

Teorijski opis otopina elektrolita

Promatrani sustavi i osnovne termodinamičke veličine

- Smjese

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_B}{\sum_K n_K}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p,n(J \neq I)}$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad a_B = x_B \gamma_B$$

- Otopine

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad a = \gamma_B^c c_B / c^\circ$$

$$\gamma_B^c \approx 1, c_B \approx 0$$

- Ionske otopine

Standardno stanje?

- Standardno stanje **komponente** u smjesi:

$$x = 1, \gamma = 1$$

- Standardno stanje **otapala** definirano identično kao i za komponentu u smjesi

- Standardno stanje **otopljene tvari**:

$$c = 1 \text{ mol dm}^{-3}, p = 100 \text{ kPa}, \gamma = 1$$

Hipotetsko stanje!

- Definicije aktiviteta proizlaze iz Raoultovog zakona u slučaju smjesa, odnosno Henryeva zakona u slučaju otopina

$$p_i = x_i \times p_i^*$$

$$p_i = x_i \times Kb$$

- Definicije standardnog stanja su proizvoljne što omogućava definiciju aktiviteta na temelju koncentracije odnosno molalnosti za otopljene tvari

Po čemu se ionske otopine (elektroliti) razlikuju u odnosu na ostale otopine?

- Sposobnost provođenja električne struje
 - Vodljivost (*conductance*) - G / S
 - Provodnost (*conductivity*) - $\kappa / S \text{ m}^{-1}$
 - Molarna provodnost - $\Lambda / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
 - Molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju - $\Lambda_0 / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
- **Značajnija odstupanja od idealnosti u odnosu na otopine neelektrolita**

$$\gamma_{\text{B}}^{\text{c}} \neq 1, c_{\text{B}} < 10^{-4}$$

Eksperimentalni rezultati u kojima je očito specifično ponašanje elektrolita u smislu odstupanja od idealnosti

- Osmotski tlak
- Sniženje ledišta i povećanje vrelišta (van't Hoff)
- Elektromotivnost galvanskih članaka
- Topljivost (teško topljivih) soli
- Vodljivost

- **Arrhenius** objasnio osnovna svojstva elektrolita na temelju disocijacije tvari na ione
- **Kohlrausch** postavlja empirijski zakon vodljivosti jakih elektrolita

$$\Lambda = \Lambda_0 - b c^{1/2}$$

$$\Lambda_0(\text{KCl}) = \lambda_0(\text{K}^+) + \lambda_0(\text{Cl}^-), \quad \Lambda_0(\text{MgCl}_2) = \lambda_0(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda_0(\text{Cl}^-)$$

- Prepoznato postojanje jakih i slabih elektrolita (kiselina, baza i soli)
- **Ostwald** objašnjava ponašanje slabih elektrolita s obzirom na provodnost uzimajući u obzir ovisnost stupnja disocijacije o koncentraciji - način određivanja konstante disocijacije

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\kappa}{K\Lambda_0^2}$$

Raniji pokušaji objašnjenja „devijacija” jakih elektrolita temelje se na pretpostavci djelomične asocijacije čime se relativno uspješno objašnjavaju odstupanja u koligativnim svojstvima

Nije moguće objasniti:

- Analognu ovisnost osmostskih koeficijenata za različite tipove elektrolita
- Utjecaj na topljivost slabo topljivih soli
- Neovisnost „optičkih” (ϵ , $\Delta\epsilon$) svojstava otopina jakih elektrolita o koncentraciji
- Neovisnost optičkih svojstava „obojenih” iona o vrsti protuiona

„... the decrease in molecular conductivity and molecular depression of the freezing point that accompanies the increase in concentration must be due to the action of the electric charges of the ions on each other.”

1909., N. Bjerrum

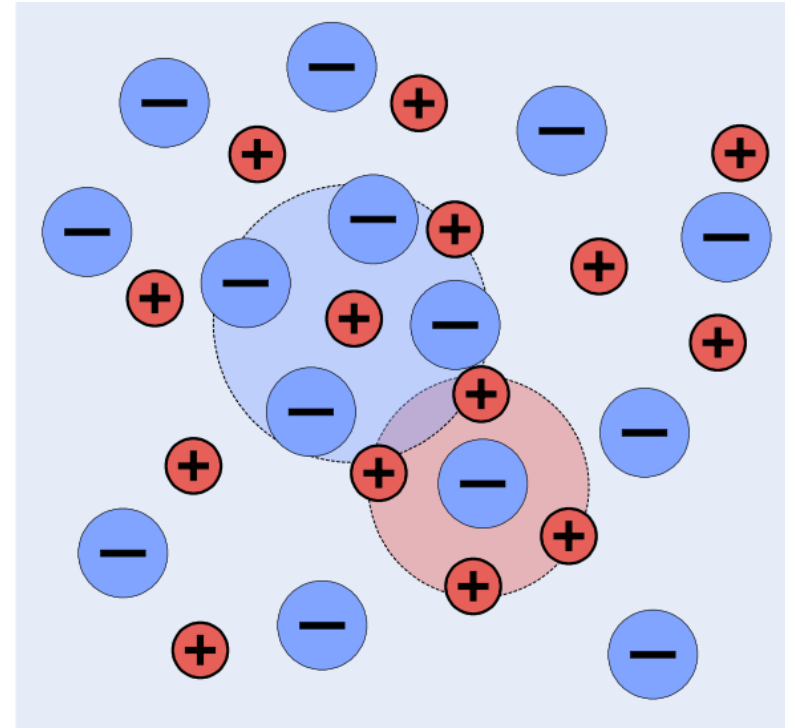
Kako obračunati navedene interakcije među ionima koje su uzrok eksperimentalnih opažanja?

- Distribucija iona u otopini definira električni potencijal, odnosno el. potencijalnu energiju otopine
- Gosh - pretpostavlja zadržavanje periodičnog ponavljanja iona u otopini (kvazikristalni model)
- Milner - model analogan onom Debyeja i Huckela uz „grafičko” rješenje potencijala

Model ionskog oblaka

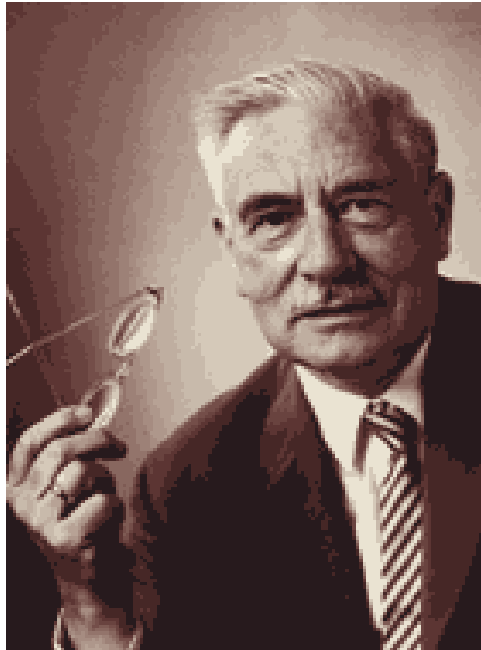
Pretpostavke:

- Potpuna disocijacija elektrolita
- Ioni su nepolarizabilne, nestlačive sfere naboja ze
- Otapalo = dielektrični kontinuum (posredno, otapalo odnosno primarna solv. sfera definira κ)
- Sferna simetrija raspodjele iona (potencijala)
- Elektrostriktivni efekt zanemariv



Model Debye-a i Hückela

- P. Debye, E. Hückel, Physikal. Zeit. **1923**, 24, 185.
- Prvi „uspješni” način obračunavanja interakcija među ionima u otopini jakog elektrolita
- Vrijedi isključivo za vrlo razrijeđene otopine
- Varijanta pojednostavljena Poisson-Boltzmanove jednadžbe



Peter Debye (1884-1966)



Erich Hückel (1896 – 1980)

Definicije potrebnih osnovnih veličina

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon r^2}$$

Coulombova sila

$$E = \frac{F}{q'} = \frac{q}{4\pi\epsilon r^2}$$

Električno polje

$$U_{el} = W_{el} = - \int F dr = - \int q' E dr$$

Električna potencijalna
energija

$$\varphi = \frac{U_{el}}{q}$$

Elektrostatski potencijal

- Promatramo proizvoljni pozitivno nabijeni ion koji pozicioniramo u ishodište koordinatnog sustava
- Zanima nas el. potencijal koji „osjeća” promatrani ion, a koji je posljedica preostalih iona odnosno njihove specifične distribucije

Poissonova jednažba

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{\rho}{\varepsilon}$$

Zapis Gaussovog zakona u diferencijalnom obliku u polarnim koordinatama uz pretpostavku sferične simetrije potencijala

$$\Phi = \oint E dA = \frac{q}{\varepsilon}$$

$$\oint E dA = \int_V \nabla E dV = \frac{q}{\varepsilon}$$

$$-\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\varepsilon}$$

$$-\nabla^2 = -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

Vrijedi uz gore navedene uvjete

Za slučaj el. potencijala točkastog naboja vrijedi:

$$\varphi = - \int E dr$$

Zaključujemo za općeniti slučaj:

$$\nabla \varphi = -E$$

Boltzmanova raspodjela

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{\beta} z_{\beta} e \cdot \exp\left(-\frac{W_{\alpha\beta}}{k_B T}\right)$$

$$C = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

$$\frac{dN}{dV}^{\pm} = C e^{-ze\varphi/kT}$$

$$\frac{dN}{dV}^{-} = C e^{ze\varphi/kT}$$

Ekstrapolacija na
 $T \rightarrow \infty$ (homogena
raspodjela!)

$$\rho = \frac{dq}{dV} = \frac{dN}{dV}^{\pm} - \frac{dN}{dV}^{-} = Cze \left(e^{-ze\varphi/kT} - e^{ze\varphi/kT} \right)$$

Uvrštavamo u Poissonovu jednažbu

Poisson-Boltzmanova jednađba

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{Cze}{\varepsilon} \left(e^{-ze\varphi/kT} - e^{ze\varphi/kT} \right)$$

- Nije specifičnost Debye-Huckelovog modela
- Inherentna jednađba svakom problemu raspodjele naboja definirane elektrostatskim potencijalom i termičkim gibanjem iona u otopini (Guy-Chapman, Stern)

Rubni uvjeti:

$$r \rightarrow \infty, \quad \varphi \rightarrow 0$$

$$r = a, \quad -\frac{d\varphi}{dr} = \frac{z_c e}{4\pi\varepsilon r^2}$$

Izračun koeficijenta aktiviteta na temelju elektrostatskog potencijala

$$\mu = \mu^{id} + \mu^{el}$$

$$\mu^{el} = \nu RT \ln(\gamma)$$

$$W_{el} = kT \ln(\gamma)$$

$$\ln(\gamma) = \int_0^1 \phi(\lambda z) z d\lambda$$

Konačna jednažba Debye-Huckelove teorije

$$-\ln \gamma = \frac{z^3 \alpha c^{1/2}}{1 + \frac{z \alpha c^{1/2} a}{0,5s}} \quad \alpha = (2\pi L \rho)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon k T} \right)^{3/2}$$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_I c_I z_I^2$$

$$-\lg \gamma_c = \frac{A_c z^2 \sqrt{\frac{I_c}{c^\circ}}}{1 + \kappa a}$$

Srednji koeficijent aktiviteta - geometrijska sredina individualnih (ionskih) koeficijenata aktiviteta
- Eksperimentalno mjerljiva veličina (za razliku od ionskih koeficijenata aktiviteta)

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\prod_i \gamma_i^{\nu_i}}$$

Primjer otopine K_2SO_4

$$\bar{\gamma}_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma^2(\text{K}^+) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-})}$$

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{e^2 \sum_I N_I z_I^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2F^2 I_c}}$$

$$A = \frac{e^2 \sqrt{\left(\frac{2Le^2}{\varepsilon kT}\right)}}{8\pi \varepsilon kT \ln 10}$$

- Na temelju usporedbe eksperimentalno izmjerenih srednjih koeficijenata aktiviteta procjenjujemo valjanost teorija

- Poboljšanja teorijskog opisa otopina elektrolita uključuju:
 - a) Egzaktnije rješavanje Poisson-Boltzmanove jednačbe (Muller, Gronwall)
 - b) Alternativne pristupe koji ne uključuju Poisson-Boltzmanovu jednačbu (Mayer)
 - c) Uključivanje specifičnih interakcija između iona (nastajanje ionskih parova, Bjerrum)

- Proširenje Debye-Huckelovog graničnog zakona empirijskom procjenom parametra a (*distance of closest approach*)

Gronwallova metoda - uključivanje viših članova dobivenih ekspanzijom eksponencijalnog izraza P-B jednačbe

Određivanje koeficijenata rekurzivnom metodom

$$z\Delta\varphi = X_3 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^3 + X_5 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^5 + X_7 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^7$$

$\Delta\varphi$ Razlika elektrostatskog potencijala koji je posljedica ionske atmosfere u odnosu na D-H model

X_3, X_5 i X_7 - Funkcije κa
- X_3 i X_5 tabulirani za različite vrijednosti κa

$$-\ln \frac{\gamma}{\gamma_{DH}} = -\frac{1}{4} X_3 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^3 - \frac{1}{6} X_5 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^5 - \frac{1}{8} X_7 \left(\frac{z^2s}{a}\right)^7$$

Vrijednosti prva dva člana Gronwallove jednačbe za 1:1 elektrolit pri $a = 4 \text{ \AA}$.

| κa | $-X_3 (s/a)^3$ | $-X_5 (s/a)^5$ |
|------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,0097 | -0,0001 |
| 0,9 | 0,0105 | -0,0001 |
| 0,7 | 0,0117 | -0,0001 |
| 0,05 | 0,0013 | 0,0001 |

- Egzaktno numeričko rješavanje P-B jednadžbe prema Mulleru

$$x \rightarrow \infty, \quad \phi \rightarrow 0$$

$$x = \kappa a, \quad -\frac{d\phi}{dx} = \frac{z_c \kappa S}{x^2}$$

$$\phi = \frac{A}{x} \exp(-x)$$

- Definiira se traženi κa
- Traži se funkcija A za koju se gore navedeni uvjet dobiva pri $x = \kappa a$
- Dobivaju se potencijali nešto većeg iznosa od D-H no izražena je razlika tek kod 2:2 elektrolita, dok je za slučaj 1:1 elektrolita relativno mala razlika

- a) Mayerova virijalna ekspanzija osmotskog tlaka
 - Meyer razvio teorijski model realnog plina temeljen na statističkoj termodinamici
 - Aplikacija principa na opis osmotskog tlaka otopina elektrolita
 - Pretpostavljeno nastajanje klastera iona (do 3 iona)
 - Ekstrapolacija dobivenih jednadžbi na nultu ionsku jakost daje izraz potpuno analogan D-H zakonu

- d) numeričke simulacije
 - Deterministički pristup (molekulska dinamika)
 - Stohastički pristup (Monte Carlo metoda)

Eksperimentalno određivanje koeficijenta aktiviteta

Poznajemo li osmotski koeficijent možemo odrediti koeficijent aktiviteta prema:

$$b(1 - \vartheta) = - \int_0^b b \, d(\ln y)$$

Određivanje osmotskog koeficijenta:

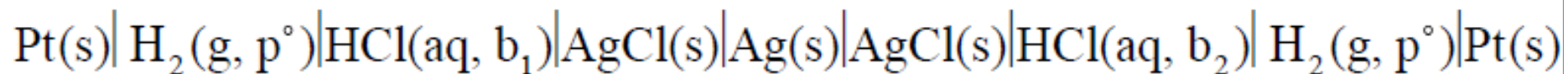
Sniženje ledišta

$$\vartheta_v b = \frac{\Delta_f H}{R M_r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

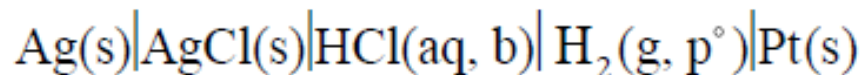
Izopietsička metoda

$$\ln \frac{p^*}{p} = \vartheta_v M_r b$$

Elektrokemijsko određivanje koeficijenta aktiviteta

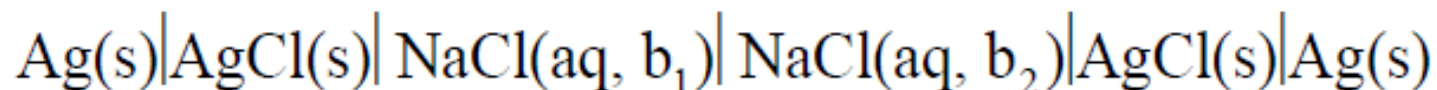


$$E = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_2 b_2}{\gamma_1 b_1} \right)$$



$$E = E^\circ + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma b)$$

Elektrokemijsko određivanje koeficijenta aktiviteta

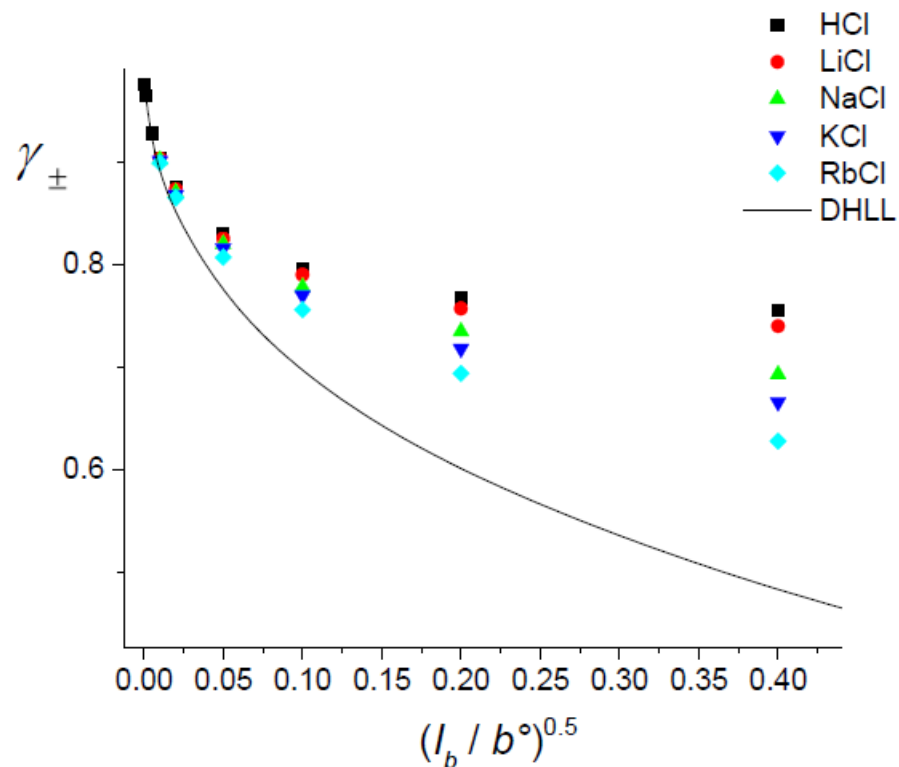


$$E = \frac{2RT}{F} t(\text{Na}^+) \ln \left(\frac{\gamma_1 b_1}{\gamma_2 b_2} \right)$$

1:1 elektroliti

DHLL (Debye Huckel Limiting Law)

$$-\lg \gamma_b = A_c z^2 \sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}$$



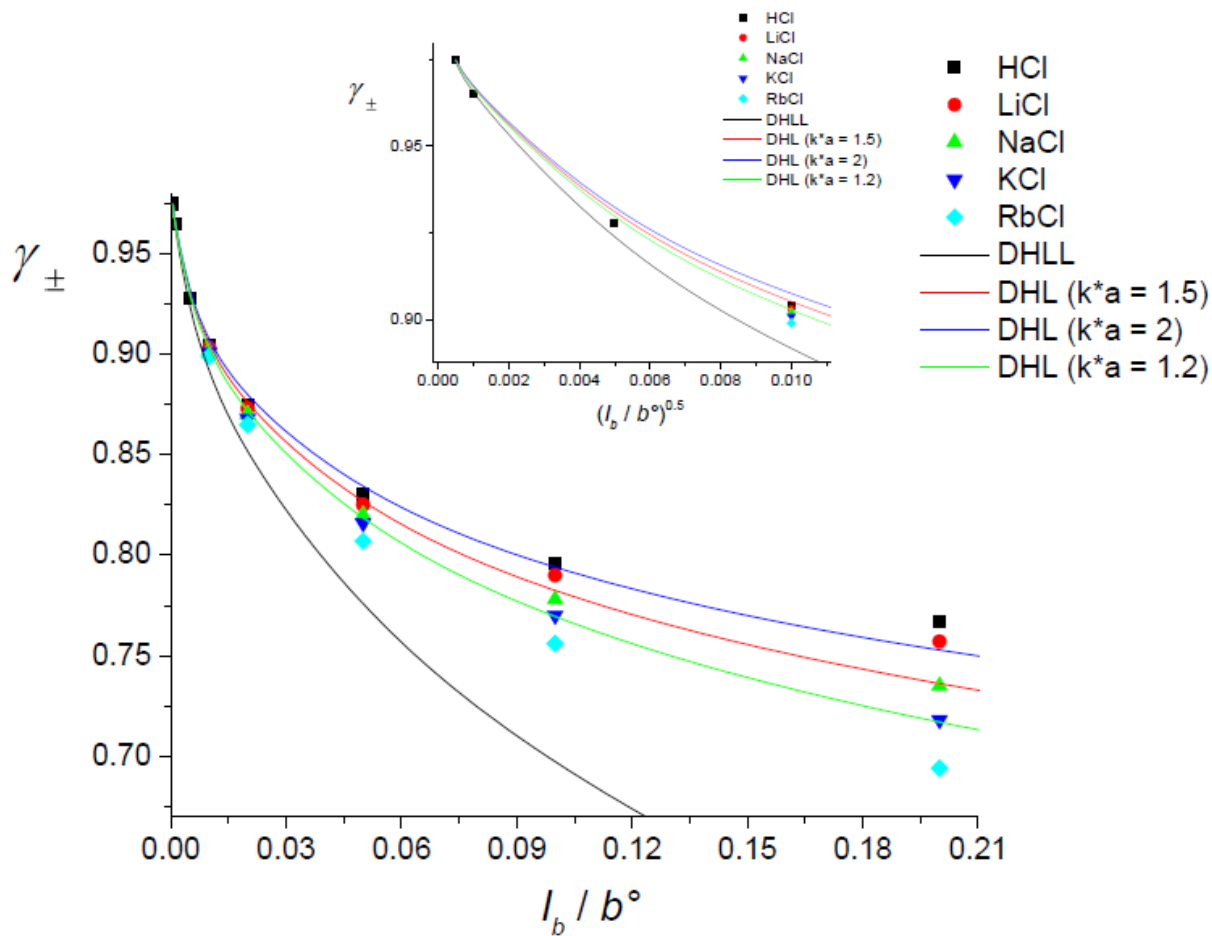
Zadovoljavajuće slaganje tek pri $I_b < 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$

1:1 elektroliti

DHL (Debye Huckel Law)

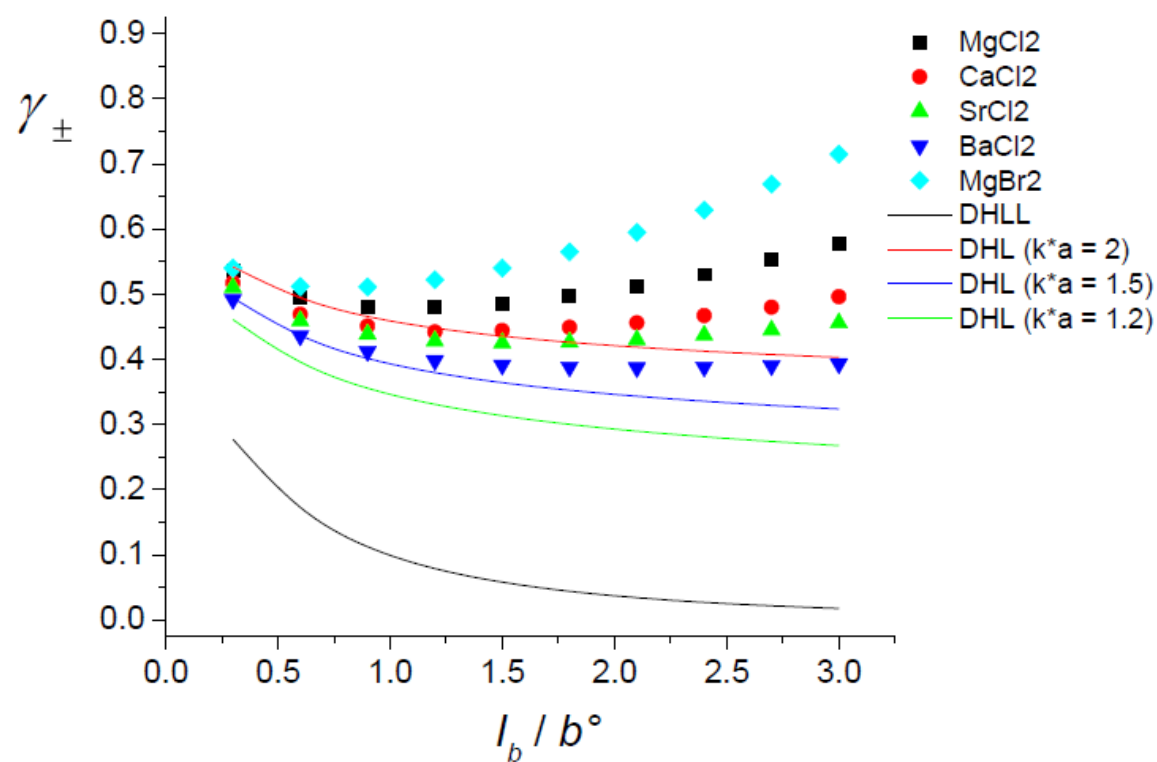
Empirijska procjena umnoška κa

$$-\lg \gamma_b = \frac{A_b z^2 \sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}}{1 + \kappa a \sqrt{\frac{I_b}{b^\circ}}}$$



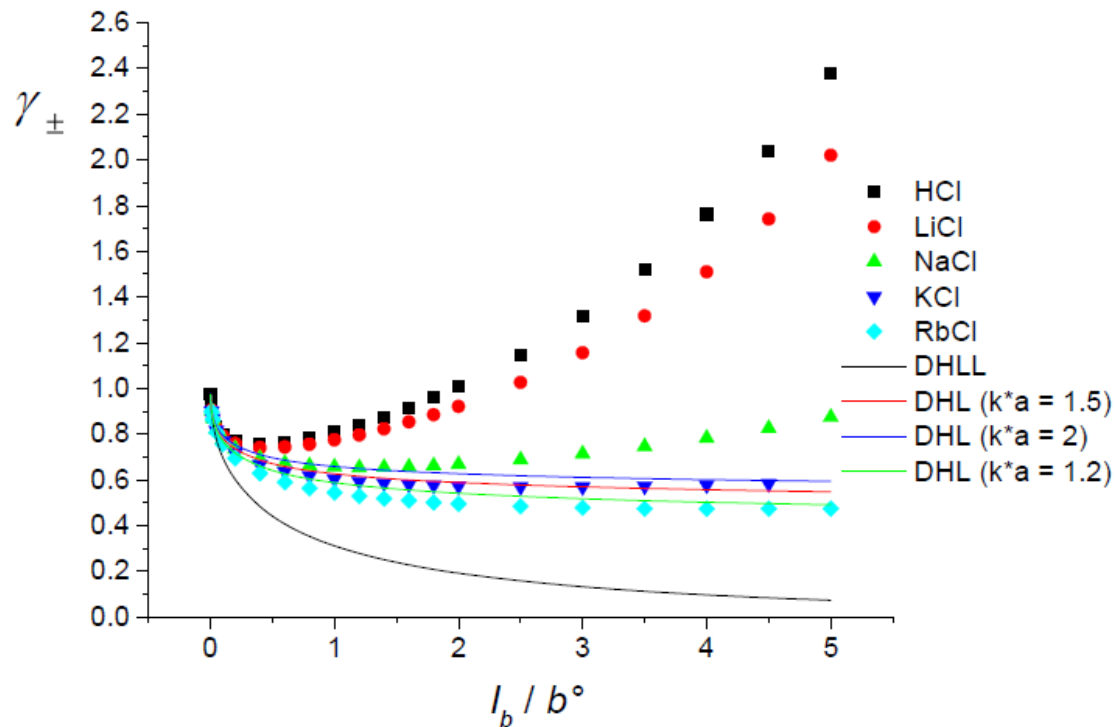
1:2 elektroliti

Primijećujemo sličnu ovisnost koeficijenta aktiviteta o ionskoj jakosti uz značajno veću pogrešku DHLL



1:1 elektroliti - više koncentracije

- Primjećuje se porast koeficijenta aktiviteta pri visokim koncentracijama
- Debye-Huckelov model ni njegova empirijska proširenja ne predviđaju takvo ponašanje elektrolitnih otopina



Uzroci odstupanja

- Pojednostavljenje (linearizacija) P-B jednačbe
- Dodatno pojednostavljenje rješenja P-B jednačbe ($\kappa a \ll 1$)
- Jednostavnost modela
 - Ovisnost električne permitivnosti medija o prisutnosti elektrolita
 - Ovisnost solvatacije o koncentraciji elektrolita
 - Utjecaj na strukturiranost otapala
 - Specifične interakcije među ionima
 - „lokalizirana hidroliza“
- Inkonzistentnost P-B jednačbe

Poboljšanja teorijskog opisa otopina elektrolita uključuju:

- a) Egzaktnije rješavanje Poisson-Boltzmanove jednačbe (Muller, Gronwall)
- b) Alternativne pristupe koji ne uključuju Poisson-Boltzmanovu jednačbu (Mayer)
- c) Uključivanje specifičnih interakcija između iona tj. nastajanje ionskih parova (Bjerrum, Fuoss)

Bjerrumova teorija ionske asocijacije

- Model analogan onom korištenom u Debye-Huckelovom
- Razmatramo mogućnost nastajanja ionskog para
- Vjerojatnost nalaženja suprotno nabijenog iona unutar plašta promjera r debljine dr ?

$$\rho = 4\pi r^2 \frac{N}{V} e^{-U/kT} = 4\pi r^2 \frac{N}{V} e^{z_+ z_- e / 4\pi \epsilon r kT}$$

Uvodimo varijable

$$\lambda = \frac{z_+ z_- e}{4\pi\epsilon kT} \quad C = \frac{N}{V}$$

Pojednostavljenje jednađbe

$$\rho = 4\pi r^2 C e^{\lambda/r}$$

Funkcija gustoće vjerojatnosti ima minimum

Vrijednost r za koji ρ poprima minimum?

$$r = \frac{\lambda}{2}$$

Udio ionskih parova?

Bjerrum ionskim parom smatra sve slučajeve kad su ioni bliže od $\lambda/2$

Udio takvih parova odgovara vjerojatnosti nalaženja od najmanje moguće udaljenosti a do $\lambda/2$

U slučaju $a > \lambda/2$ ionski parovi ne nastaju bez obzira na koncentraciju

$$P = \theta = \int_a^{\lambda/2} \rho dr = \int_a^{\lambda/2} 4\pi r^2 C e^{\lambda/r} dr$$

Integral se rješavao zamjenom varijabli:

$$y = \frac{\lambda}{r} \qquad b = \frac{\lambda}{a}$$

$$\theta = 4\pi C \int_{\frac{\lambda}{a}}^2 -\lambda^3 y^{-4} e^y dy$$

$$\theta = 4\pi C \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon k T} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

$$K = \frac{[MA]}{[M^+][A^-]} = \frac{\theta}{c(1 - \theta)^2}$$

$$K = \frac{\theta}{c} = \frac{4\pi C}{c} \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon k T} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

$$K = \frac{4\pi L}{1000} \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi \epsilon k T} \right)^3 \int_2^b y^{-4} e^y dy$$

$$c(iona) = (1 - \theta)c$$

$$-lg\gamma_i = \frac{A_c z^2 \sqrt{\sum c(iona) z^2}}{1 + \kappa a}$$

$$\gamma = (1 - \theta) \gamma_i$$

Kritike Bjerrumovog modela

- Proizvoljan odabir definicije ionskih parova
- Divergencija gustoće vjerojatnosti (nije moguće normirati navedenu funkciju)

Fuossova revizija

- Redefinicija ionskog para
- Kation konačnog radijusa a i anion kao točkasti naboj
- Vjerojatnost nastajanja ionskog para proporcionalna je nalaženju aniona „unutar” kationa
- Konvergencija gustoće vjerojatnosti

Fuossova revizija

$$U(r < a) = \left(\frac{-e^2}{a\varepsilon(1 + \kappa a)} \right)$$

$$K = \frac{4\pi a^3 L}{3} e^{\lambda/a}$$