Elektroliti

Blažek, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:539983

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Karlo Blažek

Elektroliti

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2019.

Sažetak

Elektroliti su tvari koje djeluju kao izvor iona, a karakteristično svojstvo im je sposobnost provođenja električne struje. Otapanjem u otapalu elektroliti disociraju na katione i anione, pri čemu se povećava broj čestica u otopini, te iz navedenog razloga otopine elektrolita imaju izraženija koligativna svojstva u odnosu na otopine neelektrolita. Kemijska promjena izazvana prolazom električne struje naziva se elektroliza. Ovisno o njihovoj sposobnosti disocijacije u otopini, elektrolite dijelimo na jake i slabe. Jaki elektroliti potpuno disociraju na ione, a slabi djelomično što se može izraziti stupnjem disocijacije α. Molarna provodnost tj. sposobnost elektrolitne otopine da provodi struju je određena brojem prisutnih aniona i kationa i njihovim pokretljivostima, a ona je najviša pri beskonačnom razrijeđenju otopine.

Ključne riječi: Elektroliti, disocijacija, elektroliza, kationi, anioni, električna provodnost, beskonačno razrijeđenje, ionska pokretljivost, stupanj disocijacije, prijenosni broj

Abstract

Electrolytes are substances which are the source of ions and their main characteristic is the ability to conduct electricity. By disolving in a solvent, electrolytes separate into cations and anions thus the number of particles increases. This is the reason why their colligative properties are much higher in comparison with nonelectrolytes. Chemical change caused by conduction of electricity is called electrolysis. Depending on their dissociating ability in a solvent, electrolytes are divided into strong and weak electrolytes, strong being the ones that are fully ionized in solution and weak being the ones that dissociate only partially therefore their behaviour can be expressed by the degree of dissociation α. Molar conductivity is the ability of electrolyte solution to conduct electricity and is determined by the number of present anions and cations and their mobility. Molar conductivity is the highest at the infinite dilution of a solution.

Key words: Electrolytes, dissociation, electrolysis, cations, anions, electrical conductivity, infinite dilution, ionic mobility, degree of dissociation, transport number

SADRŽAJ

1. UVOD..... 1
2. POVIJEST ELEKTROKEMIJE..... 2
2.1. Arrheniusova teorija disocijacije iona..... 2
2.2. Dokazi Arrheniusove teorije..... 3
3. SVOJSTVA IONSKIH OTOPINA..... 5
3.1. Elektroliza i Faradayevi zakoni..... 6
3.2. Prijenosni brojevi i Hittorfovo pravilo..... 7
3.3. Koligativna svojstva elektrolita..... 8
3.4. Van't Hoffov faktor..... 8
3.5. Debye-Hückelova teorija međuionskog djelovanja..... 10
4. PROVODNOSTI IONA..... 11
4.1. Jaki i slabi elektroliti..... 13
4.2. Ovisnost molarne provodnosti o temperaturi i vrsti otapala..... 15
5. POKRETLJIVOST IONA..... 16
6. AKTIVITETI I KOEFICIJENTI AKTIVITETA..... 18
6.1. Debye-Hückelova jednadžba za srednji koeficijent aktiviteta..... 19
7. ZAKLJUČAK..... 20
8. LITERATURA..... 21

1. Uvod

Pojam provodnost električne struje najčešće povezujemo s metalima kao što su bakar, zlato ili željezo i to su najpoznatiji vodiči električne struje. Metali, uz legure, sulfide i grafit spadaju u vodiče prvoga reda, a to su tvari kojima su prijenosnici elektriciteta elektroni. Vodiči drugog reda su pak oni koji struju prenose pomoću iona. Takve vodiče nazivamo otopinama elektrolita tj. vodene otopine kiselina, baza i soli. Postoje i vodljivi elektroliti u krutom stanju, oni su kristalni ionski spojevi u kojima se električni naboj prenosi ionima kroz šupljinu kristalne rešetke. Opća podjela elektrolita jest na jake i slabe, odnosno na prave i potencijalne. Jaki elektroliti su oni koji u otopini potpuno disociraju na ione (soli, jake kiseline i baze), a slabi djelomično disociraju (slabe kiseline i baze). Pravim elektrolitima se smatraju oni koji su i prije disocijacije sastavljeni od iona, a to su uglavnom sve soli. Potencijalni elektroliti su oni koji prije disocijacije nisu sastavljeni od iona, nego tek otapanjem u nekom otapalu stvaraju ione.

2. Povijest elektrokemije

Elektrokemija se počela razvijati krajem 18. i početkom 19. stoljeća sa radovima Lugia Galvania, Alessandra Volte (ujedno i izumitelj prve moderne električne baterije) koji su eksperimentirali na žabljim kracima, Williama Nicholsona i Johanna Wilhelma Rittera koji su elektrolizom uspjeli razložiti vodu na kisik i vodik te Humphrya Davya koji je otkrio da je elektricitet rezultat kemijskog međudjelovanja između tvari suprotnog naboja. Davyov tadašnji učenik, Michael Faraday je istraživao poveznicu elektriciteta i magnetizma te je za vrijeme istraživanja izumio prvi električni motor i uz pomoć svoja dva osnovna zakona elektrokemije 1834. godine objasnio proces elektrolize [1]. Iako je Faraday prvi spomenuo termin „elektroliza“, prvu teoriju tog fenomena je predložio njemački kemičar Theodor Grotthuss 1805. U svom djelu „Teorija o dekompoziciji tekućina pomoću električnog polja“. On je smatrao da su molekule elektrolita polarne i da je njihova disocijacija uzrokovana primjenom električnog polja te da se time predaje naboj elektrodama, gdje se vodik prenosi na negativnu elektrodu, a kisik na pozitivnu [2]. Do pomaka je ipak došlo kada je njemački fizičar Rudolph Clausius izjavio da su elektroliti dijelom disocirani i u odsutnosti električnog polja. Najveći pomak je ostvario švedski kemičar i Nobelovac 1903. godine, Svante Arrhenius koji je predložio da su u otopini elektroliti potpuno disocirani na ione. Iako je njegov doktorski rad bio strogo kritiziran, njegovu teoriju je prihvatilo nekoliko znanstvenika koji su daljnjim istraživanjima potvrdili njegovu tvrdnju. Primjerice latvijski kemičar, ujedno i otac fizikalne kemije, Wilhelm Ostwald te J.H. van't Hoff svojim radom za koji je 1901. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju [3].

2.1.Arrheniusova teorija disocijacije

Švedski kemičar Svante August Arrhenius (Slika 1), rođen 19.2.1859. godine, je 1884. godine objavio svoju tezu pod imenom „*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes“* (Ispitivanja galvanske provodljivosti elektrolita) u kojoj tvrdi da su kruti elektroliti sastavljeni od iona međusobno povezanih elektrostatskim privlačnim silama te da su prilikom disocijacije u vodi te privlačne sile slabe pa se elektrolit rastavlja na ione čak i bez prisutnosti električnog polja. U tom radu također predlaže da su kiseline tvari koje prilikom disocijacije u vodi daju protone, H^+, a da su baze tvari koje disociraju u vodi dajući hidroksilne ione, OH^-. Njihovim međusobnim miješanjem dolazi do neutralizacije pri čemu nastaju voda i



Slika 1. Svante August Arrhenius[4]

odgovarajuća sol [4]. U radu je također navedeno da elektroliti ne disociraju istom razinom te da postoji određeni stupanj disocijacije, odnosno stupanj ionizacije (α) definiran relacijom:

$$\alpha = \frac{Broj\ molekula\ disociranih\ na\ ione}{Ukupan\ broj\ molekula} \qquad (2.1.1)$$

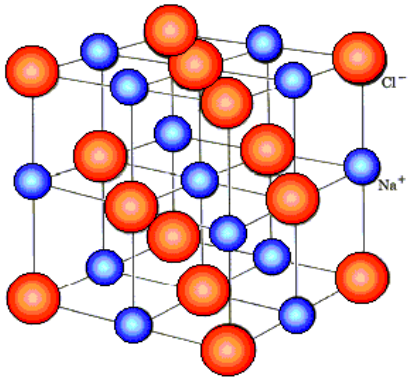
Tako se elektroliti dijele na jake i slabe elektrolite, ovisno o stupnju disocijacije.

Njegov rad nije razumio niti prihvatio veliki broj znanstvenika, a razlog tome je bila pretpostavka da tvari ne postoje u obliku ioni prije nego što se otope jer nema energijske prednosti iz ulaska u otopinu u obliku iona [3]. S vremenom je mnogim eksperimentima dokazana i potvrđena njegova teorija. Uz pomoć svog mentora Edlunda, Arrhenius je dobio priliku raditi sa Wilhelmom Ostwaldom, Friedrichom Kohlrauschom, Ludwigom Boltzmannom i J.H. van't Hoffom, koji su u to vrijeme bili svjetski cijenjeni znanstvenici. Suradnja sa tim znanstvenicima omogućila mu je da s vremenom razvije teoriju o utjecaju elektrolitičke disocijacije na koligativna svojstva tvari [4].

2.2.Dokazi Arrheniusove teorije

Kao što je već rečeno, mnogim eksperimentima je dokazana Arrhenousova teorija elektrolitičke disocijacije.

a) Rendgenskom difrakcijom čvrstih kristala pobijena je pretpostavka da čvrste tvari ne mogu biti građene od iona. Primjerice, natrijev klorid nije sastavljen od NaCl jedinica, nego od Na^+ i Cl^- iona (Slika 2.). Svaki Na^+ ion je okružen sa šest Cl^- iona i obrnuto.



Slika 2. Kristalna struktura natrijevog klorida[5]

b) Otopine elektrolita slijede Ohmov zakon (jednadžba 2.2.1), prema kojem je jakost električne struje izravno proporcionalna razlici potencijala te obrnuto proporcionalna otporu,

$$I = \frac{V}{R} \tag{2.2.1}$$

gdje je *I* jakost električne struje, *V* razlika u potencijalu, odnosno napon, a *R* otpor.

c) Ionska reakcija u anorganskoj kemiji još je jedan dokaz prisutnosti iona u vodenim otopinama elektrolita. Reakcijom Ag^+ sa kloridnim ionim nastaje bijeli talog srebrovog klorida (AgCl) prema jednadžbi:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s)(bijeli\ talog) + Na^+(aq) + NO_3{}^-(aq)$$

Međutim kada je srebrov nitrat ($AgNO_3$) u doticaju s nekim organskim otapalom, recimo kloroformom ($CHCl_3$), ne nastaje talog jer ne dolazi do ionizacije.

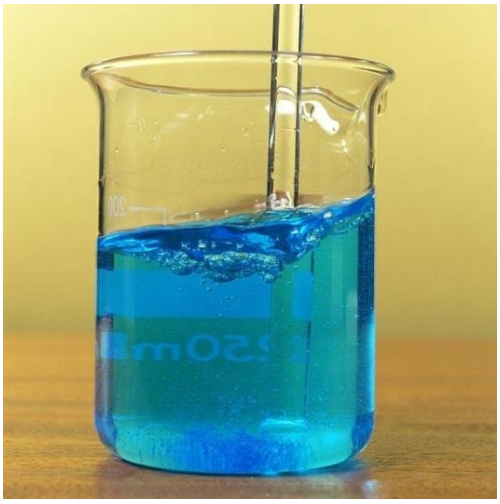


Slika 3. Reakcija Srebrova nitrata sa natrijevim kloridom[6]

d) Toplina koja se oslobađa neutralizacijom ekvivalenta jednog grama jake kiseline sa ekvivalentom jednog grama jake baze jednaka je toplini koja se oslobađa prilikom formiranja vode iz H^+ i OH^- iona i iznosi 13.7 kcal. To je dokaz da prilikom disocijacije kiseline nastaju H^+, a disocijacijom baze OH^- ioni.

e) Prilikom disocijacije elektrolita primjećen je neuobičajen porast koligativnih svojstava što se jedino može objasniti Arrheniusovom teorijom da elektroliti disociraju na ione.

f) Otopine određenih elektrolita imaju specifičnu boju i to upravo zbog svojih iona. Primjerice otopina modre galice ($CuSO_4x5H_2O$) ima plavu boju (Slika 4), a otopina kalijevog permanganata ($KMnO_4$) ljubičastu boju (Slika 5) [7].



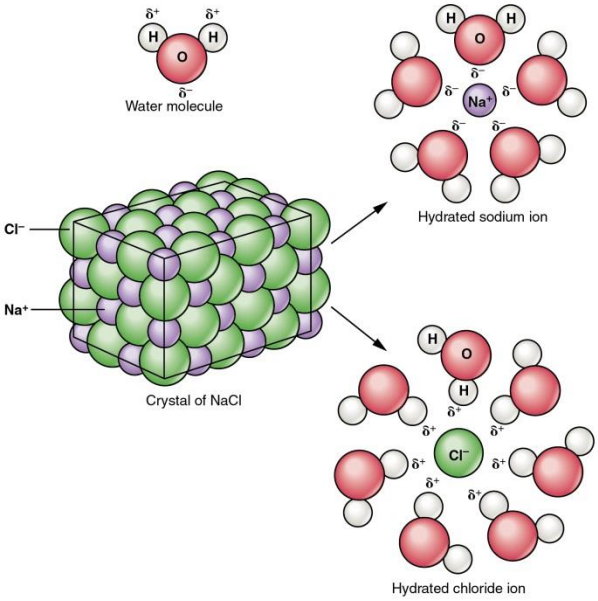
Slika 4. Otopina modre galice, $CuSO_4x5H_2O$[8]



Slika 5. Otopina kalijeva permanganata, $KMnO_4$[9]

3. Svojstva ionskih otopina

Elektroliti su tvari koje prilikom taljenja djeluju kao izvor iona, a dijelimo ih na jake i slabe te na prave i potencijalne elektrolite. Pravi elektroliti su oni elektroliti koji su u svom krutom kristalnom obliku građeni od iona, a taljenjem se pretvaraju u otopinu koja može voditi električnu struju (Slika 6.). Primjer takvih otopina su gotovo sve soli. Potencijalni elektroliti u svom krutom obliku nisu građeni od iona, atomi su međusobno povezani neionskim vezama te tek otapanjem u nekom otapalu nastaju ioni koji provode električnu struju. U takvu vrstu elektrolita ubrajamo kiseline i baze [10]. Da bi se kruti ionski spoj rastalio, mora postojati neko povoljno energijsko međudjelovanje između otapala i otopljenih iona da se mogu nadoknaditi povoljna međudjelovanja u ionskoj kristalnoj rešetki. To međudjelovanje se pojavljuje zbog prisutnosti dipola molekula otapala gdje pozitivni kraj dipola privlači anione, a negativni kraj katione, pojava nazvana solvatacijom u općenitom smislu, odnosno hidratacijom u slučaju kada je voda otapalo. Iako je otapanje soli endoterman i naizgled nepovoljan proces, u prisutnosti polarnog otapala je energijska nepovoljnost izrazito mala, sama prirodna težnja sustava da bude kaotičan ju nadvladava pa dolazi do disperzije kroz otapalo. Međutim kod nepolarnog otapala, primjerice benzena, iako je prisutna težnja kaosu, ne dolazi do disperzije jer se energijska promjena tome suviše protivi [3].



Slika 6. Otapanje natrijeva klorida u vodi[9]

3.1. Elektroliza i Faradayevi zakoni

Prolaz istosmjerne struje kroz vodene otopine elektrolita i promjene koje pri tome nastaju na elektrodama zovu se elektroliza. Elektroda je vodič prvog reda koji se zove katoda ako se na njemu neutraliziraju kationi ili anoda ako na njemu anioni otpuštaju elektroni. Stoga se na anodi odvija oksidacija, a na katodi redukcija [11]. Prva kvantitativna eksperimentalna zapažanja izveo je britanski fizičar i kemičar Michael Faraday (Slika 7.) te je objavio svoja dva zakona elektrokemije 1834. godine. Ti zakoni se odnose na otopine jakih i slabih elektrolita, taline soli i neke krute.



Slika 7. Michael Faraday[12]

Prvi Faradayev zakon glasi: *„Masa tvari oslobođene na elektrodi proporcionalna je prenesenom naboju.“*

Naboj (Q) je definiran kao omjer struje (I) i vremena (t):

$$Q = \frac{I}{t}, \tag{3.1.1}$$

pri čemu je struja izražena u amperima A, vrijeme u sekundama s, a naboj se izražava u coulombima C. Jedan elektron nosi naboj od 1,602 x $10^{-19}C$. Za prijenos ili izmjenu jednog mola elektrona potrebno je:

$$F = e \cdot N_A = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}C \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}mol^{-1} = 96\,485\ C/mol \tag{3.1.2}$$

gdje je e naboj elektrona, a N_A Avogadrova konstanta. Konstanta F, definirana relacijom (3.1.2) nazive se Faradayeva konstanta.

Drugi Faradayev zakon glasi: *„Množina izlučenih jedinki je cjelobrojni dio množine prenesenih elektrona.“*

To znači da za oslobađanje jednog mola tvari mora proći cijeli broj molova elektrona. Iz toga proizlazi jednostavan način određivanja naboja iona čije je postojanje pokazano prvim zakonom.

Kao primjer elektrolize može poslužiti elektroliza vodene otopine klorovodika koji u vodi disocira na ione:

$$HCl(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{3.1.3}$$

Prolaženjem električne struje kroz otopinu na katodi se odvija redukcija:

$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g) \tag{3.1.4}$$

a na anodi se odvija oksidacija:

$$2Cl^-(aq) + 2e^- \rightarrow Cl_2(g) \tag{3.1.5}$$

3.2. Prijenosni brojevi i Hittorfovo pravilo

Prijenosni broj nekog iona (*t*) predstavlja udio od ukupne jakosti struje koju prenese određena vrsta iona kroz elektrolit. Dakle, ukoliko su u elektrolitu prisutne dvije vrste iona, anioni i kationi, odgovarajući prijenosni brojevi mogu se definirati relacijama:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \tag{3.2.1}$$

odnosno,

$$t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{u_-}{u_- + u_+} = \frac{Q_-}{Q_- + Q_+} \tag{3.2.2}$$

gdje su t_+ i t_- prijenosni broj kationa odnosno aniona, I_+ i I_- jakost struje kationa odnosno aniona, *I* ukupna jakost struje, a u_+ i u_- pokretljivosti odgovarajućih iona te Q_+ i Q_- količine naboja koju prenese odgovarajuća ionska vrsta.

Iz izraza (3.6) i (3.7) zaključujemo da i kationi i anioni prenose odgovarajući udio ukupne struje, ali svaki proporcionalno svojoj brzini:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \tag{3.2.3}$$

Granični prijenosni broj $t_\pm^\circ$ je definiran sljedećom jednadžbom

$$t_\pm^\circ = \frac{\nu_\pm \lambda_\pm}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-} = \frac{\nu_\pm \lambda_\pm}{\Lambda_m^\circ} \tag{3.2.4}$$

gdje su ν_+ i ν_- broj kationa i aniona, λ_+ i λ_- granična molarna provodnost kationa i aniona, $\nu_\pm$, broj prisutnih iona, $\lambda_\pm$ granična molarna provodnost prisutnih iona, a Λ_m° ukupna granična molarna provodnost.

Postoji više metoda za određivanje prijenosnog broja, a jedna od njih je Hittorfova metoda koja se zasniva na elektrolizi neke otopine u članku u kojem su katodni i anodni prostor razdvojeni, tako da se otopine ne mogu miješati, ali postoji protok struje.

Hittorfovo pravilo se može izraziti sljedećim relacijama

$$\frac{gubitak\ u\ ekvivalentima\ kationa\ na\ anodi\ uslijed\ migracije}{ekvivalenti\ protekle\ struje} = t_+ \qquad (3.2.5)$$

$$\frac{gubitak\ u\ ekvivalentima\ aniona\ na\ katodi\ uslijed\ migracije}{ekvivalenti\ protekle\ struje} = t_- \qquad (3.2.6)$$

Prema tim relacijama, na osnovi promjene koncentracije iona u katodnom i anodnom prostoru, moguće je odrediti prijenosne brojeve u Hittorfovoj aparaturi [12].

3.3. Koligativna svojstva otopine elektrolita

Osim što se otopine elektrolita od ostalih razlikuju po tome što su one rastaljeni ionski spojevi pa vode električnu struju, njihova koligativna svojstva su znatno izraženija. Naime kod otopine elektrolita prilikom disocijacije u otopini je povećan broj čestica, a s obzirom da koligativna svojstva ne ovise o vrsti čestica, nego o njihovom broju, koligativna svojstva su po iznosu veća. Primjerice kod otopine natrijevog klorida, osmotski tlak, sniženje ledišta i povišenje vrelišta dvostruko su veći jer su prisutne jedinke Na^+ i Cl^- pa je dvostruko više čestica otopljene tvari [13].

3.4. Van't Hoffov faktor

Povećanje vrijednosti koligativnih svojstava tvari se obično izražava van't Hoffovim faktorom (i) koji označava broj iona koje formulska jedinka proizvede u otopini (npr. i = 2 za NaCl, i = 5 za $Mg_3(PO_4)_2$) tj. odnos mjerenog koligativnog svojstva za dotični elektrolit i neelektrolit iste koncentracije, a definirao ga je Jacobus Henricus van't Hoff (Slika 8). Povećanjem koncentracije otopine elektrolita dolazi do sve većih odstupanja od koligativnih svojstava, odnosno vrijednost i-faktora je manja od teorijske pretpostavljene vrijednosti. Razrijeđenjem otopine se to odstupanje smanjuje i i-faktor se približava teorijskoj vrijednosti kod molaliteta manjih od $10^{-3}\mathrm{molkg}^{-1}$, a tek se jako razrijeđene otopine elektrolita ponašaju idealno. Razlog tome je povećanje sila između iona pri višim koncentracijama jer se ioni nalaze veoma



Slika 8. Jacobus Henricus van't Hoff [14]

blizu jedni drugima (porastom koncetracije ima sve više iona u istom volumenu). Upravo zbog toga van't Hoffova jednažba vrijedi samo za razrijeđene otopine pri kojima su molekule otopljene tvari udaljene toliko da ne djeluju jedna na drugu [3].

Koligativna svojstva otopine elektrolita nižih koncentracija se mogu izračunati pomoću sljedećih relacija:

a) Za povišenje vrelišta:

$$\Delta T = i\, K_b b \tag{3.4.1}$$

gdje je K_b ebulioskopska konstanta, a b molalitet otopljenog elektrolita,

b) Za sniženje ledišta:

$$\Delta T = i\, K_f b \tag{3.4.2}$$

gdje je K_f krioskopska konstanta,

c) Za osmotski tlak:

$$\Pi V = i\, n\, RT \tag{3.4.3}$$

gdje je n broj molova otopljenog elektrolita, a V volumen otopine,

d) Za sniženje tlaka para otapala iznad otopine:

$$\Delta p = i\, p^0 x_2 \tag{3.4.4}$$

gdje je p^0 tlak para čistog otapala pri dotičnoj temperaturi, a x_2 množinski udjel otopljenog elektrolita [13].

Kod posipanja soli po cestama radi spriječavanja stvaranja leda, upotrebljava se formula za sniženje ledišta ($\Delta T = iK_f b$, gdje je K_f krioskopska konstanta koja iznosi 1,86 K kg mol^{-1}). S obzirom da je za NaCl vrijednost i-faktora približno 2, a molalitet otopine 1,71 $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, dobit ćemo da sniženje ledišta iznosi:

$$\Delta T = iK_f b = 2 \text{ x } 1{,}86 \text{ K x } 1{,}71 \ \mathrm{mol\,kg^{-1}} = 6{,}36 \text{ K} \tag{3.4.5}$$

Iz čega slijedi da se otopina natrijevog klorida neće smrznuti sve dok temperatura ne padne ispod -6 °C [3].

J. H. van't Hoff je također uveo povezanost i-faktora sa stupnjem disocijacije otopina slabih i jakih elektrolita. Za otopine slabih elektrolita vrijedi sljedeća relacija:

$$i = 1 + \alpha\,(\nu - 1) \qquad (3.4.6)$$

gdje α označava stupanj disocijacije slabog elektrolita, a ν broj iona na koji elektrolit disocira u otopini. Ovom se relacijom može izračunati stupanj disocijacije slabog elektrolita na osnovi mjerenja nekog koligativnog svojstva. Na osnovi Debye-Hückelove teorije za otopine jakih elektrolita nižih koncentracija u vodi dobije se sljedeći izraz za van't Hoffov faktor i:

$$i = \nu\,(1 - 0{,}375 z_+ z_- \sqrt{I}) \qquad (3.4.7)$$

gdje su z_+ i z_- nabojni broj kationa (+) odnosno aniona (-), a I ionska jakost otopine.

Saznanje da otopine tvari koje pokazuju izraženija koligativna svojstva ujedno vode i električnu struju, bilo je temelj i osnova Arrheniusu za teoriju elektrolitičke disocijacije. S druge strane slaganje stupnjeva disocijacije određenih pri mjerenju vodljivosti i iz koligativnih svojstava kod slabih elektrolita te odstupanje tih određenih vrijednosti kod jakih elektrolita izravno je utjecalo na razvoj Debye-Hückelove teorije međuionskog djelovanja [13].

3.5. Debye-Hückelova teorija o strukturi elektrolita

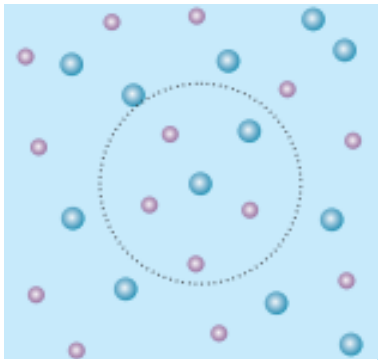
Nizozemski kemičar Peter J. W. Debye (Slika 9) i njemački kemičar Erich A. A. J. Hückel (Slika 10) su 1923. godine razvili teoriju o neidealnom ponašanju otopina koje sadrže ione. Ta teorija se bazira na pretpostavci da jaki elektroliti potpuno disociraju na ione, a da se pritom oko kationa, pozitivno nabijenih čestica okupljaju negativne čestice, anioni i obrnuto [10]. Ioni su u elektrolitu nepravilno raspoređeni, ali je vjerovatnost da se kation nađe pokraj aniona puno veća, nego da se anion nađe pokraj aniona. Iako je otopina ukupno električki neutralna, oko jednog iona se nalazi velik broj iona suprotnog naboja te se tako stvara elektronski oblak (Slika 11). Energija i kemijski potencijal centralnog iona se znatno smanjuje zbog elektrostatske interakcije s elektronskim oblakom te je upravo to razlog zašto kemičari najčešće koriste razrijeđene otopine elektrolita, gdje su



Slika 9. Peter Joseph William Debye



Slika 10. Erich Armand Arthur Joseph Hückel



Slika 11. Elektronski oblak[10]

elektrostatske interakcije ipak puno slabije. Povećanjem koncentracije u otopinama elektrolita Coulombove privlačne sile dolaze do izražaja i one smanjuju slobodu gibanja iona te se otopina ponaša kao da je ionska koncentracija niža od stvarne.

Tako je uveden granični Debye-Hückelov zakon pomoću kojega možemo izračunati koeficijent aktiviteta ($\gamma_{\pm}$) kod razrijeđenih otopina:

$$-\log \gamma_{\pm} = A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I} \tag{3.5.1}$$

gdje *A* iznosi 0,509 pri 25°C za vodene otopine, *I* je ionska jakost, a z_{+}i z_{-} su nabojni brojevi kationa odnosno aniona. Kada je ionska jakost prevelika da bi se granični zakon mogao primijeniti, koeficijent aktiviteta se računa preko proširenog Debye-Hückelova zakona:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \sqrt{I}} + CI \tag{3.5.2}$$

gdje su *B* i *C* konstante tj. empirijski parametri [17].

4. Provodnosti iona

U prethodnom tekstu je navedeno da otopine elektrolita sadrže ione koji provode električnu struju, a oni se mogu provlačiti kroz otopinu zbog razlike potencijala između dvije uronjene elektrode. Sposobnost elektrolitne otopine da vodi struju određena je brojem prisutnih aniona i kationa i njihovom pokretljivošću. Za proučavanje gibanja iona u otopini koristi se električna vodljivost *G*, koja je definirana recipročna vrijednost električnog otpora *R*.

$$G = \frac{1}{R} \tag{4.1}$$

Mjerna jedinica za električnu vodljivost je Ω^{-1}, odnosno siemens (S)

$$1\ \mathrm{S} = 1\ \Omega^{-1} = 1\ \mathrm{CV^{-1}s^{-1}} \tag{4.2}$$

Električna vodljivost ovisi o obliku i veličini posude, odnosno o razmaku između vodiča *l* i površini vodiča *A* prema relaciji:

$$G = \frac{\kappa \cdot A}{l} \tag{4.3}$$

gdje je κ električna provodnost otopine izražena u $\mathrm{Sm^{-1}}$:

$$\kappa = \frac{G \cdot l}{A} = G \cdot C \qquad (4.4)$$

gdje je C oznaka za konstantu konduktometrijske posude izražena u Cm^{-1} i određuje se mjerenjem otpora otopine poznate provodnosti na određenoj temperaturi. Na slici 12 prikazan je uređaj za mjerenje električne provodnosti (konduktometar sa konduktometrijskom ćelijom).



Slika 12. Uređaj za mjerenje vodljivosti[18]

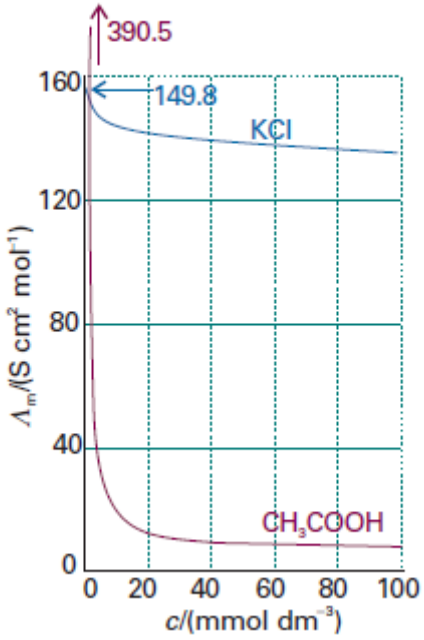
S obzirom da električna provodnost ovisi o broju prisutnih iona, logično je definirati molarnu provodnost (Λ_{m} / S m^2 mol^{-1}), kao omjer električne provodnosti otopine i koncentracije elektrolita:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (4.5)$$

Molarna provodnost varira s promjenom koncentracije i jedan od razloga je taj što broj iona u otopini nije proporcionalan koncentraciji elektrolita. Povećanjem koncentracije kiseline broj iona se ne povećava, a s obzirom da su ioni u međusobno jakoj interakciji, molarna provodnost nije proporcionalna broju prisutnih iona. Ta ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji se jedino može objasniti podjelom na jake i slabe elektrolite [10].

4.1. Jaki i slabi elektroliti

Jaki elektroliti imaju molarnu provodnost koja gotovo ne ovisi o koncentraciji, barem pri niskim koncentracijama ($c \rightarrow 0$), dok je molarna provodnost slabih elektrolita poprilično ovisna o koncentraciji. Pri umjerenim koncentracijama je molarna provodnost slabih elektrolita niska i ostaje takva pri nižim koncentracijama, dok pri izrazito niskim koncentracijama ($c \rightarrow 0$) molarna provodnost naglo raste i nalikuje vrijednostima molarne provodnosti jakih elektrolita [3]. Na slici 13 je prikazana ovisnost molarne provodnosti o molarnoj koncentraciji kod jakog elektrolita (KCl) i kod slabog elektrolita (CH_3COOH).



Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti molarne provodnosti o molarnoj koncentraciji otopina;

a) Otopina KCl jaki elektrolit

b) Otopina CH_3COOH slabi elektrolit [10]

Uzevši u obzir da su jaki elektroliti u otopini potpuno ionizirani, Freidrich Kohlrausch je primijetio da pri nižim koncentracijama za molarnu provodnost vrijedi sljedeća relacija:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - \mathcal{K}\sqrt{c} \qquad (4.1.1)$$

Ta jednadžba se naziva Kohlrauschov zakon kvadratnog korijena, gdje je $\mathcal{K}$ konstanta koja ovisi o svojstvima otapala i iona, Λ_m° je granična molarna provodnost pri kojoj ioni ne dolaze u međusobnu interakciju, a c je koncetracija elektrolita [10].

Tablica 1. Granična molarna provodnost (Λ_m°) pojedinih iona u vodi pri beskonačnom razrjeđenju ($c \to 0$) i temperaturi θ 25°C[3]

Ion	$\frac{\Lambda_m^\circ}{\mathrm{Scm^2mol^{-1}}}$	Ion	$\frac{\Lambda_m^\circ}{\mathrm{Scm^2mol^{-1}}}$	Ion	$\frac{\Lambda_m^\circ}{\mathrm{Scm^2mol^{-1}}}$
H^+	350	Mg^{2+}	106	OH^-	199
Li^+	38,7	Ca^{2+}	119	F^-	55,4
Na^+	50,1	Ba^{2+}	127	Cl^-	76,4
K^+	73,5	Cu^{2+}	107	Br^-	78,1

Kohlrausch je također uspio eksperimentalno izraziti Λ_m^o sumu doprinosa aniona i kationa prisutnih u otopini elektrolita. Takozvani Kohlrauschov zakon o neovisnom putovanju iona glasi: „*Pri beskonačnom razrjeđenju, molarna je provodnost elektrolita zbroj molarnih provodnosti prisutnih iona.“.* Matematički oblik tog zakona definiran je relacijom:

$$\Lambda_m^o = \nu_+ \cdot \lambda_+ + \nu_- \cdot \lambda_- \qquad (4.1.2)$$

gdje su ν_+i ν_- broj kationa i aniona, a λ_+ i λ_- su granične molarne provodnosti kationa i aniona [3].

Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji kod jakih elektrolita se također može izraziti Debye-Hückel-Onsagerovom jednadžbom:

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - [\frac{8{,}24}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8{,}20\cdot 10^5}{(DT)^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0]c^{1/2} \qquad (4.1.3)$$

gdje je *D* dielektrična konstanta otapala, *T* apsolutna temperatura i η viskoznost otapala [13].

Slabi elektroliti djelomično disociraju u vodenim otopinama i u njih ubrajamo slabe Brønstedove kiseline i baze (npr. CH_3COOH i NH_3). Njihova molarna provodnost ovisi o broju iona i s obzirom da nisu potpuno ionizirani, također ovisi i o stupnju ionizacije.

Molarna provodnost slabih elektrolita dakle slijedi jednadžbu:

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^o \qquad (4.1.4)$$

drugim riječima, molarna provodnost je proporcionalna stupnju disocijacije (α) i zato naglo raste od nižih vrijednosti (*c* otopine je visok, stupanj disocijacije nizak), do visokih vrijednosti (*c* otopine približno jednak nuli, viši stupanj disocijacije) [10].

Računanje α se temelji na znanju da za ravnotežu

$$AB \rightleftharpoons A^+(aq) + B^-(aq) \tag{4.1.5}$$

vrijedi konstanta disocijacije, K_a:

$$K_a = \{\frac{[A^+][B^+]}{[AB]}\} \tag{4.1.6}$$

pa je :

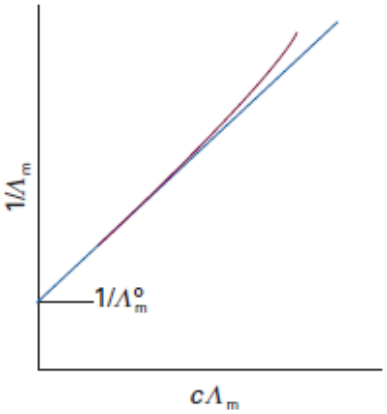
$$[A^+] = \alpha c, [B^-] = \alpha c \text{ i } [AB] = (1 - \alpha) \tag{4.1.7}$$

Kombinacijom jednadžbi (4.1.6) i (4.1.7) dobije se sljedeći izraz za konstantu disocijacije:

$$K_a = \frac{(\alpha c)(\alpha c)}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{4.1.8}$$

Granična molarna provodnost slabog elektrolita se određuje prema Ostwaldovom zakonu razrjeđenja (Slika 14):

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^o} + \frac{\Lambda_m \cdot c}{K_a \cdot (\Lambda_m^o)^2} \tag{4.1.9}$$



Slika 14. Grafičko određivanje granične molarne provodnosti otopine jakog elektrolita ekstrapolacijom na nultu koncentraciju. [10]

4.2. Ovisnost molarne provodnosti o temperaturi i vrsti otapala

Temperaturna ovisnost molarne provodnosti se prikazuje jednadžbom

$$\Lambda_m^o = \Lambda_0(25°C)[1 + \beta(t - 25)] \quad (4.2.1)$$

gdje je β empirijska konstanta karakteristična za dotični elektrolit, a Λ_m^o je molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju pri temperaturi $\theta/°C$.

Ovisno o vrsti otapala, molarna provodnost pada smanjenjem dielektrične konstante otapala, a prema Waldenovom pravilu produkt molarne provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju nekog elektrolita i viskoznosti otapala (ŋ) približno je konstantan:

$$\Lambda_m^o \eta = konst \text{ [13].} \quad (4.2.2)$$

5. Pokretljivost iona

Granična molarna provodnost iona (kationa ili aniona) λ dovodi se u odnos sa električnom pokretljivosti iona μ. Pri beskonačnom razrjeđenju otopine ionska pokretljivost se računa preko sljedećih relacija:

$$\mu_+^o = \frac{\lambda_+^o}{F} \text{ i } \mu_-^o = \frac{\lambda_-^o}{F} \quad (5.1)$$

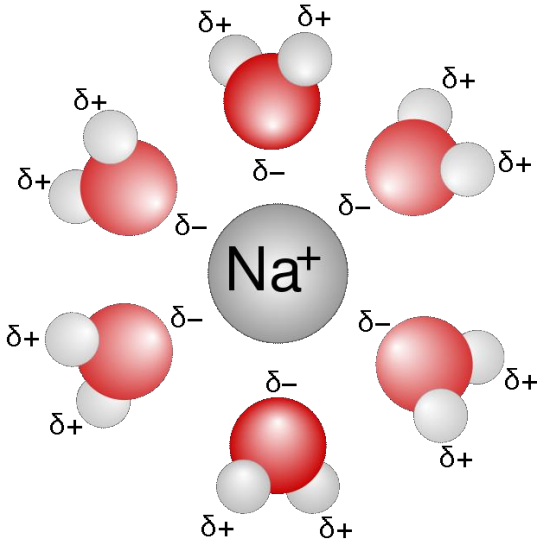
gdje su μ_+^o i μ_-^o ionske pokretljivosti odnosno brzine putovanja kationa i aniona u jediničnom električnom polju, λ_+^o i λ_-^o su molarne provodnosti iona pri beskonačnom razrjeđenju i F je Faradayeva konstanta.

Električna pokretljivost iona μ se može izračunati sljedećom relacijom:

$$\mu = \frac{z \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (5.2)$$

gdje je z nabojni broj, e naboj elektrona, ŋ viskoznost otapala, a r je hidrodinamički radius iona (Stokesov radius).

Hidrodinamički polumjer iona je efektivni polumjer nekog iona u otopini koji uključuje nastalu solvatacijsku (hidratacijsku) sferu molekula otapala (Slika 13). Drugim riječima, ioni su u otopini okruženi molekulama otapala, najčešće vodom i oni elektrostatski privlače i zadržavaju polarne molekule otapala u svojoj neposrednoj blizini tvoreći tako oko sebe sferu molekula otapala koju nazivamo solvatacijska (hidratacijska) sfera.



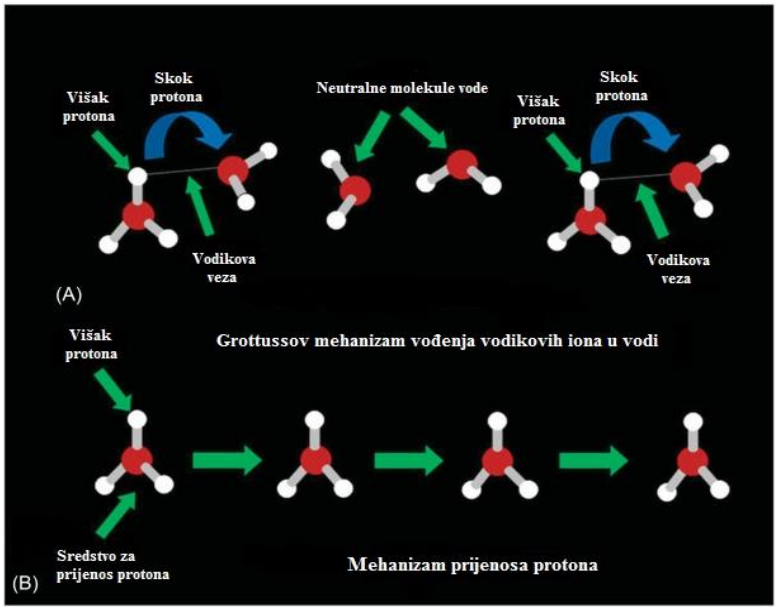
Slika 13. Hidratacijska sfera[19]

Mali ioni uzrokuju jače električno polje na svojoj površini u usporedbi sa velikim ionima jednakog naboja i zato jače drže svoju hidratacijsku sferu. Tako primjerice Na^+ iako je manji ion, efektivno je veći od K^+ iona pa ima manju molarnu provodnost (Tablica 1), odnosno manju pokretljivost (Tablica 2). Povećanje molarne provodnosti i pokretljivosti iona spuštanjem u danoj grupi periodnog sustava se može objasniti smanjenjem efektivnih veličina iona (manjom sposobnošću stvaranja hidratacijske sfere) [10].

Tablica 2. Ionska pokretljivost iona (μ) u vodi na 25°C[10]

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

Međutim, vodikov ion H^+ je u ovom slučaju iznimka jer on struju vodi potpuno drugim mehanizmom, takozvanim Grotthussovim mehanizmom (Slika 14).



Slika 14. Grotthussov mehanizam vođenja vodikovih iona u vodi[20]

U ovom slučaju dolazi do efektivnog prijenosa protona kroz otopinu i naboj protona na vrhu se prenosi na drugi kraj lanca molekula vode uz malo premještanje veza [3].

6. Aktiviteti i koeficijenti aktiviteta elektrolita

Aktivitet (a) je djelotvorna koncentracija neke tvari u otopinama elektrolita. U idealnoj otopini na čestice otopljene tvari djeluju samo molekule otapala no u realnim otopinama djeluju privlačne sile između iona i rastu s povećanjem naboja iona i njihove koncentracije. Za elektrolit koji disocira prema jednadžbi

$$\mathrm{A_xB_y} = \mathrm{xA^{z+}} + \mathrm{yB^{z-}} \tag{6.1}$$

Aktivitet (a) je definiran pomoću aktiviteta dvaju iona (a_+ odnosno a_-), naime

$$a = a_x^+ a_y^-. \tag{6.2}$$

Veza između aktiviteta iona i njihove koncentracije je sljedeća

$$a_+ = m_+\gamma_+ \text{ i } a_- = m_-\gamma_- \tag{6.3}$$

gdje su m_+ i m_- koncentracija kationa odnosno aniona izražena molalitetom, a γ_+ i γ_- njihovi koeficijenti aktiviteta.

Kod otopina elektrolita osim spomenutih veličina imamo srednji aktivitet ($a_\pm$) i srednji koefecijent aktiviteta elektrolita ($\gamma_\pm$), koji su međusobno povezani sljedećim izrazima

$$a_\pm = a^{1/\nu} = (a_+^x a_-^y)^{1/\nu} \tag{6.4}$$

i

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_x^+ \gamma_y^-)^{1/\nu} \tag{6.5}$$

gdje je ν već prije spomenut ($\nu = x + y$).

Uzevši to u obzir konačna relacija za aktivitet elektrolita glasi

$$a = a_{\pm}^{\nu} = (x^x y^y) m^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}, \tag{6.6}$$

gdje je *m* molalitet elektrolita.

Dakle za izračunavanje aktiviteta elektrolita potrebno je za pojedini molalitet eksperimentalno odrediti srednji koeficijent akttiviteta elektrolita. Ako se koncentracija izrazi molalitetom (mol/L), onda se srednji koeficijent aktiviteta označava s $\gamma_{\pm}$, a za aktivitet se dobije analogna relacija,

$$a = a_{\pm}^{\nu} = (x^x y^y) c^{\nu} y_{\pm}^{\nu}, \tag{6.7}$$

gdje je

$$y_{\pm} = (y_+^x y_-^y)^{1/\nu}. \tag{6.8}$$

Ta dva koeficijenta aktiviteta povezana su izrazom

$$y_{\pm} = y_{\pm}(1 + 0{,}001\mathrm{mM}_2)\frac{\rho_0}{\rho}, \tag{6.9}$$

gdje je ρ_0 gustoća otapala, ρ gustoća otopine, *m* molalitet elektrolita, a M_2 njegova molarna masa (gmol^{-1}).

Za razrijeđene otopine $\gamma_{\pm} = y_{\pm}$, a pri beskonačnom razrijeđenju $\gamma_{\pm} = y_{\pm} = 1$.

6.1. Debye-Hückelova jednadžba za srednji koeficijent aktiviteta

Jednadžba za srednji koefeicijent aktiviteta glasi

$$log\gamma_{\pm} = -\frac{Az_+z_-I^{\frac{1}{2}}}{1+Ba_i^{\cdot}I^{\frac{1}{2}}}, \tag{6.1.1}$$

gdje su *A* i *B* konstante, z_+ i z_-naboj kationa odnosno aniona, a_i srednji promjer iona, dok je I ionska jakost otopine.

Za vrlo razrijeđene otopine vrijednost nazivnika je približno jednaka jedinici pa se dobije

$$log\gamma_{\pm} = -Az_{+}z_{-}I^{\frac{1}{2}}, \qquad (6.1.2)$$

Što predstavlja Debye-Hückleov granični zakon za srednji koeficijent aktiviteta elektrolita [13].

7. Zaključak

Elektroliti su posebna vrsta tvari koje djeluju kao vodiči električne struje. Otapanjem u otapalu elektroliti disociraju na ione pa su im koligativna svojstva znatno izraženija u usporedbi sa ostalim otopinama jer ona ovise o broju, a ne o vrsti, čestica. Povećanje koligativnih svojstava izražava se van't Hoffovim faktorom *i.* Iako se godinama odbijala teorija o postojanju iona u čvrstim tvarima, izravni dokazi da oni uistinu postoje dolaze iz rendgenske kristalografije, odnosno činjenice da elektrolitne otopine provode struju, Faradayevih zakona i koligativnih svojstava. Glavna podjela elektrolita je na jake i slabe te na prave i potencijale, pritom jaki elektroliti, koji potpuno disociraju na ione, imaju molarnu provodnost koja pri niskim koncentracijama gotovo ne ovisi o koncentraciji, dok kod slabih elektrolita, gdje je prisutna djelomična disocijacija, molarna provodnost pokazuje znatnu koncentracijsku ovisnost. Električna provodnost se mjeri uređajem za mjerenje provodnosti, odnosno konduktometrom. Manji ioni imaju manju provodnost od većih iona zbog stvaranja veće hidratacijske sfere prouzrokovanu većim električnim poljem. U realnim otopinama zbog privlačnih sila između iona dolazi do promjene fizičkih i kemijskih svojstava u usporedbi sa idealnim otopinama i te promjene su izraženije sa povećanjem naboja iona i koncentracije otopine. Mjera odstupanja realnih otopina od idealnih zove se aktivitet (*a*).

8. Literatura

1. https://www.electrochem.org/birth-of-electrochemistry (2.9.2019.)
2. Theodor von Grotthuss' Contribution to Electrochemistry, Vilnius, Lithuania, 2017 Elsevier Ltd (5.9.2019.)
3. P.W. Atkins, M.J. Clugston "Načela fizikalne kemije", Školska knjiga, Zagreb 1996.
4. https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1903/arrhenius/biographical (2.9.2019.)
5. https://www.askiitians.com/iit-jee-chemistry/physical-chemistry/arrhenius-theory-of-electrolytic-dissociation.aspx
6. http://sarajadeschemistryblog.blogspot.com/2016/03/solubility-inquiry-lab.html (12.9.2019.)
7. https://allchemical.com.au/shop/copper-sulphate-solution-5-20/ (12.9.2019.)
8. https://www.primalsurvivor.net/potassium-permanganate-survival/ (12.9.2019.)
9. https://www.khanacademy.org/science/chemistry/chemical-reactions-stoichiome/types-of-chemical-reactions/a/complete-ionic-and-net-ionic-equations (3.9.2019.)
10. Peter Atkins and Julio de Paula "Physical chemistry", W. H. Freeman and Company, New York 2006.
11. Mladen Biffl "Osnove kemije", Školska knjiga, Zagreb 1991.
12. https://www.britannica.com/biography/Michael-Faraday (12.9.2019.)
13. Ivica Mekjavić "Fizikalna kemija 2", Golden marketing, Zagreb 1999.
14. https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1901/hoff/biographical/ (3.9.2019.)
15. https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1936/debye/biographical/ (3.9.2019.)
16. https://www.worldofchemicals.com/472/chemistry-articles/erich-huckel-proposed-huckel-method.html (3.9.2019.)
17. https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/fizikalna-kemija-zbirka-rijesenih-zadataka-drugi-dio (3.9.2019.)
18. http://www.cdelectronic.com.hr/artikel.php?ks=1305325 (10.9.2019.)
19. http://veedhibadi.com/chemical-bonds/81-chemistry/670-solvation-shell-and-hydration-shell-or-hydration-sphere (12.9.2019.)
20. https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/grotthuss-mechanism (12.9.2019.)