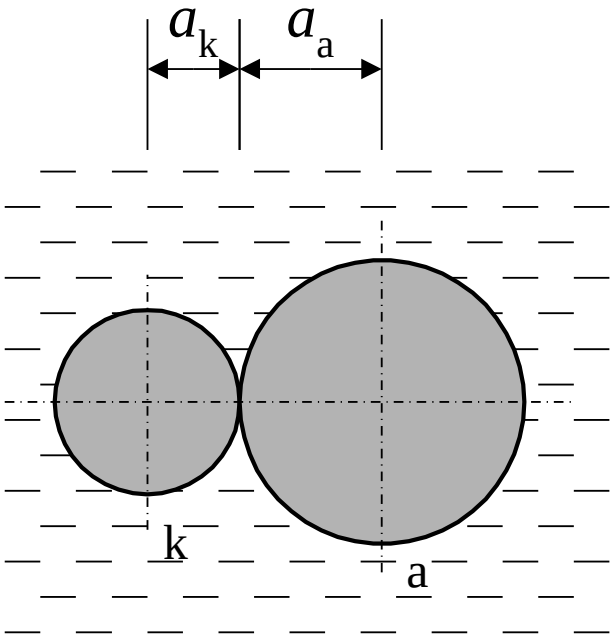
Stvaranje ionskih parova raste s povećanjem koncentracije elektrolita, smanjenjem dielektrične konstante otapala i porastom naboja iona.

Ionski parovi nastali od simetričnih elektrolita su neutralne čestice i ne doprinose vodljivosti otopine.

Molarna provodnost opada s porastom koncentracije. Međutim, daljnim porastom koncentracije ona počinje rasti zbog stvaranja trostrukih iona. [6]

1.4.1. Asocijacijski razmak

Prema "primitivnom modelu" udaljenost središta kationa i aniona kod najvećeg približenja a predstavlja sumu kristalografskih radijusa tih iona ($a = a_k + a_a$, slika 4). Ioni suprotnog naboja čije se krute sfere dodiruju smatraju se asociranima.



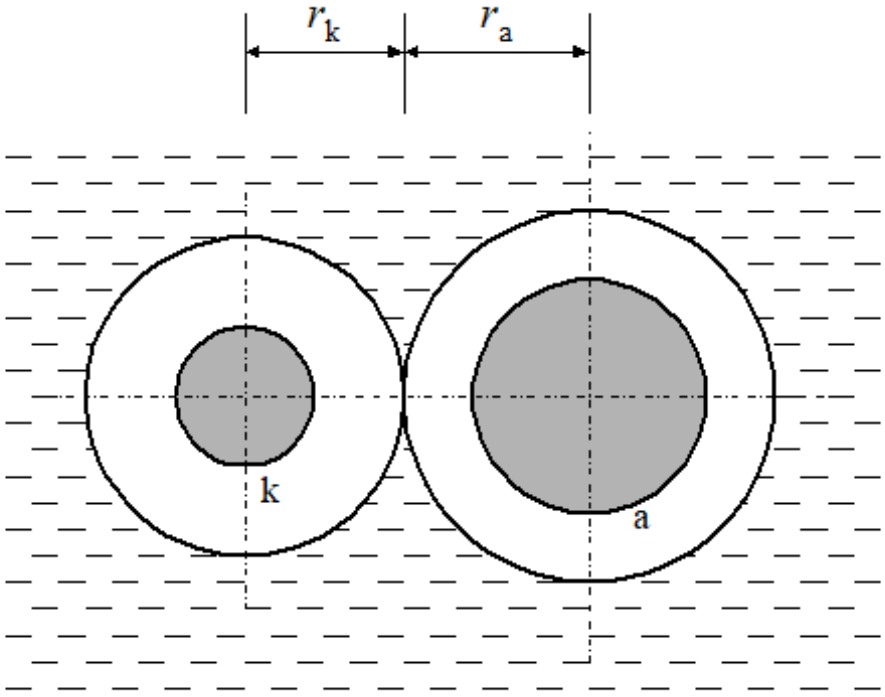
Slika 4. Najveće približenje dvaju iona prema "primitivnom modelu"

Prema "novom modelu" svi ioni suprotnog naboja kosfere koji se dodiruju ili preklapaju (slika 5) smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja. Za razliku od "primitivnog modela" ovdje je koncept ionske asocijacije uveden u izvorne jednadžbe za provodnost. [6]

Bjerrum[14] je za dva iona suprotnog naboja našao da je najveća vjerojatnost njihova nalaženja na međusobnoj udaljenosti q. Ione na manjoj udaljenosti smatrao je sparenima, a one na većoj slobodnima. Bjerrumove sfere za dva sparena iona prikazane su na slici 6. Za određivanje vjerojatnosti koristio je "primitivni model" Debye i Hückela, Boltzmannov zakon razdiobe i Coulombov zakon. Kritični razmak opisan je izrazom $q = \varepsilon / 2$, gdje je

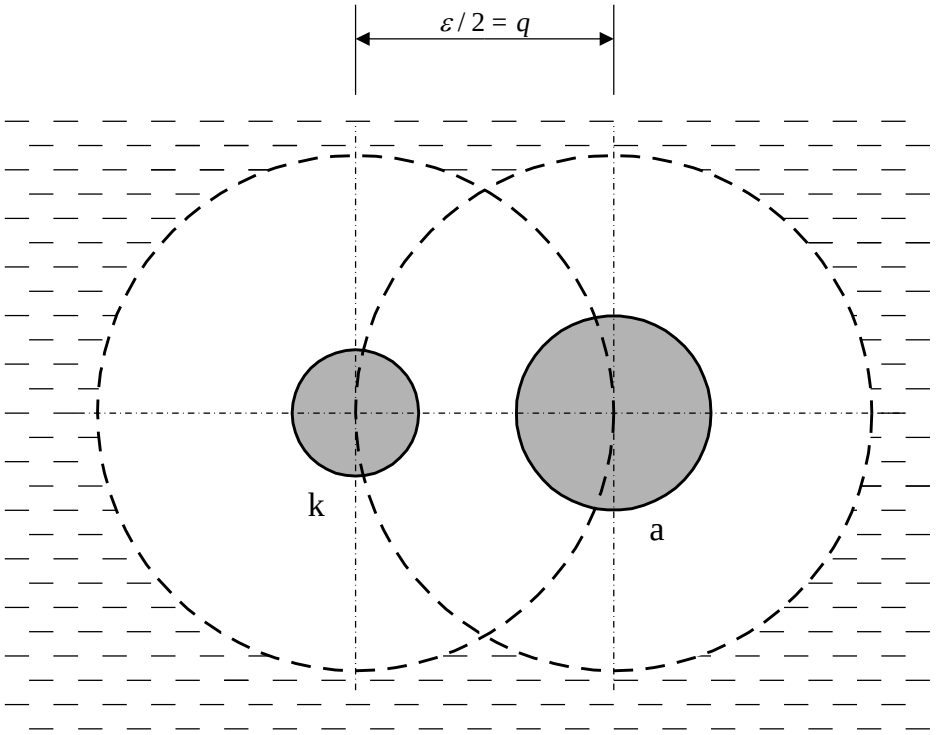
$$\varepsilon = z_+ z_- e^2/(D\, k\, T) \qquad (25)$$

a k je Boltzmannova konstanta.



Slika 5. Najveći razmak među ionima u ionskom paru prema "novom modelu"

$$(r = r_a + r_k)$$



Slika 6. Bjerrumov kritični razmak q

1.4.2. Kemijski model provodnosti i metoda obrade

Kemijskim modelom provodnosti opisuje se ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji u dovoljno razrijeđenim otopinama.

Reakcija asocijacije kalijevog bromida prikazana je izrazom:

$$\begin{array}{ccccc} K^+ & + & Br^- & \rightleftarrows & K^+ \cdot Br^- \\ c\alpha & & c\alpha & & c(1-\alpha) \end{array} \qquad (26)$$

Termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije dana je izrazom:

$$K_A = \frac{1-\alpha}{(c/c_0)\alpha^2 y_\pm^2} \qquad (27)$$

gdje je: c – stehiometrijska koncentracija elektrolita,

α – stupanj disocijacije

c_0 - 1 mol dm^{-3} – koncentracija standardnog stanja: hipotetska jednomolarna otopina koja se ponaša idealno

$y_{\pm}$ - srednji koeficijent aktiviteta slobodnih iona koncentracije $c\alpha$

Koeficijent aktiviteta frakcije $c(1-\alpha)$ izjednačen je s jedinicom jer se radi o nenabijenim česticama. Srednji koeficijent aktiviteta ($y_{\pm}$) aproksimira se Debye – Hückelovim izrazom

$$y_{\pm}^2 = exp(-\frac{2 \cdot \kappa \cdot q}{1 + \kappa \cdot R}) \tag{28}$$

gdje je: κ – Debyev parametar koji ovisi o dielektričnoj konstanti otapala, temperaturi i koncentraciji elektrolita,

q – Bjerrumov kritični razmak

R – asocijacijski razmak, tj. udaljenost između centara dvaju suprotno nabijenih iona pri najvećem približenju u slobodnom stanju ili pri najvećoj udaljenosti u ionskom paru. [6]

Stupanj disocijacije (α) može se dobiti iz mjerenja vodljivosti prema realciji

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{c\alpha}} \tag{29}$$

gdje je Λ molarna provodnost izvedena iz stehiometrijske koncentracije c, a $\Lambda_{c\alpha}$ provodnost mola slobodnih iona izvedena iz $c\alpha$. Povezivanjem jednadžbi za termodinamičku konstantu ravnoteže (27) i stupnja disocijacije (29) dobije se izraz za kemijski model provodnosti λ:

$$\lambda = \frac{\Lambda_{c\alpha}}{1 + K_A \cdot c \cdot \alpha \cdot y_{\pm}^2} \tag{30}$$

U izrazu (30) kao vrijednost $\Lambda_{c\alpha}$ može se uvrstiti bilo koja od spomenutih jednadžbi za provodnost jakih elektrolita i tako postavljena odnosi se na frakciju cα slobodnih iona slabog elektrolita. Stoga se kemijski model provodnosti može postaviti u obliku jednadžbe koja je funkcija koncentracije i tri podesiva parametra:

$$\lambda = \lambda(c; K_A\Lambda_0, R) \tag{31}$$

Vrijednost λ procjenjuje se pomoću eksperimentalno dobivenih molarnih provodnosti (Λ). Nalazimo takve vrijednosti parametra koje će što bolje uskladiti „teorijsku“ krivulju s eksperimentalnim točkama *(c, Λ)*.

R je izabran pogodnim načinom i za svaki prirast *R* parametri Λ_0 i K_A se prilagođavaju uz uvjet da zbroj kvadrata odstupanja izmjerenih provodnosti od krivulje *λ(c)* bude najmanji. Rezultati obrade su nizovi trojki parametra (Λ_0, K_A, R) koji obrađuju model i njima pripadajuće standardne devijacije (s_Λ) koje su mjera usklađenosti modela s eksperimentalnim podacima. Rješenje modela je trojka parametra koja daje najmanju standardnu devijaciju, tj. koja odgovara minimumu krivulje u dijagramu ovisnosti s_Λ o R. Beronius je opisao ovaj postupak i upotrijebio ga u nekoliko radova za dokazivanje postojanja tzv. „dvostrukih minimuma“. [15] To je situacija gdje dvije sasvim različite kombinacije parametra uspijevaju jednako dobro podesiti model (30) prema vrijednostima mjerenja. Pojam „poboljšavanja“ podrazumijeva postupno približavanje „najboljim“ parametrima počevši od njihovih grubih aproksimacija. To se može izvesti raznim matematičkim sredstvima uz neizbježno ponavljanje određene sekvence računa (iteracija).

Model se prvo „ispravi“ u odnosu na početne vrijednosti parametra tako da se razvije u Taylorov polinom u kojem su odbačeni svi članovi s parcijalnim derivacijama većim od prve. Zatim se uz uvjet najmanjih kvadrata nađe prirast svakog parametra. Funkcija se sada linearizira oko njihovih poboljšanih vrijednosti i čitav postupak se ponavlja dok se ne dobije trojka parametara koja je neznatno razlikuje od prethodne, odnosno koja zadovolji uvjet konvergencije.

Za svaku odabranu vrijednost asocijacijskog razmaka *R*, model se linearizira u parametrima Λ_0 i K_A na sljedeći način:

$$\lambda_i \cong \lambda_i^{(0)} + (\frac{\partial \lambda_i}{\partial \lambda_0})_0 \, \Delta\lambda_0^{(1)} + (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 \, \Delta K_A^{(1)} \tag{32}$$

gdje je:

$$\Delta\Lambda_0^{(k+1)} = \Lambda_0^{(k+1)} - \Lambda_0^{(k)}$$

$$\Delta K_A^{(k+1)} = K_A^{(k+1)} - K_A^{(k)}$$

i označava redni broj koncentracije, a *k* redni broj iterativnog koraka koji može imati vrijednosti 0, 1, 2, ..., *l*; nulti korak uključuje računanje s početnim grubim aproksimacijama parametara Λ_0i K_A. Na kraju tog koraka dobiju se $\Lambda_0^{(1)}$ i $K_A^{(1)}$, prve poboljšane vrijednosti i s njima se ulazi u prvi korak. Približavanja završavaju s korakom (*l*+1) koji se prekida prije kraja jer biva ispunjen uvjet konvergencije.

Zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih od „teorijskih“ provodnosti definira se kao:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i - \lambda_i)^2 \tag{33}$$

gdje je: n – broj točaka (broj eksperimentalnih koncentracija)

Traže se takve promjene parametara ($\Delta\Lambda_0^{(1)}$ i $\Delta K_A^{(1)}$) koje će dati najmanju vrijednost funkcije Φ (tzv. „najmanje kvadrate“). Zbog toga se izraz (32) uvodi u izraz (33), parcijalno derivira po svakoj od dvije nepoznanice i izjednači s nulom:

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i - \lambda_i^{(0)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0}\right)_0 \Delta\Lambda_0^{(1)} - (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 \Delta K_A^{(1)})}{\partial(\Delta\Lambda_0^{(1)})} = 0 \tag{34}$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^{n} (\Lambda_i - \lambda_i^{(0)} - \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0}\right)_0 \Delta\Lambda_0^{(1)} - (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 \Delta K_A^{(1)})}{\partial(\Delta K_A^{(1)})} = 0 \tag{35}$$

te izvede sustav od dviju linearnih jednadžbi s dvije nepoznanice $\Lambda_0^{(1)}$ i $K_A^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda_0^{(1)} \sum_{i=0}^{n} (\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0})_0 (\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0})_0 + \Delta K_A^{(1)} \sum_{i=0}^{n} (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 (\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0})_0 \\ = \sum_{i=0}^{n} \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0}\right)_0 (\Lambda_i - \lambda_1^{(0)}) \end{aligned} \tag{36}$$

$$\begin{aligned} \Delta\Lambda_0^{(1)} \sum_{i=0}^{n} (\frac{\partial \lambda_i}{\partial \Lambda_0})_0 (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 + \Delta K_A^{(1)} \sum_{i=0}^{n} (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 (\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A})_0 \\ = \sum_{i=0}^{n} \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial K_A}\right)_0 (\Lambda_i - \lambda_1^{(0)}) \end{aligned} \tag{37}$$

$$\Lambda_0^{(1)} = \Lambda_0^{(0)} + \Delta\Lambda_0^{(1)} \tag{38}$$

$$K_A^{(1)} = K_A^{(0)} + K_A^{(1)} \tag{39}$$

Slijed jednadžbi od (32) do (39) predstavlja jedan iterativni korak. Prvi korak započinje tako da se parametri Λ_0i K_A u izrazima za $\lambda_i^{(0)}$, $(\frac{\partial\lambda_i}{\partial\Lambda_0})_0$ i $(\frac{\partial\lambda_i}{\partial K_A})_0$zamijene s početnim vrijednostima $\Lambda_0^{(0)}$i $K_A^{(0)}$. Rješavanjem jednadžbi (36) i (37) dobiju se prve poboljšane vrijednosti $\Lambda_0^{(1)}$(38) i $K_A^{(1)}$(39). One se uvode natrag u jednadžbu (32), ostavarujući tako drugi iterativni korak, koji rezultira još boljim približavanjem parametara Λ_0 i K_A. Mjera konvergencije treba biti niska, jer se tako postiže veća točnost približnog odnosa (32) i dopire dovoljno blizu pravog minimuma funkcije Φ (33). Beroinus [15] je prekidao račun kada bi apsolutan iznos $\Delta\Lambda$ pao ispod 10^{-7}, odnosno postao redom veličine 10^{-8}. Ispitivanje uvjeta konvergencije vrši se neposredno nakon rješavanja jednadžbi (36) i (37). Ako je uvjet $|\Delta_0| < 10^{-7}$ zadovoljen, onda se prekida s daljnim poboljšavanjem parametara.

Korisno je poznavati varijancu ili njen kvadratni korijen, standardnu devijaciju, kao mjeru preciznosti s kojom su određeni modeli i parametri. „Najboljom“ se naziva ona varijanca pojedinačne molarne provodnosti Λ (s_Λ^2) koja se procijeni iz odstupanja eksperimentalnih vrijednosti od vrijednosti modela. [15]

$$s_\Lambda^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\Lambda_i - \lambda_i)^2}{n - b_p} \tag{40}$$

gdje je: b_p - broj podesivih parametara

λ_i – vrijednost modela izračunatih s pomoću „najboljih“ vrijednosti parametara.

1.5. TROSTRUKI IONI

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, a ovisno o otapalu i elektrolitu i veći agregati kao kvadrupolni ioni. [16] Navedene reakcije prikazane su sljedećim ravnotežnim reakcijama:

$$K^+ + A^- \rightleftarrows (K^+A^-) \tag{41}$$

$$K^+ + (K^+A^-) \overset{K_T^+}{\leftrightarrow} (K^+A^-K^+)^+ \tag{42}$$

$$A^- + (K^+A^-) \overset{K_T^-}{\leftrightarrow} (A^-K^+A^-) \tag{43}$$

$$(K^+A^-) + (K^+A^-) \overset{K_Q}{\leftrightarrow} (K^+A^-)_2 \tag{44}$$

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 ravnotežne konstante i dane su izrazima:

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_+ a_-}; K_T^+ = \frac{a_T^+}{a_{IP} a_+}; K_T^- = \frac{a_T^-}{a_{IP} a_-}. \quad (45)$$

Stvaranje trostrukih iona raste s porastom koncentracije elektrolita i naboja iona, a opada s povećanjem električne permitivnosti otapala. Trostruki ioni su nabijene čestice, pa povećanjem koncentracije elektrolita raste provodnost otopine. U nevodenim otapalima 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 nevodenim otapalima. Nastajanje ionskih parova i većih agregata može se proučavati ispitivanjem njihovih termodinamičkih, transportnih i spektroskopskih svojstava. Najpreciznija metoda za određivanje konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama. [16]

1.6. TERMODINAMIČKE VELIČINE

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije iona računaju se pomoću vrijednosti za termodinamičku konstantu ravnoteže dobivenih pri različitim temperaturama. [4] Standardni prirast entalpije određuje se iz nagiba pravca u dijagramu $\ln K_A - 1/T$ prema jednadžbi:

$$lnK_A = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + C \quad (46)$$

Prirast Gibbsove energije računa se prema izrazu:

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot lnK_A \quad (47)$$

Prirast entropije računa se iz izraza:

$$\Delta_r S^0 = (\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0)/T \tag{48}$$

ZAKLJUČAK

2. ZAKLJUČAK

- U otapalima niske relativne električne permitivnosti dolazi do reakcije ionske asocijacije pri nižim koncentracijama.
- 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, a ovisno o otapalu i elektrolitu i veći agregati kao kvadrupolni ioni.
- Najpreciznija metoda za određivanje konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama.
- Asocijacijski razmak predstavlja udaljenost dvaju iona suprotnog naboja u ionskom paru.
- Prema "primitivnom modelu" udaljenost središta kationa i aniona kod najvećeg približenja *a* predstavlja sumu kristalografskih radijusa tih iona.
- Prema "novom modelu" svi ioni suprotnog naboja čije se kosfere dodiruju ili preklapaju smatraju se sparenima.
- Bjerrum je za dva iona suprotnog naboja našao da je najveća vjerojatnost njihova nalaženja na međusobnoj udaljenosti *q*.
- Primjenom kemijskog modela provodnosti može se procijeniti asocijacijski razmak u ionskom paru kao i granične koncentracije nastajanja trostrukih iona.

LITERATURA

3. LITERATURA

1. URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17622, 22. rujna 2018.
2. R. Chang*; Chemistry, Eighth edition*, McGraw Hill, New York, 2005.
3. S. Lipanović, I. Filipović; *Opća i anorganska kemija I. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, Oxford, University Press, 2006.
5. J. Burdge; *Chemistry*, McGraw Hill, New York, 2009.
6. R. A. Robinson, R.H. Stokes; *Electrolyte Solutions*, Dover Publications, New York, 2002.
7. C. A. Kraus, W.C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc*., 35 (1913) 1315.
8. P. Debye, E. Hückel, *Physik Z.*, 24 (1926) 277.
9. L. Onsager, *Physik Z.*, 27 (1926) 388; 28 (1927) 277.
10. R. M. Fuoss, K. L. Hsia, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA, 57 (1967) 1550; 58 (1968) 1818.
11. R. Fernández – Prini, *Trans. Faraday Soc*., 65 (1969) 3311.
12. W. H. Lee, R. J. Wheaton, *J.C.S. Faraday II*, 74 (1978) 743; 74 (1978) 1456; 75 (1979) 1128.
13. M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, Sveučilišna tiskara, Zagreb, 2000.
14. N. Bjerrum, *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk*., 1926, 9.
15. P. Beronius, *Acta Chem. Scand*., A 28 (1974) 77; 29 (1975) 289; 30 (1976) 115.
16. D. M. Himmelblau, *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley and Sons, New York, 1970.