

**Otopine elektrolita** – otopine električki *nabijenih* čestica koje provode *električnu struju*.

*M. Faraday* pokusima mjerenja provođenja izmjenične struje pokazao je da ioni ne nastaju provođenjem struje nego nastaju *disocijacijom* tvari i time je oborio prethodnu *hipotezu* da tvari daju *ione* (*ioni*, grčki  $\equiv$  oni koji putuju) tek *pod djelovanjem električne struje*!

Postojanje iona bez provođenja struje se može predvidjeti i mjerenjem *koligativnih* svojstava vodenih otopina – neke tvari pokazuju drugačija koligativna svojstva od onih očekivanih na temelju njihovih molekulskih masa.

1 molalna vodena otopina KCl smrzava na  $-3.27\text{ }^{\circ}\text{C}$  tj. pokazuje sniženje ledišta od  $3.27\text{ }^{\circ}\text{C}$  iako je krioskopska konstanta za vodu je  $K_k = 1.86\text{ K kg}^{-1}\text{ mol}$ .

Kako je to moguće?

Sniženje ledišta je skoro dvostruko od onog očekivanog na temelju molekulske mase

$$(3.27 / 1.86 = 1.75)$$

**Moguće ako se u otopini nalaze ioni  $\text{K}^+$  i  $\text{Cl}^-$  umjesto molekula KCl.**

Isto vrijedi i za sniženje tlaka para, povišenje vrelišta i osmotski tlak pri usporedbi veličina procijenjenih korištenjem izvedenih jednadžbi!

## 17. predavanje

van't Hoff uvodi korekcijski faktor  $i$  za ionizirajuće tvari:

$$i = \frac{\text{izmjereno koligativno svojstvo}}{\text{procijenjeno koligativno svojstvo bez ionizacije}}$$

Jednadžbe za izračunavanje povišenja vrelišta, sniženja krutišta i osmotskog tlaka treba ispraviti van't Hoffovim faktorom  $i$ :

**Povišenje vrelišta:**  $\Delta T_v = i K_e b;$

**Sniženje ledišta:**  $\Delta T_k = i K_k b;$

**Osmotski tlak:**  $\Pi = i c R T.$

Ako je  $i$  povezan s disocijacijom čestica u otopini, tada vrijedi:  $i \propto \alpha$

$\alpha$  je *stupanj disocijacije* definiran kao:

$$\alpha = \frac{\text{broj disociranih čestica}}{\text{ukupan broj čestica}} \quad (\times 100 \text{ u } \%). \quad i = \frac{\text{izmjereno koligativno svojstvo}}{\text{procijenjeno koligativno svojstvo bez ionizacije}}$$

## 17. predavanje:

Ako je  $N$  ukupan broj čestica, a  $z$  je broj čestica koje nastaju disocijacijom jedne nedisocirane čestice, tada je  $N - \alpha N$  broj čestica koje nisu disocirale, a  $\alpha Nz$  je broj čestica nastalih disocijacijom, tj ukupan broj čestica u otopini je  $N - \alpha N + \alpha Nz$ .

$$i = \frac{N - \alpha N + \alpha Nz}{N} = 1 - \alpha + \alpha z$$

Pokusom određena vrijednost  $i$  omogućava izračunavanje stupnja disocijacije otopljene tvari:

$$\alpha = \frac{i - 1}{z - 1}$$

Stupanj disocijacije je moguće povezati s konstantom ravnoteže ionizacije slabe kiseline (ili slabe baze):

$$K_a \cong \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} \cdot a_{\text{A}^-(\text{aq})}}{a_{\text{HA}(\text{aq})}} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

## 17. predavanje:

### Arrheniusova teorija elektrolitičke disocijacije

Otapanjem u vodi, elektroliti disociraju na ione.

#### Svante Arrhenius

Nobelova nagrada 1903.

Ioni nastaju otapanjem elektrolita.

Objasnio anomaliju koligativnih svojstava

Jedan od osnivača fizikalne kemije

Ioni su u vodi *hidratirani*, obavijeni molekulama vode koje su za njih vezane *ion-dipolnim ili kovalentnim vezama*.

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

*Kationi* su načelno *jače hidratirani* nego anioni jer im je *manji promjer*!

Ion	$\Delta_h H / \text{kJ mol}^{-1}$
Cs <sup>+</sup>	-255
Li <sup>+</sup>	-506
H <sup>+</sup>	-706
Mg <sup>2+</sup>	-1907
Al <sup>3+</sup>	-4638
F <sup>-</sup>	-506
I <sup>-</sup>	-297

## Ovisnost van't Hoffovog koeficijenta o molalnosti

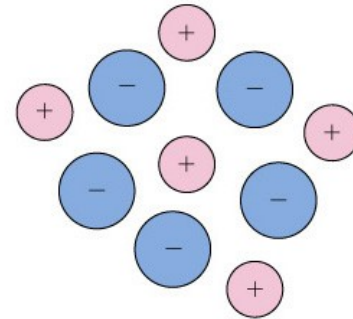
Otopljena tvar	$b/\text{mol kg}^{-1}$					
	1.0	0.10	0.010	0.0010	...	$\infty$
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	...	2
MgSO <sub>4</sub>	1.09	1.21	1.53	1.82	...	2
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.31	2.13	2.63	2.89	...	3

Iznosi  $i$  mijenjaju se s koncentracijom i sa razrijeđenjem se približavaju graničnim vrijednostima

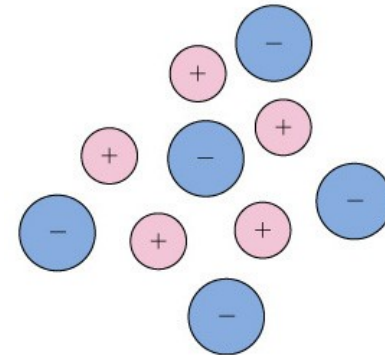
Arrheniusova teorija elektrolitičke disocijacije ne objašnjava ponašanje koncentriranih elektrolitskih otopina

# Debye i Hückel

- 1923
  - Ioni u otopini nisu neovisni jedni o drugima
  - Svaki ion je okružen ionima suprotnog naboja
  - Pokretljivost iona je umanjena zbog ionske atmosfere



(a)



(b)

## 17. predavanje:

### Termodinamička svojstva iona u otopini

Interakcije među ionima u otopini su tako snažne da se čak i u vrlo razrijeđenim otopinama molaliteti moraju zamijeniti aktivitetima (djelatni molaliteti ili koncentracije), tj.  **$b = a$  za  $b < 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$** .

Odnos aktiviteta i molaliteta dan je izrazom:  $a = \gamma \frac{b}{b^0}$  **aktivitet nema jedinice**

Standardno stanje je zamišljena otopina molaliteta  $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  u kojoj bi se ioni ponašali savršeno (nema nikavih interakcija) te bi im molalitet i aktivitet bili brojčano jednaki.

Koeficijent aktiviteta,  $\gamma$ , ovisi o sastavu, molalitetu i temperaturi *otopine*.

$$\gamma \rightarrow 1 \quad \text{odnosno} \quad a = \frac{b}{b^0} = \gamma b \quad \text{kad} \quad b \rightarrow 0.$$

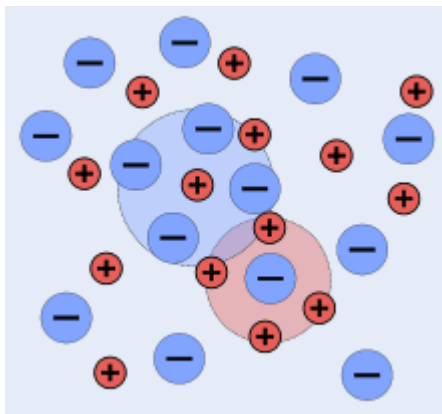
Sva odstupanja od savršenog ponašanja otopine sadržana su u koeficijentu aktiviteta

#### Prosječni koeficijent aktiviteta

- Uveden je prosječni koeficijent aktiviteta iona,  $\gamma_{\pm}$ , kao geometrijska sredina koeficijanta aktivitete kationa i aniona u otopini.
- Pokusima je nemoguće razdvojiti produkt  $\gamma_+ \gamma_-$  u pojedinačne koeficijente aktiviteta
  - Za 1,1 elektrolit  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$ .
  - Za elektrolit  $M_p X_q$   $\gamma_{\pm} = \sqrt[p]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$

## 17. predavanje:

### Izračunavanje koeficijenata aktiviteta - Debye-Hückel-ov granični zakon



Slika otopine elektrolita u skladu s Debye-Hückelovom teorijom o nastojanju aniona da se nađe u blizini kationa i vice versa. Sfera jednog kationa je prikazana plavim krugom a sfera aniona roze krugom. Ion u središtu je središnji ion, a prostor u kojem suprotno nabijeni ioni brojem nadmašuju ione istog naboja kakav ima središnji ion, zovemo ionski oblak ili ionska atmosfera. Ioni se neprekidno kreću i slika pokazuju vremensko uprosječenje rasporeda čestica.

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \frac{b_i}{b^0}$$

#### Osnovne postavke:

- Kulonska privlačenja i odbijanja iona u otopini glavni su uzrok odstupanja od savršenog ponašanja.
- Ioni suprotnog naboja se privlače pa će se u prosjeku anioni češće naći u blizini kationa i *vice versa*.
- Djelovanje kulonske sile opada linearno s razmakom među česticama.
- Odstupanja od savršenog ponašanja otopina opažaju se i pri relativno niskim koncentracijama iona



17. predavanje:

Uvid u ponašanje iona u otopinama može se steći mjerenjem *električne provodljivosti*.

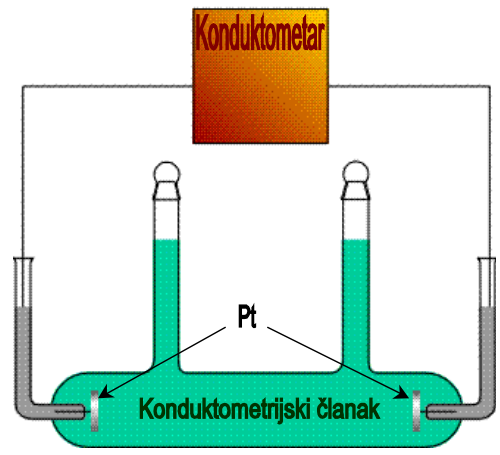
Primjerice uvid u:

- *interakcije iona s otapalom*
- *međuionske interakcije*
- *brzine migracija iona u tekućem mediju i slično.*

*Električna provodljivost iona,  $G$ , u otopinama predstavlja recipročnu vrijednost električnog otpora  $R$ , što ga otopina pruža protoku struje kroz nju.*

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

Električnu provodljivost najjednostavnije je mjeriti u **konduktometrijskom članku** koji je uklopljen u jednu granu *Wheatstovog mosta*, tzv. **konduktometra**.



17. predavanje:

Otpor što ga vodič struje (kovina) pruža protoku električne struje ovisi o vrsti, dužini i poprečnom presjeku vodiča kroz koji struja teče:

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

$\rho \equiv$  otpornost tvari (ovisi o prirodi tvari)

Za otopine, gornju jednadžbu možemo preoblikovati tako da je provodljivost ionske otopine dana izrazom:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = \frac{\kappa}{C}$$

- $\kappa \equiv$  električna provodnost je izražena jedinicom S·m<sup>-1</sup>
- $C \equiv$  konstanta konduktometrijskog članka (m<sup>-1</sup>)
- $l \equiv$  razmak među elektrodama (m)
- $A \equiv$  površina elektroda (m<sup>2</sup>)

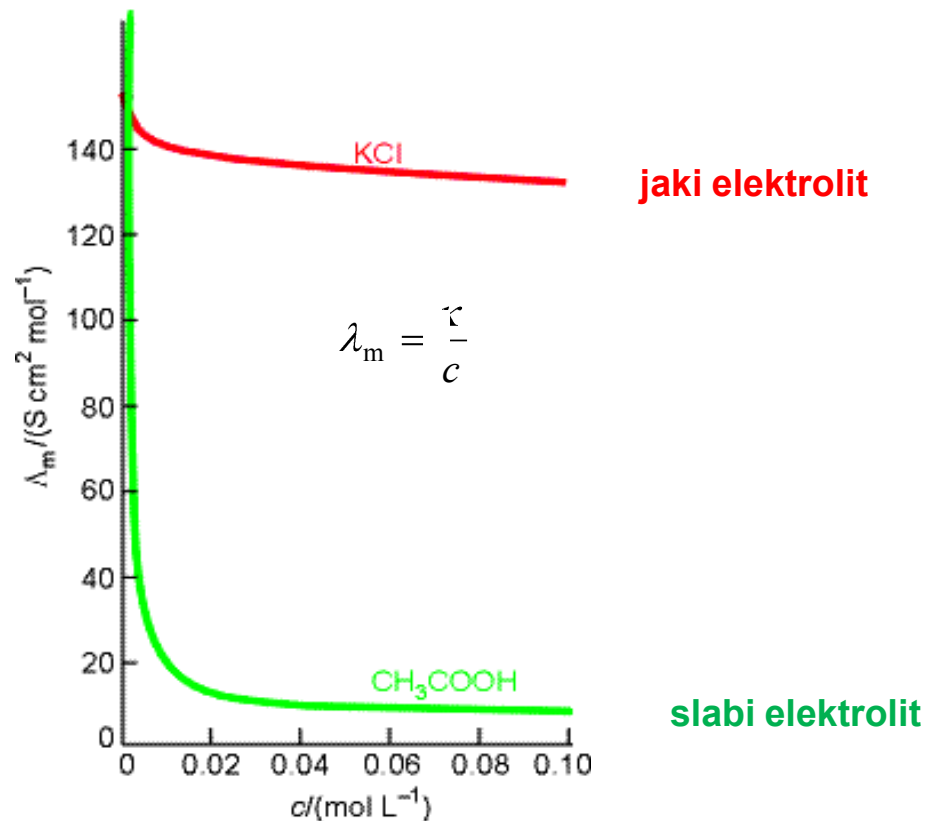
Električna provodljivost otopine ovisi o svojstvima konduktometrijskoga članka (kroz C) i svojstvima otopine (kroz κ).

Pod svojstvima otopine podrazumijevamo vrstu elektrolita otopljenog u otopini i broj iona (koncentracija) u otopini ulivenoj u konduktometrijski članak.

Molarna provodnost λ<sub>m</sub> (S m<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) je omjer provodnosti i koncentracije otopljenog elektrolita.

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

## Ovisnost provodnosti o koncentraciji



Molarna provodnost ovisi o koncentraciji

Spojeve koji pokazuju **veliku** provodnost (mnogo iona prisutnih u otopini) zovemo **jaki elektroliti**,

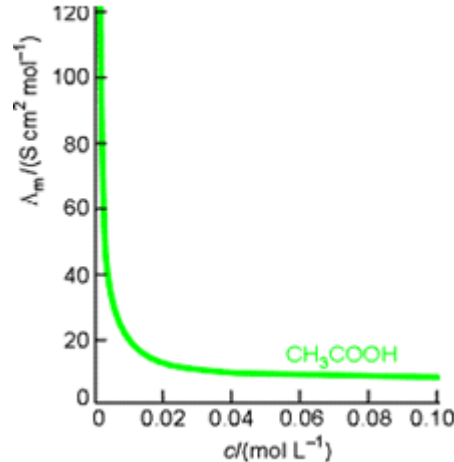
Spojeve **male** provodnosti (malo iona prisutnih u otopini) zovemo **slabi elektroliti**.

## 17. predavanje:

## Slabi elektroliti

Mogući razlog ovisnosti provodljivosti o koncentraciji je da broj iona (oni provode električnu struju) ne mora biti srazmjeran koncentraciji elektrolita.

Broj iona u vodenoj otopini  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nije razmjeran koncentraciji zato jer se stupanj disocijacije  $\alpha$  smanjuje porastom koncentracije.



Elektrolit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je *potpuno disociran pri beskonačnom razrijeđenju* (pri beskonačno maloj koncentraciji nema interakcije između iona) a njegova molarna provodnost u takvoj otopini je *granična molarna provodnost*,  $\lambda_{\infty}$

U stvarnoj otopini je samo **dio elektrolita prisutan u obliku iona**, ovisno o stupnju disocijacije  $\alpha$ , a izmjerena molarna provodnost u takvoj otopini jednaka je

$$\lambda_{\text{m}} = \alpha \cdot \lambda_{\infty}$$

Mjerenjem molarne provodnosti moglo bi se izračunati **konstantu ionizacije** slabog elektrolita jer je povezana sa stupnjem disocijacije.

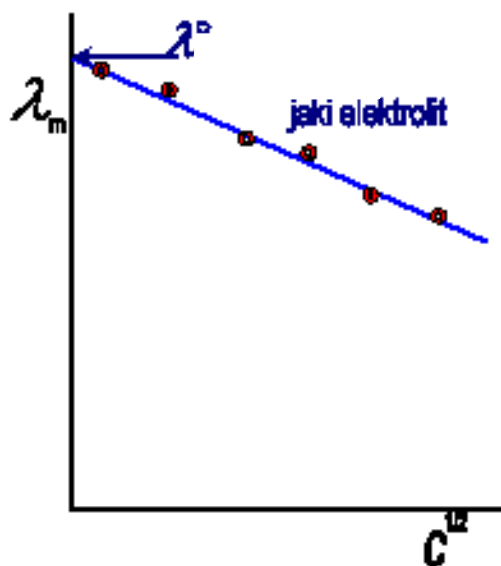
$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{m}}}{\lambda_{\text{m}}^0} \longrightarrow K_{\text{a}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

## 17. predavanje:

### Jaki elektroliti

Molarna provodnost jakih elektrolita također se smanjuje porastom njihove koncentracije!!!

Jaki elektroliti su **ionizirani**, odnosno svi su u vodenim otopinama potpuno **disocirani**. Razlog smanjenju molarne provodnosti s porastom koncentracije otopljenog elektrolita **ne može biti** ovisnost njihovog stupnja disocijacije  $\alpha$  o koncentraciji.



Mjerenjem molarne provodnosti jakih elektrolita u ovisnosti o koncentraciji, moguće im je odrediti  $\lambda^0$ .

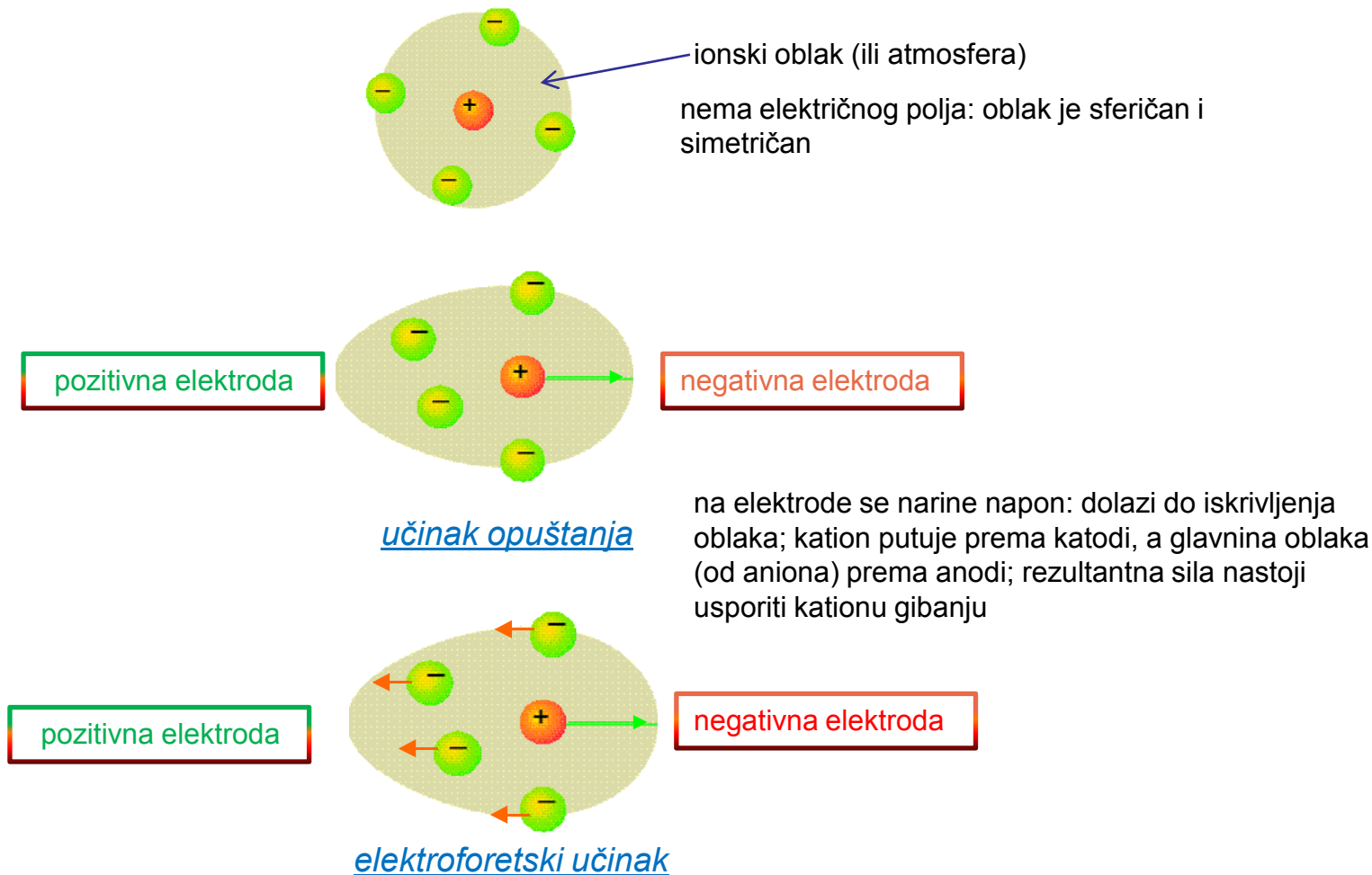
Molarna provodnost jakih elektrolita (soli, jakih kiselina i jakih baza) pokazuje **pravocrtnu** ovisnost o drugom korijenu koncentracije otopljenog elektrolita.

$$\lambda_{\text{m}} = \lambda^0 - k \sqrt{c}$$

**Kohlrauschova jednačba**

## 17. predavanje:

### Objašnjenje Kohlrauschovog zakona



nastaje zbog toga što su ioni međusobno povezani djelovanjem sila ion – molekule otapala i djelovanjem menumolekulskih sila otapala (javlja se i sila trenja koja koči ion u kretanju u električnom polju)  
- elektroforetski efekt se smanjuje razrijenjenjem otopine elektrolita; raste  $\Lambda$

## 17. predavanje:

### $\lambda$ nekih jakih elektrolita na 25 °C

elektrolit	$\lambda$ /S·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>	elektrolit	$\lambda$ /S·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta \lambda$ /S·m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>
KCl	0.01300	NaCl	0.01089	0.00211
KNO <sub>3</sub>	0.01263	NaNO <sub>3</sub>	0.01052	0.00211
½K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01330	½Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01119	0.00211
KCl	0.01300	KNO <sub>3</sub>	0.01263	0.00037
NaCl	0.01089	NaNO <sub>3</sub>	0.01052	0.00037
LiCl	0.00989	LiNO <sub>3</sub>	0.00952	0.00037

- u jako razrijeđenim otopinama ioni koji sačinjavaju elektrolit sudjeluju u ukupnoj provodljivosti neovisno jedan o drugom
- posljedično,  $\lambda$  (elektrolit) =  $\lambda$  (kation) +  $\lambda$  (anion)
- iz Kohlrauschove jednadžbe nemoguće je odrediti pojedinačne molarne provodnosti kationa i aniona
- biranim kombiniranjem  $\lambda$  vrijednosti jakih elektrolita moguće je izračunati  $\lambda$  vrijednosti slabih elektrolita koji ne slijede Kohlrauschov zakon.

## 17. predavanje:

**Primjer:** izračunavanje  $\lambda_{\text{HAc}}$  za octenu kiselinu, HAc.

$$\lambda_{\text{HAc}} = \lambda_{\text{NaAc}} + \lambda_{\text{HCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}$$

Izračunana je eksperimentalno *nedostupna* vrijednost  $\lambda_{\text{HAc}}$ .

Na temelju Kohlrauschovih pokusa može se zaključiti da je ukupna molarna provodnost nekog elektrolita zbroj neovisnih molarnih provodnosti njegovih kationa i aniona,

$$\lambda_{\text{elektrolit}} = \lambda_{\text{kationi}} + \lambda_{\text{anioni}}$$

### Granične molarne provodnosti nekih iona na 25 °C

ion	H <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
$\frac{\lambda^0}{\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}$	34.96	7.78	7.35	5.01	3.87	5.54	7.81	7.68	19.91

**Grothussov mehanizam**



## 17. predavanje:

*Prosječni koeficijent aktiviteta*

