Svojstva elektrolitnih otopina

Topalović, Renata

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:286268

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVOJSTVA ELEKTROLITNIH OTOPINA

ZAVRŠNI RAD

Renata Topalović

Matični broj: 1264

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

SVOJSTVA ELEKTROLITNIH OTOPINA

ZAVRŠNI RAD

Renata Topalović

Matični broj: 1264

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUTED STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

PROPERTIES OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

BACHELOR THESIS

Renata Topalović

Parent number: 1264

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Kemija

Znanstveno polje: Fizikalna kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

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

SVOJSTVA ELEKTROLITNIH OTOPINA

Renata Topalović, 1264

Sažetak:

Obrađena tema daje osnovne informacije o prirodi, svojstvima i ponašanju elektrolitnih otopina. Opisana su međudjelovanja u elektrolitnim otopinama kao i njihove posljedice – stvaranje ionskih nakupina i solvatacija iona. 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 i kvadrupoli. 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.

Ključne riječi: elektrolitne otopine, ionski parovi, trostruki ioni

Rad sadrži: 30 stranica, 4 slike i 25 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Boris-Marko Kukovec - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ani Radonić - član
3. Izv.prof.dr.sc. Vesna Sokol – član-mentor

Datum obrane: 18. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENT CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduated study of Chemical Technology

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by the 19th Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology

Mentor: Assoc Prof Vesna Sokol

PROPERTIES OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

Renata Topalović, 1264

Abstract:

The discussed topic provides basic information about the nature, properties and behavior of electrolytic solutions. Interactions in electrolytic solutions are described as well as their consequences-the formation of ionic clusters and ion solvation. In solvents of low relative electric permitivity, the reaction of the ionic association occurs at lower concentrations, while at higher concentrations the reaction of association of the ion par with other cations and anions occurs. The result is formation of triple ions and quadrupoles. The formation of ion pairs and larger aggregates can be studied by examining their thermodynamic, transport and spectroscopic properties. The most accurate method for determination of the thermodynamic constant of the association reactions is measuring conductivity at low concentrations.

Keywords: electrolyte solutions, ion pairs, triple ions.

Thesis contains: 30 pages, 4 figures, and 25 references

Language: Croatian

Defence committee:

1. Assist Prof Boris-Marko Kukovec	chair person
2. Assoc Prof Ani Radonić	member
3. Assoc Prof Vesna Sokol	supervisor

Defence date: September 18 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesisis deposed in Library of the Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Ruđera Boškovića 35, Split

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vesne Sokol u razdoblju od ožujka do srpnja 2019.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici, izv. prof. dr. sc. Vesni Sokol na savjetima, pomoći i objašnjenjima koje mi je pružila tijekom izrade ovog rada. Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Na temelju dostupne literature napisati pregledni rad o prirodi, ponašanju i svojstvima elektrolitnih otopina.

SAŽETAK

Obrađena tema daje osnovne informacije o prirodi, svojstvima i ponašanju elektrolitnih otopina. Opisana su međudjelovanja u elektrolitnim otopinama kao i njihove posljedice – stvaranje ionskih nakupina i solvatacija iona. 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 i kvadrupoli. 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.

Ključne riječi: elektrolitne otopine, ionski parovi, trostruki ioni

SUMMARY

The discussed topic provides basic information about the nature, properties and behavior of electrolytic solutions. Interactions in electrolytic solutions are described as well as their consequences-the formation of ionic clusters and ion solvation. In solvents of low relative electric permitivity, the reaction of the ionic association occurs at lower concentrations, while at higher concentrations the reaction of association of the ion par with other cations and anions occurs. The result is formation of triple ions and quadrupoles. The formation of ion pairs and larger aggregates can be studied by examining their thermodynamic, transport and spectroscopic properties. The most accurate method for determination of the thermodynamic constant of the association reactions is measuring conductivity at low concentrations.

Keywords: electrolyte solutions, ion pairs, triple ions

Sadržaj

UVOD....1

1. OPĆI DIO....2

1.1. Elektrolitne otopine – osnovni pojmovi....2

1.2. Svojstva iona....8

1.2.1. Veličina iona....9

1.2.2. Oblik iona....9

1.2.3. Raspodjela naboja na ionu....10

1.2.4. Polarizabilnost iona....10

1.2.5. Potpuna disocijacija na ione....11

1.3. Svojstva otapala....12

1.4. Otapalo-njegova struktura i utjecaj iona na strukturu....12

2. IDEALNE I NEIDEALNE OTOPINE....16

2.1. Otopljena tvar-otopljena tvar interakcije: ion-ion interakcije....16

2.2. Otopljena tvar-otapalo interakcije: ion-otapalo interakcije....17

2.3. Otapalo-otapalo interakcije....17

2.4. Idealne elektrolitne otopine....18

2.5. Neidealne elektrolitne otopine....19

2.6. Vrste prisutne u elektrolitnim otopinama....20

2.6.1. Stvaranje ionskih parova iz slobodnih iona....20

2.6.2. Stvaranje kompleksa iz slobodnih iona....24

2.6.3. Kompleksi nastali iz iona i neutralnih liganada....25

2.6.4. Kelati nastali iz slobodnih iona....25

2.6.5. Stvaranje micela iz slobodnih iona....26

3. ZAKLJUČAK....28

4. LITERATURA....29

UVOD

Elektrolitne otopine su prisutne u prirodnim i tehničkim sustavima koje zovemo elektrokemijski sustavi. Prirodni sustavi mogu se naći u biološkim, medicinskim oceanografskim, geološkim i sličnim znanostima. Elektrokemijska tehnologija ih koristi u elektrokemijskim člancima koji opet nalaze primjenu kao primarne i sekundarne baterije, vlažni kondenzatori, zatim u solarnim ćelijama, elektroorganskoj sintezi, elektropoliranju, anodnoj oksidaciji poluvodiča i slično.

Ne postoji teorija koja bi obuhvatila sva međudjelovanja u otopinama (ion-ion, ion-otapalo i otapalo-otapalo). Porastom koncentracije rastu matematičke poteškoće, tako da je pionirski rad Debyea, Hückela i Onsagera 1920-tih godina dao pouzdane jednadžbe samo za vrlo razrijeđene otopine. S vremenom su se razvijale nove eksperimentalne i računalne metode što je dovelo do današnjih modela ionskih fluida. Međutim, područje visokih koncentracija (prema zasićenju) još uvijek nije teorijski pokriveno pa se u tom području koriste empirijske jednadžbe koje opisuju ovisnost svojstava otopina o tlaku, temperaturi ili sastavu.

1. OPĆI DIO

1.1. Elektrolitne otopine – osnovni pojmovi

Koligativna svojstva otopina kao što su sniženje tlaka para, sniženje tališta, povišenje vrelišta i osmotski tlak ovise o broju čestica otopljene tvari a ne o njihovoj prirodi.[1] Ona stoga daju informaciju o broju čestica koje su stvarno prisutne u otopini. Za neke otopine nađeno je da je broj čestica prisutnih u otopini veći nego što bi se očekivalo iz formule spoja.
Razlikuju se dvije vrste otopljenih tvari:

a) One u kojima je broj prisutnih čestica za cijeli broj puta veći od onoga koji se očekuje na temelju stehiometrijske jedinice, kao što su:
NaCl(aq): jedna stehiometrijska jedinica – dvije čestice
$CaCl_2$(aq): jedna stehiometrijska jedinica – tri čestice
i ovaj omjer se ne mijenja s promjenom koncentracije.

b) One u kojima je broj čestica veći od broja koji odgovara stehiometrijskoj jedinici, ali je mnogo manji od vrijednosti pronađenih u kategoriji a).
Primjeri ove vrste su octena kiselina CH_3COOH(aq) i NH_3(aq). U ovom slučaju, omjer stvarnog broja čestica prema stehiometrijskom broju stehiometrijskih jedinica raste značajno sa smanjenjem koncentracije.[2]

Elektrolitne otopine imaju sposobnost da vode električnu struju. Proučavanjem električne vodljivosti vodenih otopina pronađeno je da su neke otopine praktički nevodljive, neke slabo provode, a neke su dobri vodiči. Provođenje struje kroz otopinu podrazumijeva prisutnost nabijenih čestica, tako da vodljive otopine moraju sadržavati nabijene čestice – ione. Dobro vodljive otopine odgovaraju otopinama iz kategorije a), dok slabo vodljive otopine odgovaraju otopinama iz kategorije b).[2]

Otopljene tvari čija je struktura u čvrstom stanju ionska rešetka daju jako vodljive otopine i imaju koligativna svojstva prema kojima se svrstavaju u kategoriju a). Obojanost ionskih otopina također ukazuje na prisutnost pojedinačnih nabijenih čestica, primjerice, soli bakra su uvijek plave, a dikromatne soli narančaste.[2]

Otopljene tvari u otopinama mogu biti prisutne u obliku:

• molekula: nevodljive otopine, normalnih koligativnih svojstava,

• molekula i iona zajedno: slabo vodljive otopine, koligativna svojstva pokazuju malo veći broj prisutnih čestica nego što se očekuje,

• iona: jako vodljive otopine, koligativna svojstva su znatno veća od očekivanih.

Otopljene tvari koje u otopinama daju:

• samo molekule - nazivaju se neelektroliti,

• molekule i ione- nazivaju se slabi elektroliti,

• samo ione - nazivaju se jaki elektroliti.

Električna provodnost i molarna provodnost

Električna provodnost, κ (grč. slovo kappa) predstavlja veličinu koja se dobije iz izmjerenog otpora elektrolita. U relaciji je sa koncentracijom elektrolita.[3]

Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju otopine naziva se molarna provodnost elektrolita (Λ_m), a definirana je relacijom:

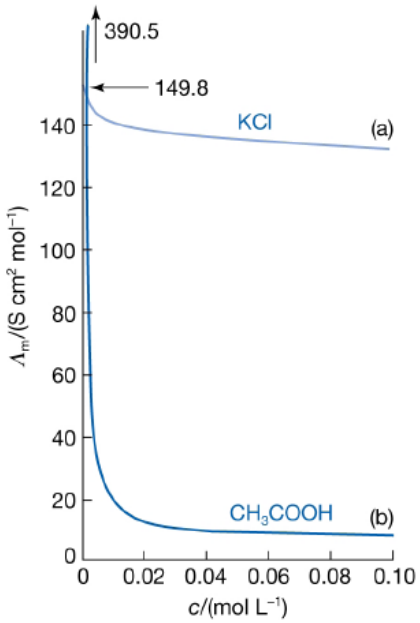
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1)$$

gdje je c koncentracija elektrolita iskazana u, po električnom naboju, ekvivalentnim jedinkama.[4]

Da je κ razmjeran koncentraciji, molarna vodljivost elektrolita bila bi prema gornjoj definiciji neovisna o koncentraciji. Međutim, u praksi molarna provodnost elektrolita varira s koncentracijom (slika 1) i to iz dva razloga:

1) U otopini slabe kiseline udvostručenje nominalne koncentracije neće udvostručivati broj iona.

2) Također, zbog jakih međuionskih djelovanja provodnost neke otopine nije razmjerna broju prisutnih iona.



Slika 1. Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji

Mjerenje koncentracijske ovisnosti molarne provodnosti pokazuju da postoje dva razreda elektrolita. Jake elektrolite (a) odlikuje lagano smanjenje molarne provodnosti s koncentracijom. Pri koncentracijama blizu nule molarna provodnost slabih elektrolita (b) je u rangu jakih, ali porastom koncentracije oštro pada na niske vrijednosti (slika 1). Ovakva klasifikacija ne ovisi samo o prirodi otopljene tvari već i o otapalu: LiCl je jak elektrolit u vodi, ali slab u propanonu.[1]

Jaki elektroliti

Takve su tvari (bilo krute, bilo tekuće) potpuno ionizirane u otopini pa je tako koncentracija iona u otopini razmjerna koncentraciji dodanog elektrolita. Na temelju široke serije pokusa u drugoj polovini 19. stoljeća Friedrich Kohlrausch je dokazao da pri niskim koncentracijama molarna provodnost, Λ_m, jakih elektrolita varira s drugim korijenom koncentracije

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - Kc^{1/2} \text{ (Kohlrauschov zakon)} \qquad (2)$$

Konstanta Λ_m^o je granična molarna provodnost, dakle granična vrijednost Λ_m kad $c \rightarrow 0$ (kad ioni ne djeluju jedan na drugog). Koeficijent K više ovisi o tipu elektrolita (1:1, 1:2, 2:1...) nego o njegovoj specifičnoj prirodi.

Kohlrausch je također potvrdio da se Λ_m^o elektrolita može izraziti zbrojem doprinosa njegovih pojedinačnih iona

$$\Lambda_m^o = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-, \qquad (3)$$

gdje su λ_+ i λ_- granične molarne provodnosti kationa i aniona, a ν_+ i ν_- njihovi indeksi iz formule (npr. za $MgCl_2$ $\nu_- = 2$). Gornja relacija zove se zakon neovisnog migriranja iona, jer u uvjetima granične nulte koncentracije svaki se ion ponaša kao da je sam u otopini. Granične ionske provodnosti u vodi pri 25°C prikazane su tablično, pa se preko njih može predvidjeti Λ_m^o bilo kojeg jakog elektrolita.[1]

Slabi elektroliti

Slabi elektroliti su nepotpuno ionizirane tvari u otopini (slabe kiseline (HA) ili baze), kod kojih naglašena koncentracijska ovisnost njihovih provodnosti potječe od pomaka ravnoteže na desno pri niskim molarnim koncentracijama.

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{a(H_3O^+)\cdot a(A^-)}{a(HA)} \qquad (4)$$

Provodnost ovisi o broju iona u otopini koji je određen stupnjem ionizacije α. Veličina α je dio jednog mola HA koji ionizira u stanju ravnoteže: $[HA] = (1 - \alpha)c$; $[H_3O^+] = [A^-] = \alpha c$. Zanemarimo li koeficijente aktiviteta, konstanta kiseline iznosi približno $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$.

Ako bi molarna provodnost hipotetičkog potpuno ioniziranog elektrolita (koncentracije c) bila Λ_m', tada, budući da je stvarno tek dio α prisutan u ionskom obliku, izmjerena provodnost slabog elektrolita je $\Lambda_m = \alpha\Lambda_m'$. Kad je koncentracija iona u otopini vrlo mala, Λ_m' može se aproksimirati njegovom graničnom vrijednošću $\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^o$.

Poznavajući K_a može se iz jednadžbe $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ izračunati α, uvrstiti ga u relaciju $\Lambda_m = \alpha\Lambda_m^o$ i dobiti Λ_m. Također, obje strane jednadžbe za K_a mogu se invertirati, pomnožiti

s $c\alpha$, $\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_a}$, povezati s $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^o$ te se dobije $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^o} + \frac{\Lambda_m c}{K_a \left(\Lambda_m^o\right)^2}$. To je Ostwaldov zakon razrjeđenja koji grafički predstavlja krivulju koja pri nižim koncentracijama prelazi u pravac. Λ_m^o može se dobiti iz odsječka pravca na osi ordinata ($c = 0$).[1]

Utjecaj koncentracije na molarnu provodnost

Povećanjem koncentracije elektrolita molarna provodnost otopine se smanjuje. Smanjivanjem udaljenosti među ionima dolazi do ionskih interakcija koje smanjuju molarnu provodnost. Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji izraženija je kod slabih elektrolita u usporedbi s jakim elektrolitima.[1]

Promjenu molarne provodnosti slobodnih iona s promjenom koncentracije objasnili su Debye i Hückel 1923. godine teorijom o međuionskom djelovanju.[5] Prema toj teoriji, oko svakog iona formira se ionska atmosfera suprotnog naboja od centralnog iona kao posljedica elektrostatskih sila. Sva termodinamička i kinetička svojstva takve otopine određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere. Treba istaknuti dva efekta koja smanjuju ionsku provodnost:

• Elektroforetski efekt predstavlja utjecaj ionske atmosfere na gibanje centralnog iona zbog vanjskog električnog polja. Centralni ion se giba pod utjecajem električnog polja i za sobom povlači svoju ionsku atmosferu. Između otapala i ionske atmosfere odvija se neprestana izmjena molekula. Kako ioni putuju kroz molekule otapala koje se kreću u suprotnom smjeru, povećava se sila trenja i smanjuje pokretljivost iona.

• Efekt relaksacije opisuje brzinu obnavljanja ionske atmosfere oko iona u gibanju. Centralni ion putuje pod utjecajem električnog polja u suprotnom smjeru od ionske atmosfere. Ionska atmosfera zaostaje iza centralnog iona i usporava njegovo gibanje. Dolazi do raspada ionske atmosfere, a ioni iz razgrađene ionske atmosfere formiraju novu ionsku atmosferu oko nekog drugog centralnog iona.[1]

Onsager[6] je proširio Debyeovu i Hückelovu jednadžbu za provodnost tako da je osim interionskih efekata uzeo u obzir i kaotično (termičko) gibanje iona. Debye-Hückel-

Onsagerova jednadžba izvedena je za simetrične potpuno disocirane elektrolite uz pretpostavku da su ioni točkasti naboji:

$$\Lambda = \Lambda_o - Sc^{1/2}, \tag{5}$$

$$S = B_1\Lambda_o + B_2 \tag{6}$$

S je granični nagib, B_1 i B_2 su konstante koje ovise o otapalu, temperaturi i naboju iona. Relacija (5) je teorijski dokaz Kohlrauschova zakona. Jednadžba (5) vrijedi samo za jako razrijeđene otopine zbog nesavršenosti modela iona u otopini prema kojem su ioni zamišljeni kao točkasti naboji među kojima djeluju Coulombove privlačne sile velikog dometa, kao i zbog matematičkih aproksimacija kod izvođenja.

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

Na temelju "primitivnog modela" nove jednadžbe razvili su neovisno Pitts[7], Fuoss i Onsager[8], Fuoss, Onsager i Skinner[9], Kraeft[10], Murphy i Cohen[11], Carman[12], Quint i Viallard[13], Justice i Ebeling[14]. Rješavanju problema pristupili su upotrebom istih početnih jednadžbi kojima se opisuju transportni procesi u fluidima. Različita rješenja dobili su postavljanjem različitih graničnih uvjeta u rješavanju diferencijalnih jednadžbi. Najpoznatija je jednadžba Fuoss-Hsia[15] koju je uz neke matematičke aproksimacije Fernández-Prini[16] dao u jednostavnijem obliku:

$$\Lambda = \Lambda_o - S\,c^{1/2} + Ec\ln c + J_1c - J_2c^{3/2}. \tag{7}$$

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

Kako se prema "primitivnom modelu" zanemaruje promijenjena struktura otapala i drugačija priroda sila u neposrednoj blizini iona do kojih dolazi zbog utjecaja

sila kratkog dometa – "*short range*", razvijen je tzv. "novi model" iona u otopini. Prema "novom modelu" svaki ion je okružen ljuskom solvatirajućih molekula, tzv. Gurneyevom kosferom. Sile kratkog dometa vladaju samo unutar ljuske solvatirajućih molekula, što onda uzrokuje promijenjenu strukturu otapala, odnosno drugačiju vrijednost dielektrične konstante otapala. Medij izvan kosfere ima svojstva kontinuuma. Granični uvjeti pri računanju relaksacijskog polja i elektroforetske protustruje postavljaju se na površinu kosfere. Na taj se način u obradi zaobilaze sile kratkog dometa.

Na temelju "novog modela" Fuoss[17] je 1978. godine objavio tzv. F78 jednadžbu koja predstavlja poboljšanu verziju njegove jednadžbe iz 1975[18]. Lee i Wheaton[19] su razvili jednadžbu provodnosti za proizvoljan broj ionskih vrsta bilo koje valencije u otopini koja za simetrični tip elektrolita ima oblik:

$$\Lambda=\Lambda_o[1+C_1\varepsilon\kappa+C_2(\varepsilon\kappa)^2+C_3(\varepsilon\kappa)^3]-[B_2c^{1/2}/(1+t)][1+C_4\varepsilon\kappa+C_5(\varepsilon\kappa)^2+t/12], \qquad (8)$$

gdje je ε promjer tzv. "Bjerrumove sfere", a κ je Debyev parametar. Koeficijenti C_1–C_5 složene su funkcije od $t = \kappa R$ (gdje je R asocijacijski razmak).

1.2. Svojstva iona

Ion je jednostavna električki nabijena čestica, koja može biti stvorena kemijskim ili fizičkim putem pomoću ionizacije. U slučaju kada neutralni atom izgubi jedan ili više elektrona, pozitivno je nabijen i naziva se kation. Ako atom primi elektrone, ima negativni naboj i naziva se anion. Zbog različitih električkih naboja ioni privlače jedni druge i formiraju spojeve.[20]

1.2.1. Veličina iona

Interakcije dviju čestica nije moguće računati bez poznavanja dimenzija iona i molekula otapala. Ispitivanje kristalne strukture čvrste tvari provodi se metodom rentgenske strukturne analize. Veličina iona u krutinama određena tom metodom može se opisati pomoću kristalografskog polumjera iona. Ovaj polumjer ne bi trebalo koristiti u opisivanjima svojstava elektrolitnih otopina jer su mnogobrojna istraživanja pokazala da nesolvatirani ioni rijetko postoje u otopinama i da je njihova efektivna veličina kombinacija kristalografskog polumjera i doprinosa efekta solvatacije.[2] Poznavanje solvatacijskog broja (broja molekula otapala oko iona) od presudnog je značaja za razumijevanje ponašanja elektrolitnih otopina.[21]

1.2.2. Oblik iona

S obzirom da se mnogo teorija o elektrolitnim otopinama temelji na pretpostavci da su ioni sferno simetrični često se zaboravlja da mnogi ioni nisu simetrični.
Ioni kao što su Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} su gotovo sferno simetrični, kao i mnogi kompleksni anorganski ioni, npr:

$Co(NH_3)_6^{2+}$

$Ni(CH_2(COO)_2)_2^{2-}$

$Fe(CN)_6^{4-}$

$AlCl_6^{3-}$,

no, mnogi organski ioni nisu, npr:

$^{+}NH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2C_6H_5CHBrCHBrCOO^{-}$.

Kompleksni ioni, kao oni koji su često prisutni u biološki aktivnim otopinama, općenito nisu sferno sfmetrični.[2]
Veličina sferne čestice određuje se polumjerom, dok za onu koja to nije određuje se parametar veličine.[21]

1.2.3. Raspodjela naboja na ionu

Ravnomjerna raspodjela naboja na površini iona valjana je pretpostavka za jednostavne sferne ione kao što su Ca^{2+}, SO_4^{2-}, $AlCl_6^{3-}$. Međutim, pretpostavka najvjerojatnije nije dobra za ione kao što su:

$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2CH_2CH_3$ i $CH_3CH_2CH_2COO^-$.

Nadalje, mnogi organski ioni, često povezani s biološki važnim tvarima, imaju ukupni naboj koji je višestruko veći od jedan, ali taj naboj se sastoji od pojedinačnih naboja na različitim mjestima u molekuli, kao npr.

$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$

$^+NH_3CH_2COO^-$

$SO_3^-CH_2CH_2CH_2SO_3^-$

proteini

polisaharidi

polifosfati.

Sasvim je očito da na ovim ionima neće doći do ravnomjerne raspodjele naboja, ali ipak se nameću pitanja ponašaju li se ove čestice kao ioni s danim ukupnim neto nabojem i mogu li se smatrati kao da su jednaki jednostavnim ionima kao što su Ca^{2+}, SO_4^{2-} ili kao da svaki individualni naboj simulira pojedinačni ion.[2]

1.2.4. Polarizabilnost iona

Kod teorijskih opisivanja elektrolitnih otopina ioni se najčešće predstavljaju kao nepolarizabilne čestice, što zapravo uopće nije točno. Čak je i jednostavni I^- ion jako polarizabilan. Istraživanja su pokazala da:

• mali visoko nabijeni kationi imaju veliku moć polarizacije zbog jakog polja koje ih okružuje i stoga mogu imati vrlo snažan učinak u stvaranju induciranih dipola ili poravnavanju trajnih dipola u drugim ionima,

• veliki anioni s nabojem raspršenim preko velikog volumena mogu se vrlo lako polarizirati jako polarizirajućim kationima što rezultira induciranim dipolima u anionu ili poravnavanjem trajnih dipola ako su prisutni.

Ovi su efekti prisutni kod jednostavnih iona kao što su Cs^+, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, $CHCOO^-$ i $(CH_3)_4N^+$. Također su od velikog značaja u otopinama elektrolita u kojima su mnogi ioni veliki i složeni, kao što su ioni proteina, fosfolipidni ioni i nukleinske kiseline.[2]

1.2.5. Potpuna disocijacija na ione

Jedna od glavnih funkcija otapala je smanjenje sila interakcija među ionima i time smanjenje elektrostatske potencijalne energije tih interakcija. To zapravo omogućava da ioni postoje kao pojedinačni ioni.

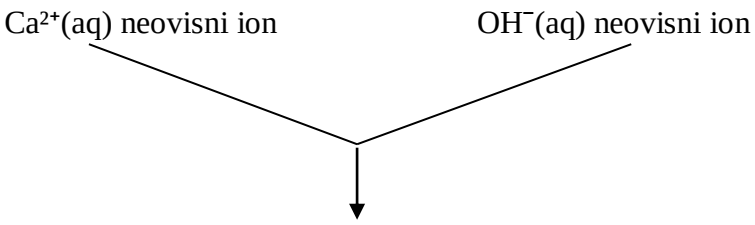
Eksperimenti i teorijska razmatranja pokazuju da:

a) povećanjem koncentracije otopine povećava se energija elektrostatskih interakcija između iona,

b) u niskopolarnim otapalima energija elektrostatskih interakcija između iona je veća u usporedbi s onom u otapalima visoke polarnosti.

Može nastati i situacija u kojoj energija interakcije između dvaju iona suprotnog naboja postane toliko velika da ioni prestanu biti neovisni jedan o drugom i kreću se kao samostalna nakupina koja preživi nekoliko sudara prije nego se ioni opet razdvoje. Ova nakupina se naziva ionski par. Ionski parovi su pronađeni u vodenim otopinama i u slabo polarnim otapalima.

Npr.:



$CaOH^+(aq)$ ionski par

ion sastavljen od obje čestice

Ioni također mogu formirati nakupine nazvane micele što je posebno važno u koloidnim otopinama.[2]

1.3. Svojstva otapala

Otapalo je medij u kojem su prisutne otopljene tvari. Često se naziva i dielektrik. Dielektrik je medij koji ima svojstva izolatora, tvari koja zaustavlja ili teži zaustavljanju protoka naboja.

Ako se tvar koja djeluje kao izolator stavi između dvaju naboja, smanjuje se:

a) jakost polja,

b) sila koja djeluje između naboja,

c) elektrostatska potencijalna energija između dvaju naboja.[2]

Fizikalna veličina koja opisuje električnu propusnost tvari u odnosu na permitivnost vakuuma naziva se relativna permitivnost, ε_r. Relativna permitivnost opisuje i koliko je puta veći kapacitet nekog električnog kondenzatora ako se između njegovih elektroda umjesto vakuuma nalazi određeni dielektrik. Coulombov zakon opisuje koliko je puta manja sila između točkastih električnih naboja ako se između njih umjesto vakuuma nalazi dielektrik.[22]

Često se u teorijskim razmatranjima otapalo opisuje kao homogeni dielektrični medij, a to zapravo znači da je relativna permitivnost konstanta karakteristična za određeni medij.[21]

1.4. Otapalo-njegova struktura i utjecaj iona na strukturu

Postavlja se pitanje: ako medij (otapalo) smanjuje utjecaj jednog naboja na drugi, znači li to da i naboji iona utječu na otapalo?

Da bi se odgovorilo na ovo pitanje potrebno je poznavati molekulsku strukturu otapala. Otapalo se sastoji od molekula koje sadrže jezgre i elektrone. Kod kovalentno vezanih molekula veza se formira dijeljenjem elektrona između dva atoma koja sudjeluju u vezi.

• Veza je nepolarna ako je raspodjela elektrona u vezi simetrična, to je onda kad su oba atoma koji čine vezu iste elektronegativnosti.

Primjeri su: Cl-Cl; H-H; N≡N; C-C.

• Veza je polarna ako je raspodjela elektrona u vezi asimetrična, (veća je gustoća elektrona na elektronegativnijem atomu). Atomi u vezi su različite elektronegativnosti.

Primjeri su: C-Cl $\overrightarrow{\text{C-Cl}}$ ili $C^{\delta+}$-$Cl^{\delta-}$

C-O $\overrightarrow{\text{C-O}}$ ili $C^{\delta+}$-$O^{\delta-}$

H-F $\overrightarrow{\text{H-F}}$ ili $H^{\delta+}$-$F^{\delta-}$

S-O $\overrightarrow{\text{S-O}}$ ili $S^{\delta+}$-$O^{\delta-}$

Polarnost veze se mjeri dipolnim momentom veze. Smjer u kojem je gustoća elektrona najveća prikazan je vrhom strelice, npr. $\overrightarrow{\text{C-Cl}}$, odnosno $C^{\delta+}$-$Cl^{\delta-}$.[2]

Govori li nam ovo nešto o polarnosti molekule kao cjeline?
Da bismo odgovorili na to pitanje potrebno je poznavati raspodjelu atoma u molekuli, odnosno, može se reći da dipolni moment molekule ovisi o geometriji same molekule. Ukupni dipolni moment molekule jednak je vektorskoj sumi dipolnih momenata pojedinih veza.

• Ako su sve veze u molekuli nepolarne, onda je molekula kao cjelina nepolarna. Npr. H_2, N_2, O_2, S_8, alkani, benzen.
• Ako su neke veze u molekuli polarne, onda će molekula biti:

–nepolarna ako je raspored atoma simetričan, a dipolni momenti se vektorski poništavaju, kao kod CCl_4,

– polarna ako raspored atoma nije simetričan, a dipolni momenti se vektorski ne poništavaju, kao kod CH_3Cl, H_2O, CH_3OH.[2]

Što se događa kad se stavi ion u otapalo?

Stavljanjem iona u medij (otapalo) može doći do:

–djelomičnog ili potpunog poravnavanja (dielektrično zasićenje) permanentnih dipola ako je molekula otapala polarna; ovaj efekt je jači što je molekula otapala bliže ionu i što je veća koncentracija otopine,

–pomicanja električnih centara molekule ako je molekula otapala nepolarna, što rezultira induciranim dipolom; ovaj efekt je jači što je intenzivnije električno polje kojem je podvrgnuta molekula otapala, odnosno što je ion više polarizirajući.[23]

Oba efekta su od velikog značaja za ion-otapalo interakcije, a njihovo postojanje ukazuje da ioni utječu na strukturu otapala.

Utjecaj otapala na jakost ion-ion interakcija procjenjuje se pomoću relativne permitivnosti otapala, ε_r. Prema Coulombovom zakonu sila elektrostatskih interakcija između dvaju iona u otopini jednaka je izrazu: $f=z_1z_2e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2)$, iz čega proizlazi da što je veća relativna permitivnost medija to su slabije interakcije među ionima. Relativna permitivnost se, u načelu, mjeri promatranjem utjecaja vanjskog električnog polja na otopinu.[2]

Može se, također, govoriti i o utjecaju polja na otapalo. Ioni u otopini mogu poravnati permanentne dipole otapala kao i inducirati dipole u otapalu. Što ioni mogu više poravnati dipola, to je manja vrijednost relativne permitivnosti. Ako je pod utjecajem iona došlo do potpunog poravnavanja svih dipola u molekulama otapala, neće ostati dipola koje bi vanjsko polje moglo poravnati. U konačnici, jedini učinak koji može imati vanjsko polje je induciranje novih dipola što predstavlja znatno manji utjecaj. U ovom slučaju izmjerena relativna permitivnost će biti niska.[2]

Mogućnost iona da poravnavaju dipole otapala može dovesti do tri moguća stanja u području oko iona:

a) Područje u kojem su svi permanentni dipoli potpuno orijentirani; postavlja se pitanje je li u teorijskim proračunima ispravno koristiti vrijednost relativne permitivnosti čistog otapala,

b) Područje s djelomičnom orijentacijom u kojem se stanje mijenja od područja s potpunom orijentacijom do područja bez orijentacije; postavlja se pitanje koju vrijednost relativne permitivnosti koristiti, treba li se ona mijenjati kroz to područje,
c) Područje u kojem nema nikakve orijentacije i u kojem se otapalo ponaša kao čisto otapalo; odgovor na pitanje može li se u ovom području za točne teorijske proračune koristiti relativna permitivnost čistog otapala vjerojatno je *da*.

U blizini svakog iona može doći do određenog nakupljanja molekula otapala kao rezultat privlačnih sila između naboja iona i polarnih molekula otapala. Ova pojava dovodi do lokalnog povećanja gustoće otapala oko svakog iona jer će se više molekula smjestiti oko iona nego u prostoru gdje nema iona. Ova je pojava važna kod solvatacije.

Očito je iz svega navedenog da otapalo može utjecati na svojstva elektrolitnih otopina na više načina osim onog kao dielektrik koji smanjuje sile interakcija među ionima.[2]

2. IDEALNE I NEIDEALNE OTOPINE

Pojam idealnog može se upotrijebiti za čiste tvari samo ako su interakcije između čestica zanemarive kao kod plinova pri niskim tlakovima. Kako su čiste tekućine i čiste krutine kondenzirane faze, između njihovih čestica postoje značajne interakcijske sile. Zato je besmisleno govoriti o idealnosti čistih tekućina ili čistih krutina. No, pojmovi idealnost i neidealnost su važni kada se govori o smjesama.

Dvokomponentna smjesa može mijenjati sastav od onog u kojem je udio komponente A nula do onog u kojem je udio komponente B nula. Između ova dva granična sastava postoje smjese s različitim udjelima dviju komponenti. Smjesa u kojoj udio jedne komponente teži nuli odgovara idealnoj smjesi. Smjese u kojima se nalaze konačne količine obiju prisutnih komponenti odgovaraju neidealnim smjesama.

Elektrolitne otopine su smjese u kojima su komponente otopljena tvar i otapalo. Kada koncentracija otopljene tvari teži nuli, to se zove beskonačno razrjeđenje, a otopina se smatra idealnom. Kada postoji konačna koncentracija otopljene tvari, otopina se smatra neidealnom.[2]

U elektrolitnim otopinama postoje interakcije između čestica:

• otopljena tvar - otopljena tvar

• otopljena tvar - otapalo

• otapalo - otapalo.

U elektrolitnim otopinama otopljena tvar je djelomično ili potpuno u obliku iona u otopini. Osim interakcija otapalo – otapalo, s obzirom da su ioni nabijene čestice, dolazi do elektrostatskih interakcija između iona i između iona i otapala.[2]

2.1. Otopljena tvar-otopljena tvar interakcije: ion-ion interakcije

Ove se interakcije sastoje od sljedećih doprinosa:

• Sile dalekog dometa – Coulombove sile koje djeluju na velikim udaljenostima između iona. To su elektrostatske interakcije koje podliježu Coulombovu zakonu

$$\text{sila} \propto r^{-2} \tag{9}$$

• Ion-inducirani dipol interakcije, ako su ioni polarizabilni, kao što je to slučaj s većinom iona.

• Sile kratkog dometa - privlačne koje djeluju na malim udaljenostima. Mogu biti Coulombove ili nekulonovske.
• Sile kratkog dometa - odbojne postaju značajne na malim udaljenostima među ionima. Do njih dolazi kad se dva iona previše približe jedan drugom.[2]

2.2. Otopljena tvar-otapalo interakcije: ion-otapalo interakcije

Ove se interakcije sastoje od:
• ion- dipol interakcija,
• ion-inducirani dipol interakcija.

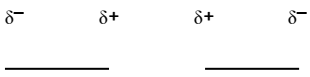
Interakcije su privlačne kad je interakcija između kraja dipola koji je suprotnog naboja od iona s kojim dipol ili inducirani dipol stupa u interakciju. Odbojne su u slučaju kad je ion u neposrednoj blizini kraja dipola koji ima isti naboj kao i ion.[2]

2.3. Otapalo-otapalo interakcije

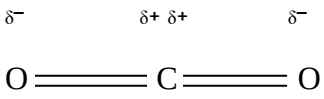
Interakcije ovog tipa su iste kao one u čistoj tekućini, s tim da se ne smije zaboraviti da može doći do njihovih promjena zbog prisutnosti otopljene tvari. Interakcije između molekula otapala mogu biti privlačne i odbojne.

Privlačne interakcije među molekulama otapala uglavnom su povezane s prisutnim permanentnim ili induciranim dipolima u molekulama. To su:
• Dipol-dipol interakcije: dipoli u jednoj molekuli mogu djelovati s dipolima u drugoj molekuli.
• Dipol-inducirani dipol interakcije: dipoli u jednoj molekuli mogu djelovati s drugom molekulom i proizvesti inducirani dipol.
• Inducirani dipol-inducirani dipol interakcije ili disperzijske sile: inducirani dipoli u jednoj molekuli mogu djelovati s induciranim dipolima u drugoj molekuli.
• Dipol-kvadrupol ili viši efekti: dipoli u jednoj molekuli mogu djelovati s kvadrupolom u drugoj molekuli.

Kod kvadrupola je raspodjela naboja složenija nego kod dipola. Može se prikazati kao:



Molekula CO_2 je kvadrupol:



Odbojne sile između molekula otapala su posljedica približavanja molekula i geometrijske orijentacije u prostoru u kojoj su krajevi dipola s istim nabojem blizu jedan drugog.[2]

2.4. Idealne elektrolitne otopine

U idealnim otopinama elektrolita prisutne su sve tri vrste interakcija:

• ion-ion,

• ion-otapalo,

• otapalo-otapalo.

Idealna elektrolitna otopina se definira kao beskonačno razrijeđena otopina u kojoj koncentracija otopljene tvari (iona) teži nuli.

Pod navedenim uvjetima interakcije:

• otapalo-otapalo su značajne,

• ion-otapalo su prisutne, ali se smatraju manje značajnim od otapalo-otapalo interakcija jer je omjer iona i molekula otapala vrlo nizak,

• ion-ion su prisutne, ali male zbog niske koncentracije iona.

Odbojne sile su prisutne i značajne za otapalo-otapalo interakcije, a smatraju se beznačajne za ion-ion i ion-otapalo interakcije jer koncentracija otopljene tvari teži nuli.[2]

2.5. Neidealne elektrolitne otopine

Općenito, pojam neidealne elektrolitne otopine odnosi se na otopine koje imaju bilo koju koncentraciju otopljenih tvari, iona, za razliku od beskonačno razrijeđenih otopina u kojima koncentracija iona teži nuli. Ono što doprinosi neidealnosti otopina najbolje se može objasniti preko utjecaja povećanja koncentracije otopljene tvari na prethodno opisana tri tipa interakcija u elektrolitnim otopinama.[2]

Neidealnost se odnosi na sve ion-ion interakcije pored onih koje se smatraju da su prisutne u idealnim otopinama. To su bilo kakve modificirane interakcije iona do kojih je došlo zbog povećanja koncentracije otopljenih tvari. Prisutne su tri vrste ion-ion interakcija:

• kation-anion,
• kation-kation,
• anion-anion.

Neidealnost se također odnosi na sve interakcije ion-otapalo pored onih koje se smatraju da su prisutne u idealnim otopinama. Ove interakcije postaju značajnije tek pri većim koncentracijama pa i njihov doprinos neidealnosti elektrolitnih otopina postaje značajniji pri većim koncentracijama. Ion može stupiti u interakciju s otapalom i modificirati otapalo u svojoj blizini ili dva iona mogu modificirati otapalo između njih. To bi odgovaralo ion-otapalo interakcijama koje se razlikuju od onih u idealnim otopinama i koje bi dovele do neidealnosti.

Neidealnost se odnosi i na sve interakcije otapalo-otapalo pored onih koje se smatraju da su prisutne u idealnim otopinama, tj. bilo koja modifikacija otapalo-otapalo interakcija koja je rezultat prisutnih otopljenih tvari (kationa i aniona) u koncentraciji većoj od one koja se smatra beskonačnim razrijeđenjem. Međutim, ovaj doprinos neidealnosti elektrolitnih otopina je manji i time od manje važnosti u odnosu na dva prethodno spomenuta doprinosa.[2]

2.6. Vrste prisutne u elektrolitnim otopinama

Otopljena tvar u otapalu može postojati u različitim oblicima, ali najvažniji oblici su:

• slobodni ioni,

• nedisocirane molekule u ravnoteži sa slobodnim ionima,

• ionski parovi u ravnoteži sa slobodnim ionima i drugim kompleksima i kelatima,

• kompleksi i kelati u ravnoteži sa slobodnim ionima i drugim kompleksima i kelatima,

• micele u ravnoteži sa slobodnim ionima.

Ravnotežna stanja opisana su konstantom ravnoteže. Da bi se moglo opisati ravnotežno stanje, treba znati koje su sve vrste čestica uključene u ravnotežu.[2]

2.6.1. Stvaranje ionskih parova iz slobodnih iona

U otapalima niske relativne električne permitivnosti dolazi do reakcije ionske asocijacije. Otapanjem elektrolita $K^{z+}A^{z-}$ u odgovarajućem otapalu S prvo nastaju solvatirani kationi ($K^{z+}nS$) i anioni ($A^{z-}mS$) nakon čega može doći do stvaranja solvatiranih ionskih parova prema izrazu:

$$(K^{z+}nS) + (A^{z-}mS) \rightleftarrows (K^{z+}\ SS\ A^{z-}) + (n + m - 2)S \qquad (10)$$

gdje n i m predstavljaju broj molekula otapala.

Kod asocijacije iona simetričnih elektrolita nastaju neutralni ionski parovi $(K^{z+}SSA^{z-})^0$, dok nesimetrični elektroliti stvaraju ionske parove s nabojem $(K^{z+}SSA^{z-})^{(z++z-)}$. Ioni koji formiraju ovakve ionske parove razdvojeni su svojim primarnim solvatacijskim omotačima. Stvaranje ionskih parova obično se ne zaustavlja na stupnju razdvojenosti iona primarnim solvatacijskim omotačem. Postupnim uklanjanjem jedne ili dviju molekula otapala iz ionskog para nastaju ionski parovi u kojima ioni dijele solvatacijski omotač i kontaktni ionski parovi:

$$(K^{z+}\ SS\ A^{z-}) \rightleftarrows (K^{z+}\ S\ A^{z-}) + S \qquad (11)$$

$$(K^{z+}SA^{z-}) \rightleftarrows (K^{z+}A^{z-}) + S \qquad (12)$$

Prema pojednostavljenom modelu u kojem su ioni zamišljeni kao krute nabijene sfere u mediju homogene relativne električne permitivnosti, u kojem ionski par predstavljaju dva iona suprotnih naboja na udaljenosti manjoj od R (gornja granica asocijacije) i većoj od sume kristalografskih radijusa tih iona a = $a^+ + a^-$, ($a \le r \le R$), konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije između slobodnih iona K^{z+} i A^{z-} i ionskog para

$$K^{z+} + A^{z-} \rightleftarrows IP$$

dana je izrazom

$$K_A = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr, \qquad q = \frac{e^2|z_+ z_-|}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \tag{13}$$

gdje je *e* naboj elektrona, N_A Avogadrov broj, *k* Boltzmannova konstanta.
Ova jednadžba vrijedi i za elektrolite u kojima prevladavaju Coulombove ion-ion interakcije, a ionska asocijacija se povećava sa smanjenjem relativne permitivnosti otapala (ε_r). U pravilu, svi elektroliti stvaraju ionske parove u otapalima s električnom permitivnošću manjom od 40.
Stvaranje ionskih parova ovisi o:
• relativnoj permitivnosti otapala,
• koncentraciji elektrolita,
• naboju iona.

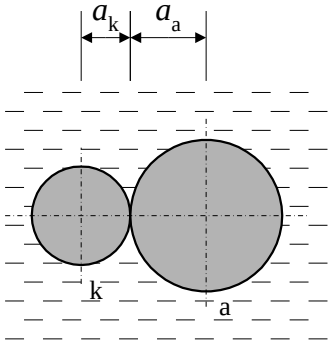
U otapalima s niskom relativnom permitivnošću manja je sposobnost odvajanja suprotno nabijenih iona i time se povećava mogućnost stvaranja ionskih parova. Povećanjem koncentracije elektrolita smanjuje se udaljenost među ionima i raste mogućnost stvaranja ionskih parova. Porastom naboja iona rastu međuionske privlačne sile imogućnost asocijacije iona.[21]

Važno je napomenuti da su te veličine neovisne o kemijskoj prirodi iona. Na temelju toga moglo bi se očekivati da će elektroliti koji imaju ione istog naboja i slične veličine imati slične vrijednosti konstante ravnoteže u istom otapalu. To je pronađeno za neke katione slične veličine koji asociraju s Cl^- ili I^-(aq).[2]

Asocijacijski razmak

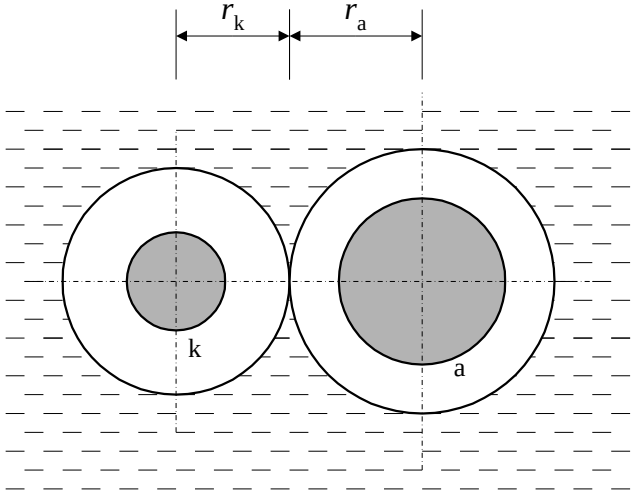
Asocijacijski razmak predstavlja udaljenost između centara dvaju suprotno nabijenih iona pri najvećem približenju ili pri najvećoj udaljenosti u ionskom paru. Za opisivanje asocijacijskog razmaka razvijeni su različiti modeli.

Prema "primitivnom modelu" udaljenost središta kationa i aniona kod najvećeg približenja predstavlja sumu kristalografskih radijusa tih iona (slika 2). Ioni suprotnog naboja čije se krute sfere dodiruju smatraju se asociranima.



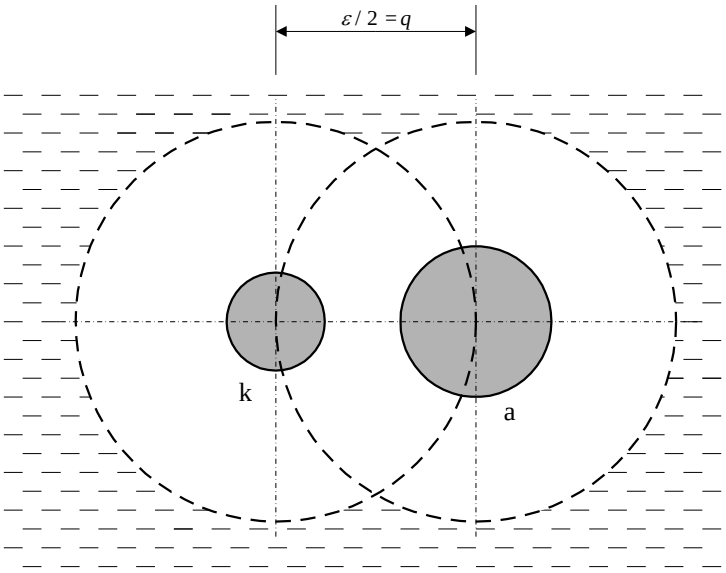
Slika 2. Najveće približenje dvaju iona prema "primitivnom modelu"

Prema "novom modelu" svi ioni suprotnog naboja čije se kosfere dodiruju ili preklapaju (slika 3) smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja.



Slika 3. Najveći razmak dvaju iona u ionskom paru prema "novom modelu"

Bjerrum[24] 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 4.



Slika 4. Bjerrumov kritični razmak q

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 četverostruki ioni. Navedene reakcije prikazane su sljedećim ravnotežnim reakcijama:

ionski par: $K^+ + A^- \rightleftarrows (K^+A^-)$,

pozitivni trostruki ion: $K^+ + (K^+A^-) \rightleftarrows (K^+A^-K^+)^+$,

negativni trostruki ion: $A^- + (K^+A^-) \rightleftarrows (A^-K^+A^-)^-$,

četverostruki ioni: $(K^+A^-) + (K^+A^-) \rightleftarrows (K^+A^-)_2$.

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:

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_+ a_-}; \qquad K_T^+ = \frac{a_T^+}{a_{IP} a_+}; \qquad K_T^- = \frac{a_T^-}{a_{IP} a_-} \tag{14}$$

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. Najpreciznija metoda za određivanje konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama.[20]

2.6.2. Stvaranje kompleksa iz slobodnih iona

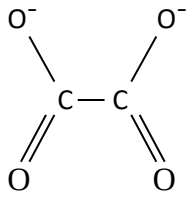
Kompleksi su kemijski spojevi u kojima je na središnji metalni ion vezana barem jedna molekula ili ion (ligand) s najmanje jednim slobodnim elektronskim parom.[25]

Konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja kompleksa iz slobodnih iona ovisi o kemijskoj prirodi uključenih vrsta za razliku od konstante ravnoteže za reakciju nastajanja ionskih parova (konstanta asocijacije).

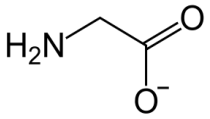
Metalni ioni:

$Cu^{2+}(aq)$, $Ni^{2+}(aq)$, $Co^{2+}(aq)$, $Zn^{2+}(aq)$, $Mn^{2+}(aq)$ imaju kristalografske polumjere sličnih vrijednosti i istog su naboja, +2.

Interakcijom navedenih iona s oksalatnim ionom



i glicinatnim ionom



dobivene vrijednosti konstante ravnoteže znatno se razlikuju. Tako npr. vrijednosti za glicinate nalaze se u širokom rasponu od $2{,}75 \cdot 10^3$ do $4{,}2 \cdot 10^8$ mol dm^{-3}. U tom slučaju pretpostavlja se da je došlo do stvaranja metalnih kompleksa.
S druge strane, interakcijom istih metalnih iona sa $SO_4^{2-}(aq)$ dobivene su konstante ravnoteže sličnih vrijednosti u rasponu od $1{,}9 \cdot 10^2$ do $2{,}9 \cdot 10^2$ mol dm^{-3} iz čega se može zaključiti da je došlo do stvaranja ionskog para.[2]

2.6.3. Kompleksi nastali iz iona i neutralnih liganada

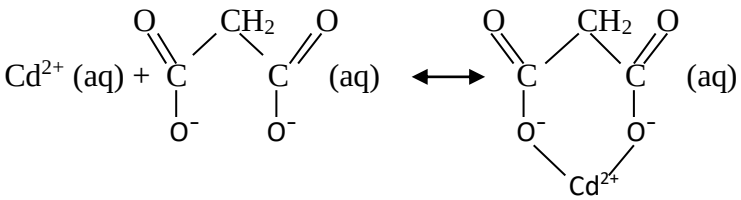
Kada se vodena otopina NH_3 doda u vodenu otopinu koja sadrži ione Cu^{2+} dolazi do intenzivnog plavog obojenja koje ukazuje na stvaranje kompleksa od kojih prevladava $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$:

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 4NH_3\,(aq) \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 6H_2O\,(l)$$

Stvaranje novog kemijskog spoja ukazuje na drastičnu promjenu u solvatacijskoj sferi oko $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$ pri čemu NH_3 ligandi zamjenjuju molekule otapala oko iona.[2]

2.6.4. Kelati nastali iz slobodnih iona

Ako je ligand jednostavan ion, kao $I^-(aq)$ ili $OH^-(aq)$, na raspolaganju ima samo jedan donorni atom preko kojeg se može koordinirati na metalni ion te se naziva monodentatni ligand. Ako ligand ima dva naboja koji se nalaze na različitim atomima u ligandu, onda se može vezati na metalni ion preko ta dva donorna atoma, a ako su veze između metala i donornog atoma kovalentne, nastali kompleksi nazivaju se kelati:



Ligandi mogu biti ioni kao u gornjem primjeru, ali oni također mogu biti u zwitterionskom obliku (neutralne molekule sa separiranim nabojima) npr. anioni

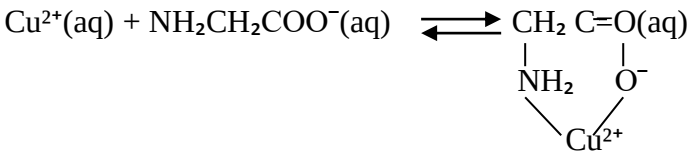
aminokiseline kao što su glicinati. U tom slučaju može doći ili do reakcije asocijacije i stvaranja ionskog para između metalnog kationa i karboksilatnog iona ili do stvaranja kelata preko amino skupine. Produkt, dakle, može biti:

• ionski par (nema kovalentne veze između metala i liganda već postoji samo interakcija elektrostatske prirode)

$$Cu^{2+}(aq) + NH_2CH_2COO^-(aq) \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^-Cu^{2+}(aq)$$

ili

• kelat



$$Cu^{2+}(aq) + NH_2CH_2COO^-(aq) \rightleftharpoons CH_2\ C{=}O(aq)$$

$$NH_2 \quad O^-$$

$$Cu^{2+}$$

UV-Vis spektrofotometrijska mjerenja u otopini ukazuju na to da je asocirana vrsta u ovom slučaju kelat. Ligandi također mogu biti i neutralni kao npr. $NH_2CH_2CH_2NH_2$.[2]

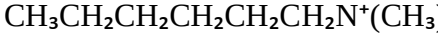
2.6.5. Stvaranje micela iz slobodnih iona

Nakupljanjem iona sličnog naboja može doći do formiranja nakupina koloidnih veličina. Stvaranje micela je eksperimentalno relativno jednostavno dokazati:

• formirane nakupine čestica takve su veličine da se mogu detektirati standardnim tehnikama za ispitivanje koloidnih otopina kao što je Tyndallov efekt, gdje dolazi do raspršivanja svjetla u otopini,

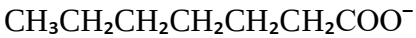
• naglo uklanjanje velikog broja iona iz otopine dovodi do dramatične promjene u svojstvima otopine tako da se učinak lako detektira.

Elektroliti koji pokazuju svojstva nakupljanja su soli s dugim ugljikovodičnim lancem s kationskom skupinom na kraju, kao u amonijevoj skupini:

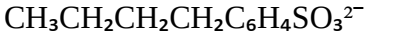


$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$$

ili s ugljikovodičnim lancem s anionskom skupinom na kraju kao što su karboksilati u sapunima i sulfonati u deterdžentima:



$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COO^-$$



$$CH_3CH_2CH_2CH_2C_6H_4SO_3^{2-}$$

Ti se elektroliti ponašaju kao neasocirani elektroliti do određene koncentracije, a zatim se naglo promijene pri čemu se svojstva otopina dramatično mijenjaju. Ova pojava se

pripisuje brzom početku formiranja micele pri određenoj kritičnoj koncentraciji. U miceli, ugljikovodični lanci su okrenuti prema unutra s nabijenim skupinama koje leže na vanjskoj površini gdje je njihov naboj djelomično neutraliziran malim jednostavnim ionima suprotnog naboja koji se uklapaju u prostore nakupine. To utječe na svojstva otopine na sličan način koji se očekuje kad se iz otopine ukloni velik broj iona.

Dodatak soli može potaknuti agregaciju iona u micele. To je od iznimne važnosti u biološkim elektrolitima, kao što su žučne soli i fosfolipidi.

Micele i polielektrolite treba jasno razlikovati. Mnogi biološki elektroliti su dugolančani, npr. proteini, gdje je pojedinačna molekula ili elektrolit slične veličine kao micela. Najveća razlika između micela i bioloških polielektrolita je u relativnoj pokretljivosti polimernog segmenta polielektrolita koji su često namotani, ali mogu se odmotati dodavanjem elektrolita koji se vežu za polielektrolit. Nasuprot tome, micele se mogu razbiti na svoje pojedinačne ione, tj. pojedinačne dijelove, dok polimer ne može.[2]

3. ZAKLJUČAK

- Elektrolitne otopine imaju sposobnost da vode električnu struju.
- Slabi elektroliti su nepotpuno ionizirane tvari u otopini (slabe kiseline ili baze), jaki elektroliti su tvari (bilo krute ili tekuće) potpuno ionizirane u otopini.
- Električna provodnost, κ, predstavlja veličinu koja se dobije iz izmjerenog otpora elektrolita.
- Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju otopine naziva se molarna provodnost elektrolita (Λ_m), a definirana je relacijom: $\Lambda = \frac{\kappa}{c}$.
- Granična molarna provodnost, Λ_m^o, je granična vrijednost Λ_m kad $c \rightarrow 0$ (kad ioni ne djeluju jedan na drugog).
- Promjenu molarne provodnosti slobodnih iona s promjenom koncentracije objasnili su Debye i Hückel 1923. godine teorijom o međuionskom djelovanju.
- U otapalima niske relativne električne permitivnosti dolazi do reakcije ionske asocijacije.
- Stvaranje ionskih parova ovisi o relativnoj permitivnosti otapala, koncentraciji elektrolita, naboju iona.
- Asocijacijski razmak predstavlja udaljenost između centara dvaju suprotno nabijenih iona pri najvećem približenju ili pri najvećoj udaljenosti u ionskom paru.
- 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 četverostruki ioni.
- Kompleksi su kemijski spojevi u kojima je na središnji metalni ion vezana barem jedna molekula ili ion (ligand) s najmanje jednim slobodnim elektronskim parom.
- Ako ligand ima dva naboja koji se nalaze na različitim atomima u ligandu, onda se može vezati na metalni ion preko ta dva donorna atoma, a ako su veze između metala i donornog atoma kovalentne, nastali kompleksi nazivaju se kelati.
- Nakupljanjem iona sličnog naboja može doći do formiranja nakupina koloidnih veličina.

4. LITERATURA

1. P.W.Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford 1994.

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

3. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 2, Školska knjiga Zagreb, 1999.

4. I. Piljac, Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena, RMC, Zagreb, 1995.

5. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Dover Publications, New York, 2002.

6. L. Onsager, Physik. Z., 27 (1926) 388; 28 (1927) 277.

7. E. Pitts, Proc. Roy. Soc. A, 217 (1953) 43.

8. R. M. Fuoss, L. Onsager, J. Phys. Chem., 61 (1957) 668.

9. R. M. Fuoss, L. Onsager, J. F. Skinner, J. Phys. Chem., 69 (1965) 2581.

10. W. Kraeft, Z. Phys. Chem., 237 (1968) 289.

11. T. J. Murphy, E. G. Cohen, J. Chem. Phys., 53 (1970) 2173.

12. P. C. Carman, J. South African Chem. Inst., 28 (1975) 341.

13. J. Quint, A. Viallard, J. Chim. Phys., 72 (1975) 335.

14. J. C. Justice, W. Ebeling, J. Solution Chem., 8 (1979) 809.

15. R. M. Fuoss, K. L. Hsia, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 57 (1967) 1550; 58 (1968) 1818.

16. R. Fernández–Prini, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 3311.

17. R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 82 (1978) 2427.

18. R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 79 (1975) 525.

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

20. K. Košutić, Fizikalna kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.

21. J. M. G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Springer, New York, 1998.

22. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=69741 (23.6.2019.)

23. R. Chang, Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences, University Science Books, Mill Valley, California, 2002.

24. N. Bjerrum, Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., 7 (1926) No 9.

25. URL: http://struna.ihjj.hr/naziv/kompleksi/10473/ (23.6.2019.)