

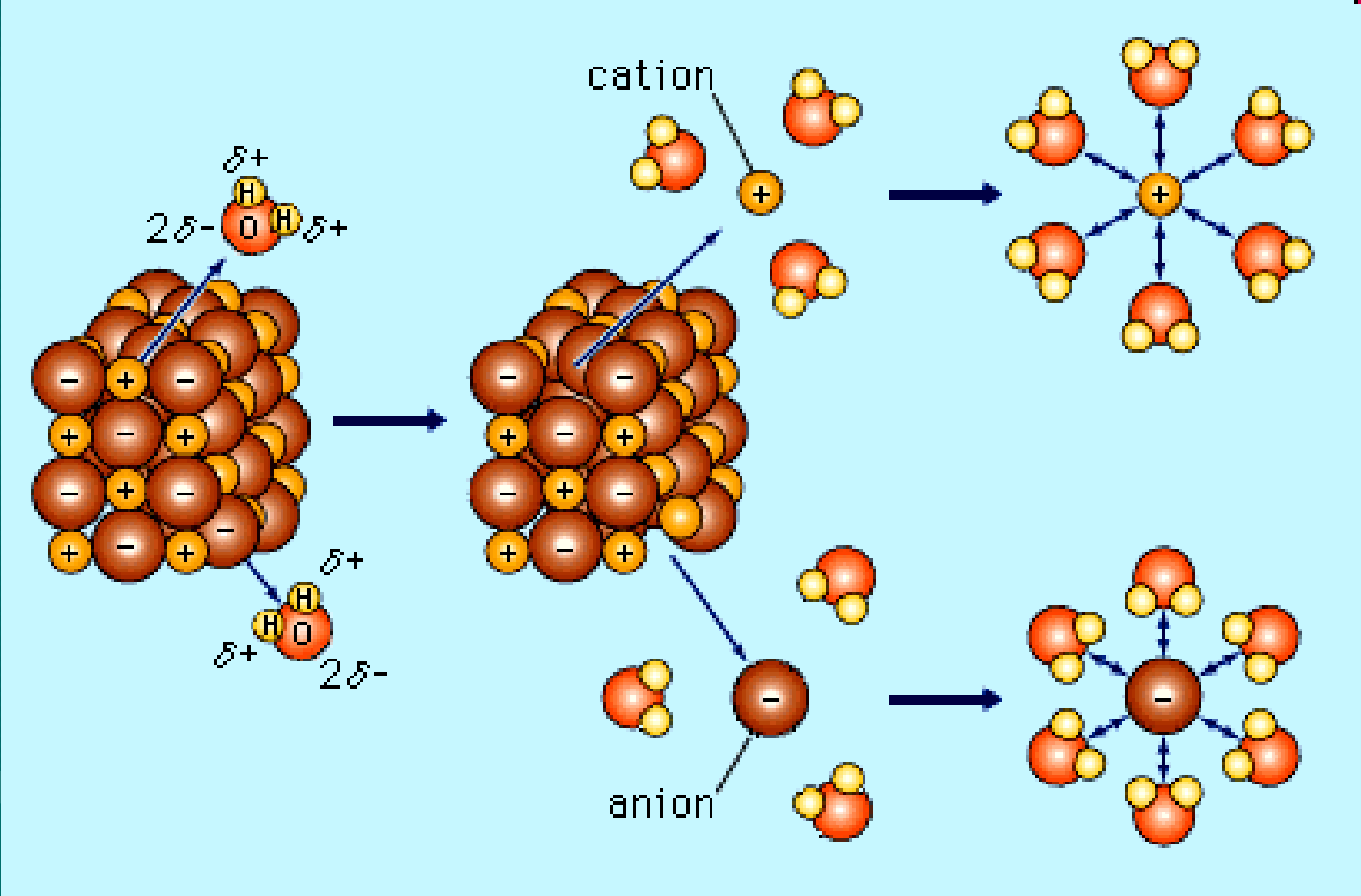
Otopine elektrolita

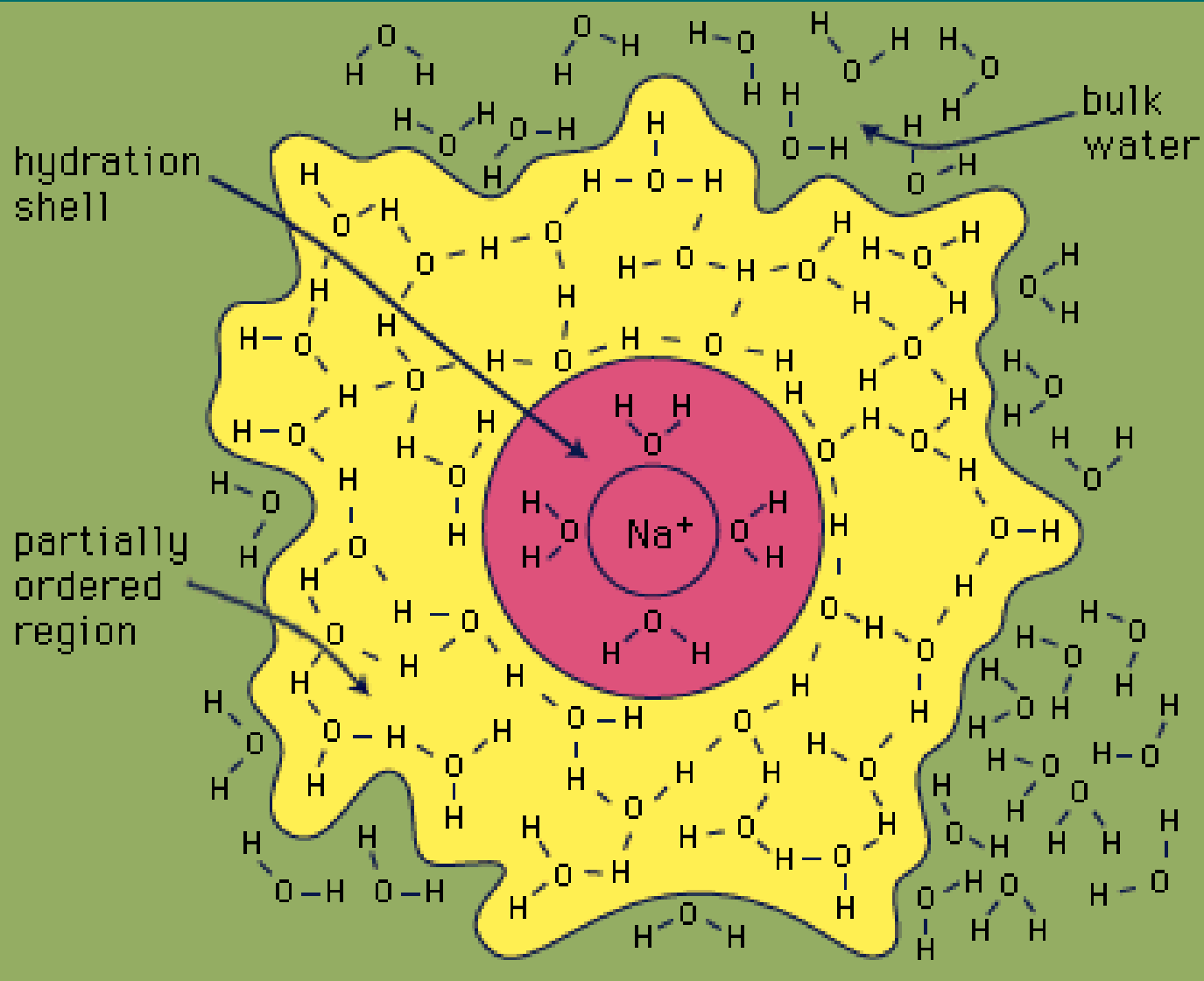
- *elektroliti* – tvari koje kada su rastaljene ili otopljene u vodi provode struju pomoću jona
- *ioni* – (gr. “oni koji putuju”) električki pozitivno i negativno nabijene čestice, nastaju raspadanjem (disocijacijom) elektrolita na ione (1887 – Arrhenius teorija elektrolitičke disocijacije)
- *kationi* – pozitivno nabijeni ioni koji putuju prema negativno nabijenoj elektrodi (*katodi*)
- *anioni* – negativno nabijeni ioni koji putuju prema pozitivno nabijenoj elektrodi (*anodi*)

Hidratacija i solvatacija

- soli se otapaju u vodi zbog dipolnog karaktera molekule vode
- proces otapanja prikazujemo:
$$\text{K}^+\text{A}^- + p\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{K}(\text{H}_2\text{O})_m]^+ + [\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$$
- ili jednostavnije
$$\text{K}^+\text{A}^- \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$$
- **hidratacija** – proces vezanja vode na ione, stvaranjem ion-dipolnih veza

- *stupanj hidratacije* – jakost veze i broj vezanih molekula vode ovisi o veličini i naboju iona
- što je ion manji i njegov naboj veći to je jače hidratiziran
- $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{La}^{3+} < \text{Th}^{4+}$
- $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$
- $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$





entalpija hidratacije iona – količina topline koja se oslobodi pri konstantnom tlaku hidratacijom jednog mola iona

| ion | $-\Delta_{\text{h}}H / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------------|--|
| Cs ⁺ | 255 |
| Rb ⁺ | 289 |
| K ⁺ | 314 |
| Na ⁺ | 397 |
| Li ⁺ | 506 |
| Mg ²⁺ | 1907 |
| Al ³⁺ | 4638 |
| I ⁻ | 297 |
| Br ⁻ | 343 |
| Cl ⁻ | 376 |
| F ⁻ | 506 |
| H ⁺ | 706 |
| OH ⁻ | 502 |

- ukoliko je hidratacija jaka ioni pri ugrađivanju u kristalnu rešetku ulaze kao akvakompleksni ioni i tako nastaju *hidrati*



- mnogi elektroliti otapaju se i u drugim polarnim tekućinama, a nastale otopine provode struju
- takva polarna otapala su npr. tekući amonijak, vodikov peroksid, fluorovodik, alkohol, aceton itd.
- ***solvatacija*** - vezanje molekula otapala na ione

Otopina elektrolita pokazuju veće sniženje tlaka para, veće povišenje vrelišta i sniženje krutišta, kao i veći osmotski tlak od procijenjenog korištenjem izvedenih jednadžbi

van't Hoff je zato uveo korekcijski faktor i za ionizirajuće tvari:

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

npr. za NaCl i je 2, za Na₂SO₄ je 3, a za FeCl₃ je 4

jednadžbe za izračunavanje povišenja vrelišta, sniženja krutišta i osmotskog tlaka treba korigirati van't Hoffovim faktorom:

$$\Delta T_v = i K_e b; \quad \Delta T_k = i K_k b; \quad \Pi = i c R T.$$

i je povezan s disocijacijom čestica u otopini, $i \propto \alpha$.

α je stupanj disocijacije definiran kao

$$\alpha = \frac{\text{broj disociranih čestica}}{\text{ukupan broj čestica}}$$

kod otopina elektrolita povećanjem koncentracije primjećuju se velika odstupanja od koligativnih svojstava

npr. molalno sniženje ledišta ($\Delta T/b$) otopine KCl

KCl disocira na 2 iona, teorijska vrijednost za van't Hoffov faktor i bi morala biti 2, a time i molalno sniženje ledišta, $2 \times 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 1 \text{ mol kg}^{-1} = 3.72^\circ\text{C}$, a eksperimentalno se dobiju sljedeće vrijednosti

$$\Delta T = i K_B \times b_B$$

| | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| b | 1.000 | 0.100 | 0.010 | 0.001 |
| $\Delta T/b$ | 3.27 | 3.45 | 3.61 | 3.70 |
| i | 1.75 | 1.85 | 1.93 | 1.98 |

razrijeđenjem otopine raste “ i ” i približava se teorijskoj vrijednosti kod molaliteta manjih od $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

tek se jako razrijeđene otopine elektrolita ponašaju idealno

povećanjem koncentracije rastu sile između iona jer se oni nalaze sve bliže jedni drugima (porastom koncentracije ima sve ima više iona u istom volumenu)

Lewis je uveo pojam aktiviteta iona - aktivitet iona jednak je koncentraciji tog iona samo u idealnim (jako razblaženim otopinama)

relativni aktivitet kaže koliko je puta neka otopina aktivnija od istovrsne (ista tvar u istom otapalu) referentne otopine

$$a_c(\mathbf{B}) = y_{\mathbf{B}} \times c_{\mathbf{B}} / c^{\circ}$$

$y_{\mathbf{B}}$ koeficijent aktiviteta; $c_{\mathbf{B}}$ koncentracija tvari; c° – standardna koncentracija odabire se vrijednost za $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; aktivitet čiste tekućine i čvrste tvari je 1

Kako ioni provode struju u otopinama elektrolita ?

- *električna provodnost* (κ ; $S\ m^{-1}$ ili $S\ cm^{-1}$) otopina ovisi o vrsti iona i njihovoj koncentraciji

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

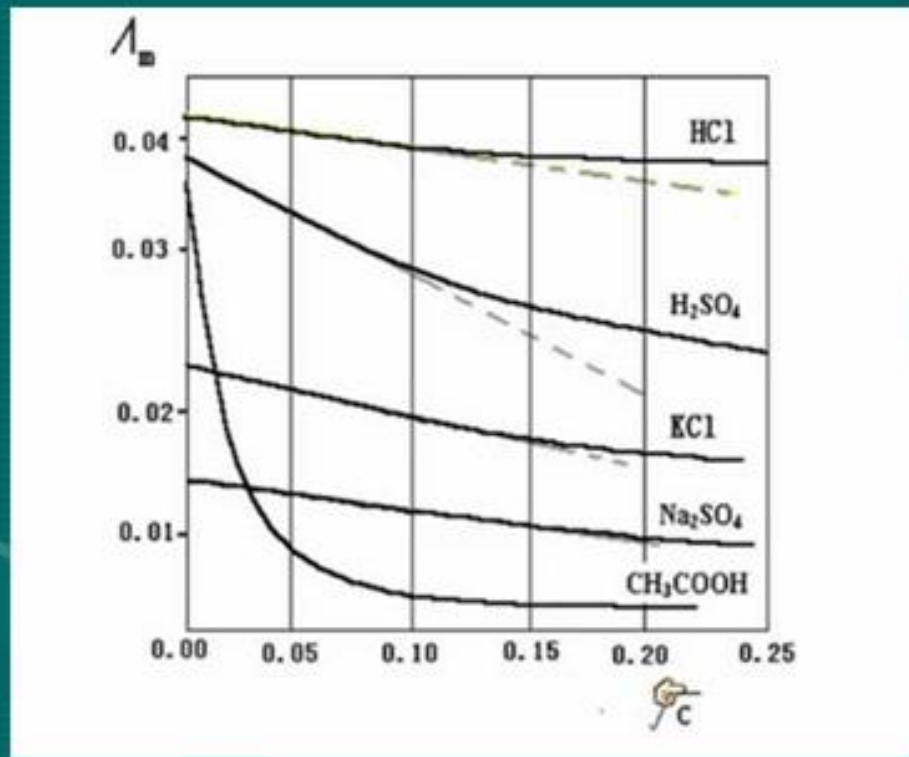
$$\rho = \frac{RA}{l} \left[\frac{\Omega cm^2}{cm} = \Omega cm \right]$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{\Omega cm} = S \frac{1}{cm} \right]$$

- *molarna provodnost* (Λ ; $S\ m^2\ mol^{-1}$ ili $S\ cm^2\ mol^{-1}$) – služi za uspoređivanje provođenja električne struje pojedinih elektrolita ili iona

- $\Lambda = \kappa / c$ c – koncentracija elektrolita;

- $\lambda_i = \kappa / c_i$ c_i – koncentracija određenog iona



- *Kohlrausch* je ustanovio da u vođenju struje učestvuje svaki ion, pa je molarna provodnost elektrolita jednaka zbroju molarnih provodnosti kationa i aniona
- $K_k A_a \rightarrow kK^{a+} + aA^{k-}$

$$\Lambda(K_k A_a) = k \times \lambda(K^{a+}) + a \times \lambda(A^{k-})$$

- *jaki elektroliti* – su elektroliti koji u vodenim otopinama potpuno disociraju na ione i dobro provode električnu struju (NaCl)



- *slabi elektroliti* – su elektroliti koji u vodenim otopinama samo djelomično disociraju na ione i slabo provode električnu struju (HgCl₂)



- ova podjela ovisi o otapalu – npr. vodena otopina nekog elektrolita može slabo provodi struju, a otopina istog elektrolita u nekom drugom otapalu može dobro provoditi električnu struju

neovisno o otapalu vrijedi:

- *pravi (jaki) elektroliti* – su spojevi koji sadrže stabilnu ionsku vezu
- *potencijalni (slabi) elektroliti* – su spojevi koji sadrže kovalentnu vezu s parcijalnim ionskim karakterom

Disocijacija kovalentnih spojeva (kiselina i baza)

- pod utjecajem otapala dolazi do heterolitičkog cijepanja kovalentne veze



- zajednički elektronski par veze prelazi njenim cijepanjem atomu veće elektronegativnosti, pa nastaju kation i anion
- ukoliko dođe do homolitičkog cijepanja nastaju kemijski radikali



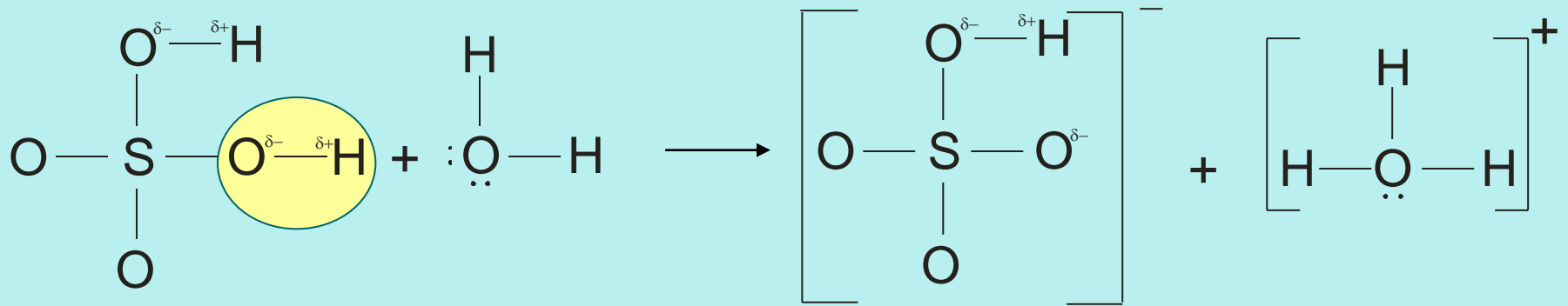
heterolitički se cijepa ona veza koja ima najveći polarni karakter



| | 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
| | | | | H 2.20 | | | | He |
| 2 | Li 0.98 | Be 1.57 | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 | Ne |
| 3 | Na 0.93 | Mg 1.31 | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 | Ar |
| 4 | K 0.82 | Ca 1.00 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 | Kr |
| 5 | Rb 0.82 | Sr 0.95 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 | Xe |
| 6 | Cs 0.79 | Ba 0.89 | Tl 2.04 | Pb 2.33 | Bi 2.02 | Po 2.0 | At | Rn |

- ako je elektronegativnost centralnog atoma (A) veća od 1.7 heterolitički se cijepa veza O-H
- ako je elektronegativnost centralnog atoma manja od 1.7 heterolitički se cijepa A – O veza

- heterolitičko cijepanje O-H veze omogućeno je vezivanjem protona na molekulu vode: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (hidronijev ion)



- spojevi koji disocijacijom u vodenim otopinama daju hidronijev ion nazivamo **kiselinama** (Arrhenius)



- ovisno o stupnju disocijacije dobije se više (jake kiseline) ili manje hidronijevih iona (slabe kiseline)
- **stupanj disocijacije**, a time i **jakost kiseline** ovisi o jakosti O-H veze, što je ona slabija kiselina je jača

- što ima više kisikovih atoma oko centralnog atoma to je O-H veza slabija

– zato jakost kiselina opada u nizu



- što je centralni atom veće elektronegativnosti to je O-H veza slabija

– zato jakost kiselina opada u nizu



- kod poliprotoskih kiselina zbog disocijacijom nastalog aniona daljnja disocijacija je otežana



u vodenoj otopini H_3PO_4 koncentracija H_2PO_4^- je zato znatno veća od koncentracija HPO_4^{2-} , a koncentracija PO_4^{3-} je zanemariva

- ukoliko je elektronegativnost centralnog atoma mala (ispod 1.7) cijepa se veza centralnog atoma i kisikovog atoma i disocijacijom nastaje OH^- ion



- spojevi koji svojom disocijacijom u vodenim otopinama daju hidroksidni ion (OH^-) nazivamo *bazama*
- alkalijski i zemnoalkalijski hidroksidi su baze jer u vodi disociraju na metalni ion i hidroksidni ion



- disocijacija metalnog hidroksida s više hidroksidnih iona odvija se postupno



- jake baze su hidroksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala

- *amfoterni elektroliti* mogu dati u vodenim otopinama i H_3O^+ i OH^- ione, to su $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2 \dots$
- kada je elektronegativnost centralnog atoma oko 1.7 može veza centralnog atoma s kisikom biti približno iste polarnosti kao i O-H veza, te uz određene uvjete može se cijepati O-H veza ili veza kisika s centralnim atomom
- $\text{H}_3\text{AlO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AlO}_3^-$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$

- voda je isto amfoternog karaktera
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- iz mjerenja električne provodnosti otopina kiselen a i baza zaključeno je da hidratizirani hidronijev ion, H_3O^+ , ima sastav $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, a hidroksidni ion, OH^- , $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$