

Vodljivost iona u otopini elektrolita

Vodljivost iona u otopini elektrolita

Vodljivost G otopine elektrolita je recipročna vrijednost električnog otpora otopine elektrolita izmjenjenog unutar odgovarajuće konduktometrijske posude (čelije).

$$G = \frac{1}{R}$$

Vodljivost otopine izražava se u Ω^{-1} odnosno u siemensima (S)

$$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1} = 1 \text{ CV}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Vodljivost uzorka otopine ovisi o obliku i veličini konduktometrijske posude, odnosno o razmaku između vodiča l i površini vodiča A :

$$G = \frac{\kappa \cdot A}{l}$$

Vodljivost iona u otopini elektrolita

κ je provodnost otopine definirana prema jednadžbi:

$$\kappa = \frac{G \cdot l}{A} = G \cdot C \quad (\text{Sm}^{-1})$$

C je konstanta konduktometrijske posude (l/A u m^{-1}), vrijednost se određuje za svaku konduktometrijsku posudu mjerenjem otpora otopine poznate provodnosti na određenoj temperaturi (npr. otopine KCl točne koncentracije, κ (0.100 mol dm^{-3} KCl pri 298 K) = 0.0129 S cm^{-1})

Molarna provodnost

Provodnost otopine κ ovisi o broju prisutnih iona, pa je prikladno definirati molarnu provodnost dijeljenjem s molarnom koncentracijom elektrolita c prema jednadžbi:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{S m}^2 \text{mol}^{-1})$$

Provodnost otopine κ se iskazuje u S cm^{-1} a koncentracija u mol dm^{-3} , pa se gornji izraz može napisati:

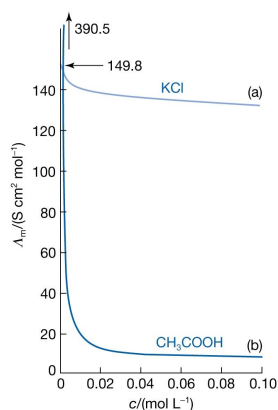
$$\Lambda_m / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 1000 \cdot \frac{\kappa / \text{S cm}^{-1}}{c / \text{mol dm}^{-3}}$$

Molarna provodnost

Eksperimentima je utvrđeno da se molarna provodnost otopine iona mijenja s koncentracijom elektrolita.

Do ove promjene može doći ako broj iona nije razmjernan molarnoj koncentraciji elektrolita, npr.

- ako je elektrolit nepotpuno disocirana slaba kiselina ili baza
- dolazi do međusobne interakcije (asocijacije) iona elektrolita

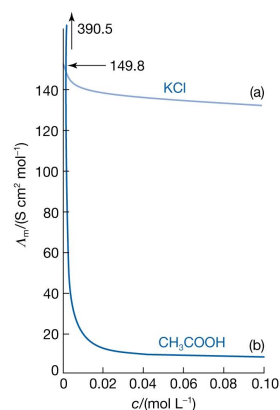


Jaki i slabi elektroliti

Prema eksperimentom utvrđenoj ovisnosti molarne provodnosti o molarnoj koncentraciji, elektrolite dijelimo na jake i slabe elektrolite.

Molarna provodnost jakih elektrolita općenito vrlo malo ovisi o molarnoj koncentraciji.

Molarna provodnost slabih elektrolita je velika kod niskih molarnih koncentracija, a s povećanjem molarne koncentracije vrlo brzo pada na niže vrijednosti.



Jaki elektroliti

Jaki elektroliti su u otapalu (vodi) potpuno disocirani pa je koncentracija iona razmjerna molarnoj koncentraciji elektrolita. Izmjerenoj provodnosti doprinose nabijene čestice - anioni i kationi. Nizom eksperimenata utvrđeno je da molarna provodnost jakog elektrolita pri malim koncentracijama slijedi jednadžbu (Kohlrauschov zakon):

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K \cdot c^{1/2}$$

konstanta Λ_m^0 je granična molarna provodnost (ioni ne dolaze u međusobnu interakciju), K je konstanta koja ovisi o svojstvima otapala i iona, c je množinska koncentracija elektrolita.

Jaki elektroliti

Granična molarna provodnost Λ_m^0 može se izraziti kao suma doprinosa pojedinih ionskih vrsta prisutnih u otopini elektrolita, prema Kohlrauschovom zakonu o neovisnom putovanju iona vrijedi:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_-$$

ν_+ i ν_- su broj kationa i aniona po formulskoj jedinici elektrolita a λ_+ i λ_- su granične molarne provodnosti kationa i aniona.

Kationi i anioni pri neizmjereno maloj koncentraciji putuju neovisno.

Slabi elektroliti

Slabi elektroliti u otapalu (vodi) nisu potpuno disocirani pa je koncentracija iona u otopini razmjerna molarnoj koncentraciji slabog elektrolita i stupnju ionizacije α .

Molarna provodnost slabog elektrolita slijedi jednadžbu:

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^0$$

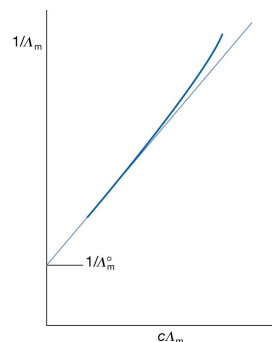
Stupanj ionizacije α povezan je s K_a prema jednadžbi:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Slabi elektroliti

Granična molarna provodnost slabog elektrolita može se odrediti mjerenjem molarne provodnosti pri poznatoj i molarnoj koncentraciji elektrolita prema **Ostwaldovom zakonu razrjeđenja**:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K_a \cdot (\Lambda_m^0)^2}$$



Granična molarna provodnost

Granična molarna provodnost iona (aniona ili kationa) λ dovodi se u vezu s električnom pokretljivošću iona u :

$$\lambda = |z| \cdot u \cdot F$$

F je Faradayeva konstanta ($N_A \cdot e$), z je nabojni broj iona.

Električna pokretljivost iona može se odrediti prema jednadžbi:

$$u = \frac{z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

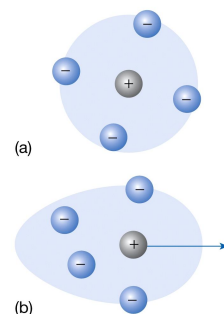
η je viskoznost otapala, r je hidrodinamički radius iona (Stokesov radius).

Hidrodinamički polumjer iona

Hidrodinamički polumjer iona je efektivni polumjer nekog iona u otopini koji uključuje i solvatacijsku (hidratacijsku) sferu molekula otapala.

Ioni su u otopini snažno solvatirani odnosno okruženi molekulama otapala (vode).

Ion elektrostatski privlači i zadržava polarne molekule otapala (vode) u svojoj neposrednoj blizini pa tako oko iona nastaje sfera molekula vode koju nazivamo hidratacijska sfera.

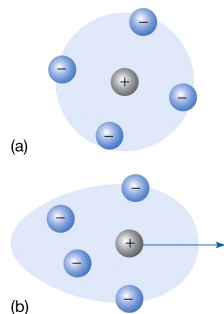


Hidrodinamički polumjer iona

Veličina hidratacijske sfere odnosno broj molekula vode oko iona ovisi o naboju, veličini i vrsti iona.

Ioni malog ionskog polumjera mogu imati veliki hidrodinamički polumjer ako za sobom kroz otapalo povlače više molekula vode.

Molekule vode u hidratacijskoj sferi vrlo brzo se izmjenjuju s molekulama vode u okolnom otapalu.



Ionska pokretljivost iona

Ionska pokretljivost iona u vodi na 298 K ($u/10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$):

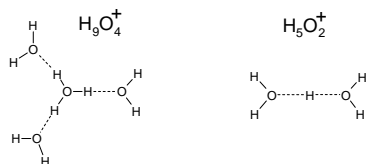
H^+	36.32	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

Ionska pokretljivost hidronijevog iona

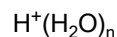
Ionska pokretljivost hidronijevog iona, iako je ionski polumjer mali, u vodi je vrlo velika u usporedbi s ostalim ionima.

^1H i ^{17}O NMR mjerenja pokazuju da je prosječno vrijeme prijelaza protona s jedne molekule na drugu oko 1.5 ps što je reda veličine vremena trajanja reorijentacije molekule vode (1-2 ps).

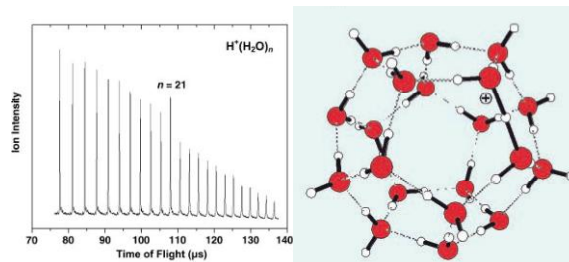
Hidronijev ion (H_3O^+):



Struktura hidronijevog iona



$$n = 21$$

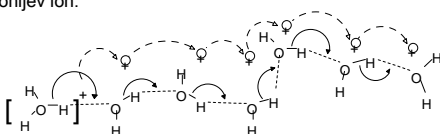


Ionska pokretljivost hidronijevog iona

Velika ionska pokretljivost hidronijevog iona objašnjava se Grotthusovim mehanizmom.

Solvatirani hidronijevi ioni se umjesto transporta kroz otapalo, prenose kroz vodu reorganizacijom veza unutar grozdova molekula vode.

Vodljivost hidronijevog iona ovisi o brzini kojom se molekule vode reorijentiraju - postavljaju u položaj u kojem mogu primiti ili otpustiti hidronijev ion.



Prijenosni brojevi

Prijenosni broj t_{\pm} definiran je kao doprinos (udio) pojedine vrste iona u ukupnoj jakosti struje I koja prolazi kroz otopinu prema jednadžbi:

$$t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I}$$

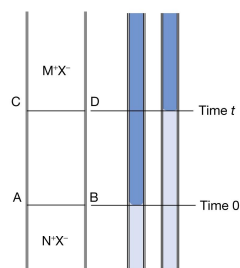
Ukupnoj jakosti struje doprinose kationi I_+ i anioni I_- pa je $I_+ + I_- = I$.

Granični prijenosni broj definiran je prema jednadžbi:

$$t_{\pm}^0 = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}^0}{v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0} = \frac{v_{\pm} \lambda_{\pm}^0}{A_m^0}$$

Prijenosni brojevi

Prijenosni brojevi t_{\pm} mogu se mjeriti eksperimentom za pojedine vrste iona pa se iz takvih mjerenja također dobiju i ionske provodnosti iona. Mjerenja se provode tako da se mjeri vrijeme pomaka granice između slojeva otopina iona dok kroz otopine prolazi električna struja određene jakosti.



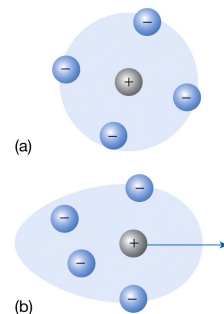
Ionske interakcije

Ioni se kroz otapalo pod djelovanjem električne struje ne gibaju zasebno od iona suprotnog naboja.

Ionska atmosfera oko centralnog iona elektrostatički privlači i zadržava odnosno usporava gibanje toga iona - **Relaksacijski efekt**.

Ionska atmosfera također povećava viskoznost centralnog iona - **Elektroforetski efekt**.

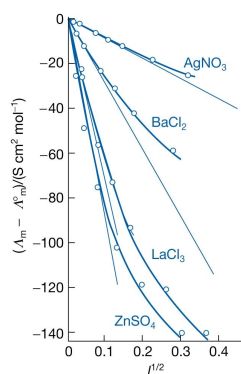
Kretanje iona usljed djelovanja el. struje kroz otopinu je usporeno.



Ionske interakcije

Eksperimentom izmjerena molarna provodnost iona u otopini elektrolita razmjerna je korijenu ionske jakosti elektrolita.

Kvantitativna formulacija ovih efekata je vrlo složena (Debye-Huckel-Onsagerova teorija).



Detekcija ionskih onečišćenja

•destilirana i deionizirana voda trebaju imati $\kappa < 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$

•redestilirana voda treba imati $\kappa < 0,06 \mu\text{S cm}^{-1}$

Konduktometrijske titracije

Vodljivost titrirane otopine izmjerena konduktometrom ovisi o konstanti konduktometrijske ćelije C i sumi doprinosa vodljivosti svake prisutne vodljive specije (iona) i prema jednadžbi:

$$G \propto \frac{1}{C} \sum_i \lambda_i \cdot c_i$$

1. Skicirajte i objasnite ovisnost izmjerene vodljivosti o volumenu dodanog titranta za titracije:

- Jake kiseline s jakom lužinom.
- Slabe kiseline s jakom lužinom.
- Slabe kiseline sa slabom lužinom.

28. Izračunajte molarnu provodljivost $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine NaOH ako je u određenoj konduktometrijskoj posudi (čeliji) izmjeren otpor od 31.6Ω . U istoj konduktometrijskoj posudi (čeliji) izmjeren je otpor $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine KCl od 28.44Ω . Molarna provodljivost $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine KCl na 298 K iznosi $129 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

29. Izmjereni otpor $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine CH_3COOH u konduktometrijskoj posudi (čeliji) $C = 0.367 \text{ cm}^{-1}$ na 298 K iznosi 2220Ω . Izračunajte stupanj disocijacije (ionizacije) i $\text{p}K_a$ octene kiseline. $\Lambda_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

31. Izmjerena provodnost na temperaturi od 25°C zasićene otopine AgCl iznosi $7.618877 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Provodljivost vode pri 25°C iznosi $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, a granična molarna provodnost AgCl iznosi $\Lambda_m^\circ(\text{AgCl}) = 138.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte topljivost AgCl.

33. Molarna provodnost jakog elektrolita u vodi na 25°C iznosi $109.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pri koncentraciji od $0.0062 \text{ mol dm}^{-3}$ i $106.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ pri koncentraciji od $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte graničnu molarnu provodnost elektrolita.