

Granica stvaranja trostrukih iona u otopinama amonijevog bromida i 90% butan-2-ola

Horvat, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:167:637447>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

GRANICA STVARANJA TROSTRUKIH IONA U OTOPINAMA
AMONIJEVOG BROMIDA I 90 % BUTAN-2-OLA
ZAVRŠNI RAD

IVANA HORVAT

Matični broj: 1291

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO / ZAŠTITA OKOLIŠA

**GRANICA STVARANJA TROSTRUKIH IONA U OTOPINAMA
AMONIJEVOG BROMIDA I 90 % BUTAN-2-OLA**

ZAVRŠNI RAD

IVANA HORVAT

Matični broj: 1291

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING /ENVIRONMENTAL PROTECTION

**DETERMINATION OF THE LIMITING CONCENTRATION OF
TRIPLE ION FORMATION IN SOLUTIONS OF AMMONIUM
BROMIDE AND 90 % BUTAN-2-OL**
BACHELOR THESIS

IVANA HORVAT

Parent number: 1291

Split, September 2022

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo / Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je 25. 3. 2022. na 25. sjednici Fakultetskog vijeća

Mentor: prof. dr. sc. Vesna Sokol

GRANICA STVARANJA TROSTRUKIH IONA U OTOPINAMA AMONIJEVOG BROMIDA I 90 % BUTAN-2-OLA

Ivana Horvat, 1291

Sažetak:

Konduktometrijskom metodom određena je granica nastajanja trostrukih iona u otopinama amonijevog bromida i 90 %-tnog butan-2-ola pri temperaturi od 25°C. Za obradu podataka korišten je kemijski model provodnosti utemeljen na jednadžbi za provodnost Fuoss-Hsia. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izračunate su granična molarna provodnost i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju te granična molarna provodnost trostrukih iona i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Ključne riječi: ionski parovi, trostruki ioni, molarna provodnost

Rad sadrži: 38 stranice, 32 slika, 28 tablica, 20 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Boris Marko kukovec - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ante Prkić- član
3. Prof. dr. sc. Vesna Sokol - mentor

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering / Environmental protection

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved on March 25, 2022 at Faculty Council session no. 25

Mentor: Professor Vesna Sokol

DETERMINATION OF THE LIMITING CONCENTRATION OF TRIPLE IONS FORMATION IN SOLUTIONS OF AMMONIUM BROMIDE AND 90 % BUTAN-2-OL

Ivana Horvat, 1291

Abstract:

The limiting concentration of triple ions formation in solutions of ammonium bromide and 90% butan-2-ol at a temperature of 25° C was determined by the conductometric method. A chemical conductivity model based on the Fuoss-Hsia conductivity equation was used to process the data. From the concentration dependence of the electrolyte conductivity of dilute solutions, the limiting molar conductivity and thermodynamic equilibrium constant for ionic association and the limiting molar conductivity of triple ions and the thermodynamic equilibrium constant for the reaction of triple ion formation were calculated.

Keywords: ionic pairs, triple ions, molar conductivity

Thesis contains: 38 pages, 32 figures, 28 tables, 20 references

Original language: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Assist. Prof. Boris-Marko Kukovec - | chair person |
| 2. Assoc. Prof. Ante Prkić - | member |
| 3. Prof. Vesna Sokol - | supervisor |

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in the Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Rudera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Sokol, u razdoblju od svibnja do rujna 2022. godine.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Sokol na izvrsnom vođenju kroz ovaj završni rad.

Veliku zahvalnost, također, dugujem svojoj obitelji i prijateljima zbog kojih je ovaj put bio lakši, ljepši i pun podrške.

Ivana Horvat

ZADATAK

1. Odrediti granicu nastajanja trostrukih iona u otopinama amonijevog bromida i 90 % -tnog butan-2-ola pri temperaturi od 25°C primjenom kemijskog modela provodnosti utemeljenog na jednadžbi za provodnost Fuoss-Hsia.
2. Izračunati graničnu molarnu provodnost za reakciju ionske asocijacije i reakciju nastajanja trostrukih iona.
3. Izračunati termodinamičku konstantu ravnoteže za reakciju ionske asocijacije i reakciju nastajanja trostrukih iona.

SAŽETAK

Konduktometrijskom metodom određena je granica nastajanja trostrukih iona u otopinama amonijevog bromida i 90 %-tnog butan-2-ola pri temperaturi od 25°C. Za obradu podataka korišten je kemijski model provodnosti utemeljen na jednadžbi za provodnost Fuoss-Hsia. Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina izračunate su granična molarna provodnost i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju te granična molarna provodnost trostrukih iona i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Ključne riječi: ionski parovi, trostruki ioni, molarna provodnost

SUMMARY

The limiting concentration of triple ions formation in solutions of ammonium bromide and 90% butan-2-ol at a temperature of 25° C was determined by the conductometric method. A chemical conductivity model based on the Fuoss-Hsia conductivity equation was used to process the data. From the concentration dependence of the electrolyte conductivity of dilute solutions, the limiting molar conductivity and thermodynamic equilibrium constant for ionic association and the limiting molar conductivity of triple ions and the thermodynamic equilibrium constant for the reaction of triple ion formation were calculated.

Keywords: ionic pairs, triple ions, molar conductivity

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 2 |
| 1.1.ELEKTRIČNA PROVODNOST..... | 2 |
| 1.2. MOLARNA PROVODNOST | 5 |
| 1.2.1. TEORIJSKE JEDNADŽBE ZA MOLARNU PROVODNOST..... | 7 |
| 1.3. IONSKA ASOCIJACIJA..... | 10 |
| 1.3.1. ASOCIJACIJSKI RAZMAK..... | 11 |
| 1.3.2. TERMODINAMIČKE VELIČINE ZA REAKCIJE ASOCIJACIJE..... | 13 |
| 1.3.3. TROSTRUKI IONI..... | 13 |
| 1.4. SVOJSTVA OTAPALA..... | 14 |
| 1.4.1. GUSTOĆA..... | 14 |
| 1.4.2.VISKOZNOST..... | 15 |
| 1.4.3. PERMITIVNOST..... | 17 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 18 |
| 2.1. MOLARNA PROVODNOST ELEKTROLITA..... | 18 |
| 2.2. KEMIJSKI MODEL PROVODNOSTI..... | 19 |
| 2.3. MODEL PROVODNOSTI TROSTRUKIH IONA | 20 |
| 3.REZULTATI I RASPRAVA | 21 |
| 3.1. GRANIČNI OTPOR (R_0) OTOPINA AMONIJEVOG BROMIDA U 90 %-TNOM BUTAN-2-OLU NA 25 °C..... | 21 |
| 3.2. GRANIČNA KONCENTRACIJA NASTAJANJA TROSTRUKIH IONA..... | 33 |
| 3.3. GRANIČNA MOLARNA PROVODNOST I TERMODINAMIČKA KONSTANTA RAVNOTEŽE ZA REAKCIJU IONSKE ASOCIJACIJE | 35 |
| 3.4. GRANIČNA MOLARNA PROVODNOST TROSTRUKIH IONA I TERMODINAMIČKA KONSTANTA RAVNOTEŽE ZA REAKCIJU NASTAJANJA TROSTRUKIH IONA..... | 36 |
| 4. ZAKLJUČAK | 37 |
| 5. LITERATURA | 38 |

UVOD

Svojstva medija znatno utječu na mehanizam odvijanja kemijskih reakcija. Pravilnim izborom medija neke se reakcije mogu ciljano voditi prema točno određenim produktima. Kao reakcijski medij posebno su zanimljiva miješana otapala (najčešće su to smjese vode i nekog organskog spoja), jer se na njihova svojstva može utjecati promjenom udjela sastojaka. Uvid u svojstva takvog otapala dobije se posredno preko njegova utjecaja na elektrokinetičko i termodinamičko ponašanje otopljenog elektrolita.

Iz koncentracijske ovisnosti elektrolitne vodljivosti razrijeđenih otopina mogu se izvesti granična molarna provodnost (Λ_0) i termodinamička konstanta ravnoteže za ionsku asocijaciju (K_A). Na promjene u interakciji ion-otapalo, a sukladno tome i u bazičnosti i strukturi samog otapala, mogu ukazati veličine ΔH° i ΔS° . Interakcije ion-ion opisuju termodinamička konstanta ravnoteže K_A , odnosno veličina ΔG° , a na njih uglavnom utječe relativna permitivnost otapala. Konduktometrijski podaci obrađuju se kemijskim modelima provodnosti utemeljenim na različitim jednadžbama za provodnost. Kemijskim modelom provodnosti može se procijeniti granična koncentracija nastajanja trostrukih iona u elektrolitnim otopinama.

U ovom su radu korišten je model provodnosti utemeljen na dobro poznatoj jednadžbi Fuoss-Hsia.

1. OPĆI DIO

1.1. ELEKTRIČNA PROVDNOST

Najvažniji vodiči za fizikalnu kemiju su vodiči električnog tipa tj. elektroliti. Postoje dvije glavne grupe elektrolita; prvu grupu čine otopljene tvari (npr. otopljene soli), a drugu otapala (npr. vodene otopine kiselina, baza i soli).¹

Jakost električne struje I koja teče kroz neki vodič proporcionalna je električnom naponu U na krajevima vodiča:

$$I = \frac{U}{R} \quad (1)$$

pri čemu je R otpor vodiča. Kada je struja izražena u kulonima po sekundi (amperima), a napon u voltima, otpor R dan je u ohmima (Ω). Jednadžba (1) prikazuje Ohmov zakon.²

Za električni otpor vrijedi relacija

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

gdje je R otpor u ohmima (Ω), l duljina vodiča u cm, A površina presjeka vodiča u cm^2 , a ρ specifični otpor u $\Omega \text{ cm}$ odnosno otpornosti tvari.

Elektronski vodiči koji predstavljaju metale, njihove taline i neke krute soli, a kod kojih struju vode slobodni elektroni pod utjecajem primijenjenog potencijala, karakterizirani su otpornošću. Otpornost (ρ) ovisi o temperaturi; naime raste s porastom temperature.³

U tablici 1. navedene su vrijednosti električne provodnosti za neke elektronske i ionske vodiče, kao i za neke izolatore.

Tablica 1. Električna provodnost κ (S cm⁻¹) raznih tvari na 18 °C.²

| Tvar | κ | Tvar | κ | Tvar | κ |
|--------------------|----------|--|-------------------------|-----------|---------------------|
| Elektronski vodiči | | Ionski vodiči | | Izolatori | |
| Srebro | 615000 | NaCl (tek.) na 750 °C | 3,40 | Sumpor | 2×10^{-16} |
| Aluminij | 360000 | α -AgI (čvrst) na 150 °C | 1,33 | Kvarc | 5×10^{-17} |
| Platina | 86200 | AgNO ₃ (tek.) na 209 °C | 0,65 | Parafin | 10^{-18} |
| Živa | 10460 | H ₂ SO ₄ (aq) 0,05 M | 0,74 | | |
| Retortni ugljen | 200 | KCl (aq) 0,1M | $1,1157 \times 10^{-2}$ | | |
| | | Etanol (25° C) | $1,35 \times 10^{-9}$ | | |
| | | Voda | $4,3 \times 10^{-8}$ | | |

Usporedba brojčanih vrijednosti navedenih u tablici 1. jasno pokazuje da je električna provodnost elektronskih vodiča za nekoliko redova veličine veća nego električna provodnost elektrolita. S druge strane, čak i slabi elektroliti, kao čista voda, za nekoliko su redova veličine bolji vodiči nego pravi izolatori.²

Električna provodnost važna je karakteristika svakog elektrolita. Ona ne ovisi o geometrijskom obliku vodiča. Da bi se to istaknulo, za elektrolitne otopine Ohmov zakon (1) se često piše u obliku:

$$\frac{I}{A} = \kappa \frac{U}{l} \quad (3)$$

Veličina I / A je gustoća struje, koja se označava s j , a razlomak U / l gradijent napona, odnosno jakost električnog polja. Jednadžba (3) pokazuje da će kroz neki elektrokemijski sustav teći veća gustoća električne struje što je veća provodnost elektrolita i što je jakost električnog polja veća. Ohmov zakon za elektrolitne otopine izražava se u sljedećem obliku:

$$\kappa = \text{gustoća struje} / \text{jakost električnog polja.}$$

Međutim, električna provodnost ovisi i o drugim čimbenicima: prirodi otapala, prirodi i koncentraciji otopljenih tvari i temperaturi.²

Za elektrolitičke vodiče, međutim, umjesto otpora koristi se *vodljivost*, koja je recipročna vrijednost otpora, naime

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} \quad (4)$$

ili

$$L = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (5)$$

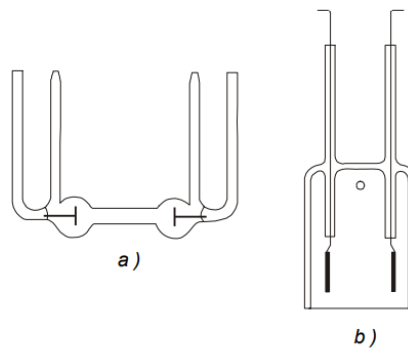
gdje je L vodljivost u Ω^{-1} , $\kappa = 1/\rho$ specifična vodljivost odnosno električna provodnost u $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Za jedinicu vodljivosti Ω^{-1} upotrebljava se također jedinica siemens (S), odnosno $1 \Omega^{-1} = 1 \text{ S cm}^{-1}$.³

Električna provodnost se dobije iz izmjerenog otpora elektrolita prema relaciji

$$\kappa = \frac{K}{R} \quad (6)$$

gdje je $K=1/A$ konstanta ćelije u cm^{-1} .³

Električna vodljivost elektrolitnih otopina mjeri se u konduktometrijskim ćelijama



Slika 1. Tipovi konduktometrijskih ćelija²

Električna vodljivost otopina u ćeliji ovisi o koncentraciji i električnoj pokretljivosti iona, presjeku stupca otopine između elektroda kroz koji se odvija tok električne struje i razmaku između elektroda ćelije.²

Na kretanje iona u električnom polju utječu slijedeći efekti:

- 1) Stokesov efekt: potječe od sile trenja koja koči ion u kretanju u električnom polju. Ta kočuća sila bit će proporcionalna viskoznosti medija i polumjeru sfere koja se kreće (solvatacija i hidratacija).
- 2) Efekt asimetrije: kretanjem ionska atmosfera postaje asimetrična. Najveća gustoća ionske atmosfere zaostaje iza iona i tako djeluje sa silom suprotnom od one koja pokreće ion.
- 3) Elektroforetski efekt: kationi se pokreću u suprotnom smjeru od aniona, a kako između njih postoje sile privlačenja, to oni uzajamno otežavaju jedni drugima kretanje - elektroforetski efekt je to manji što je veće razrjeđenje.²

1.2. MOLARNA PROVODNOST

Električna provodnost otopine elektrolita mijenja se s promjenom koncentracije. Fizikalna veličina koja povezuje električnu provodnost i koncentraciju i time omogućuje usporedbu raznih elektrolita naziva se molarna provodnost Λ , a definirana je relacijom:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (7)$$

gdje je c množinska koncentracija elektrolita. SI jedinica za molarnu provodnost je $S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Molarna provodnost fizikalna je veličina s pomoću koje se iskazuje sposobnost vođenja struje različitih elektrolita. Može se neizravno odrediti mjerenjem električne vodljivosti elektrolitne otopine u konduktometrijskoj ćeliji, uz poznavanje konstante ćelije i koncentracije elektrolita.²

Molarna provodnost varira s koncentracijom (slika 2.) i to iz dva razloga:

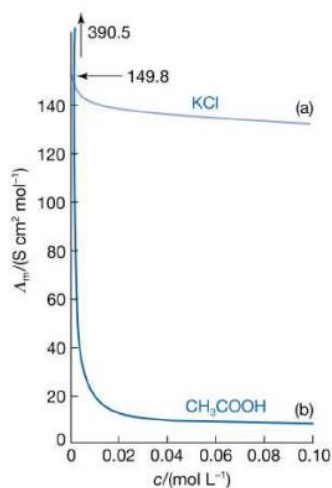
- 1) u otopini slabe kiseline udvostručenje nominalne koncentracije neće udvostručivati broj iona,
- 2) također, zbog jakih međuionskih djelovanja provodnost neke otopine nije razmjerna broju prisutnih iona.⁴

U tablici 2 prikazane su vrijednosti molarne provodnosti različitih elektrolita u vodenoj otopini na 25°C.

Tablica 2. Molarne provodnosti Λ / (S cm² mol⁻¹) nekih elektrolita u vodenoj otopini na 25 °C.

| c/ mol L ⁻¹ | HCl | NaI | NaOH | ½ NiSO ₄ | ⅓ LaCl ₃ | ¼ K ₄ Fe(CN) ₆ |
|------------------------|--------|--------|------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 0,001 | 421,36 | 124,25 | 245 | 113,1 | 137,0 | 167,24 |
| 0,005 | 515,80 | 121,25 | 240 | 93,2 | 127,5 | 146,09 |
| 000 | 412,00 | 119,24 | 237 | 82,7 | 121,8 | 134,83 |
| 0,02 | 407,24 | 116,70 | 233 | 72,3 | 115,3 | 122,82 |
| 0,05 | 399,09 | 112,79 | 227 | 59,2 | 106,2 | 107,70 |
| 0,10 | 391,32 | 108,78 | 221 | 50,8 | 99,1 | 97,87 |

Iz tablice se vidi da se molarna provodnost u svim slučajevima povećava sa smanjenjem koncentracije.²



Slika 2. Ovisnost molarne provodnosti elektrolita o koncentraciji⁴

Molarna provodnost se povećava sa smanjenjem koncentracije, odnosno s povećanjem razrjeđenja, tako da u beskonačno razrijeđenoj otopini ($c \rightarrow 0$) poprima maksimalnu vrijednost, koja se označava kao Λ° i naziva granična molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju.²

Mjerenje koncentracijske ovisnosti molarne provodnosti pokazuju da postoje dva tipa elektrolita: jaki i slabi elektroliti.

Jake elektrolite odlikuje lagano smanjenje molarne provodnosti s koncentracijom. Pri koncentracijama blizu nule molarna provodnost slabih elektrolita je u rangu jakih, ali porastom koncentracije oštro pada na niske vrijednosti.

Ovakva klasifikacija ne ovisi samo o prirodi otopljene tvari već i o otapalu. Npr. LiCl je jak elektrolit u vodi, ali slab u propanonu.⁴

1.2.1. TEORIJSKE JEDNADŽBE ZA MOLARNU PROVODNOST

Prve jednadžbe kojima se matematički opisivala ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji bile su empirijske. Krajem 19. stoljeća Kohlrausch je empirijski izveo jednadžbu koja vrijedi za razrijeđene otopine jakih elektrolita:

$$\Lambda = \Lambda_0 - bc^{1/2} \quad (8)$$

gdje je b empirijska konstanta, a Λ_0 molarna provodnost kod beskonačnog razrijeđenja ili granična molarna provodnost.

Jednadžba prikazuje linearnu ovisnost molarne provodnosti o drugom korijenu koncentracije. Iz jednadžbe se grafički može dobiti molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju (Λ_0) ekstrapoliranjem pravca do nulte koncentracije.⁵

Kraus i Bray⁶ su pad vrijednosti molarne provodnosti s porastom koncentracije objašnjavali isključivo smanjenjem stupnja disocijacije (α). Stupanj disocijacije izrazili su kao Λ/Λ_0 , uveli ga u izraz za koncentracijsku konstantu disocijacije (K_c) i dobili jednadžbu pravca koja pokazuje ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + c \cdot \Lambda / (K_c \Lambda_0^2) \quad (9)$$

Iz odsječka pravca $\frac{1}{\Lambda} - c\Lambda$ može se odrediti molarna provodnost pri beskonačnom razrijeđenju, a iz nagiba pravca koncentracijska konstanta disocijacije.

Ova jednadžba se može primijeniti samo za vrlo razrijeđene otopine.

Debye i Hückel⁷ su 1923. godine teorijom o međuionskom djelovanju objasnili promjene molarne provodnosti s porastom koncentracije. Prema njihovoj teoriji se zbog elektrostatskih sila oko svakog iona formira ionska atmosfera suprotnog naboja od naboja centralnog iona. Sva termodinamička i kinetička svojstva takvih otopina određena su međudjelovanjem centralnog iona i njegove atmosfere.

Treba istaknuti dva efekta koja smanjuju ionsku provodnost:

1. Elektroforetski efekt predstavlja utjecaj ionske atmosfere na gibanje centralnog iona zbog vanjskog električnog polja. Pod utjecajem električnog polja dolazi do toga da se centralni ion pomiče i sa sobom povlači svoju ionsku atmosferu. Između ionske atmosfere i otapala odvija se neprestana izmjena molekula. Ioni putuju kroz molekule otapala koje se kreću u suprotnom smjeru, smanjuje se pokretljivost iona i povećava sila trenja.

2. Efekt relaksacije opisuje brzinu obnavljanja ionske atmosfere oko iona u gibanju. Pod utjecajem električnog polja centralni ion putuje u suprotnom smjeru od ionske atmosfere. Prije formiranja nove ionske atmosfere stara se izobličuje i zaostaje iza centralnog iona, a taj proces usporava njegovo gibanje. Ioni iz razgrađene ionske atmosfere formiraju novu ionsku atmosferu oko nekog drugog centralnog iona nakon što je došlo do raspada ionske atmosfere.

Onsager⁸ je u Debye i Hückelovu teoriju uveo i kaotično gibanje iona. Dobio je jednadžbu za simetrično potpuno disocirane elektrolite:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (10)$$

$$S = B_1\Lambda_0 + B_2 \quad (11)$$

gdje je S granični nagib. Članovi B_1 (relaksacijski) i B_2 (elektroforetski) su konstante ovisne o temperaturi, naboju iona i otapalu.

Relacija (10) je teorijski dokaz relacije (8). Jednadžba (10) vrijedi samo za jako razrijeđene otopine zbog toga što su ioni zamišljeni kao točkasti naboji i zbog matematičkih aproksimacija.⁸

U razvoju jednadžbi uveden je tzv. „primitivni model“. Ion je u „primitivnom modelu“ zamišljen kao kruta nabijena sfera koja se ne može polarizirati, a otapalo ima svojstva elektrostatskog i hidrodinamičkog kontinuuma.⁵

Na temelju „primitivnog modela“ razvijen je čitav niz novih jednažbi. Fouss-Hsia⁹ je najpoznatija jednažba koju je Fernández–Prini¹⁰, uz aproksimaciju, dao u jednostavnijem obliku:

$$\Lambda = \Lambda_0 + Sc^{1/2} + Ec \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2} \quad (12)$$

Parametri E, J₁ i J₂ ovise o relativnoj permitivnosti, odnosno dielektričnoj konstanti otapala (D), viskoznosti otapala (η), temperaturi (T), graničnoj molarnoj provodnosti (Λ₀) i nabojnom broju iona. Parametri J₁ i J₂ ovise još i o prosječnom promjeru iona a (a = a₊ + a₋).

U ovom modelu je zamišljeno da se svojstva kontinuuma kao i djelovanje Coulombovih sila protežu sve do površine krute sfere iona. Model zanemaruje promijenjenu strukturu otapala i drugačiju prirodu u neposrednoj blizini iona (utjecaj sila kratkoga dometa). Proširenjem modela dobiven je tzv. „novi model“ iona. Prema „novom modelu“ oko svakog iona zamišljena je ljuska solvativirajućih molekula, tzv. kosfera. Medij izvan kosfera ima svojstva kontinuuma. Svi ioni suprotnog naboja čije se kosfere dodiruju ili preklapaju, smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja. Pri računanju relaksacijskog polja i elektroforetske protustruje na površini kosfere postavljaju se granični uvjeti te se na taj način u obradi zaobilaze sile kratkoga dometa.

Lee i Wheaton¹¹ su prema „novom modelu“ razvili jednažbu provodnosti za proizvoljan broj ionskih vrsta bilo koje valencije u otopini. Redukcijom se dobije sljedeći oblik:

$$\Lambda = \Lambda_0 [1 + C_1 \epsilon \kappa + C_2 (\epsilon \kappa)^2 + C_3 (\epsilon \kappa)^3] - \left[\frac{B_2 c^{1/2}}{1 + t} \right] [1 + C_4 \epsilon \kappa + C_5 (\epsilon \kappa)^2 + t/12] \quad (13)$$

gdje je ε promjer tzv. „Bjerrumove sfere“, a κ je Debyeov parametar (recipročna vrijednost promjera ionske atmosfere). Koeficijenti C₁–C₅ složene su funkcije od t = κR (gdje je R asocijacijski razmak).

1.3. IONSKA ASOCIJACIJA

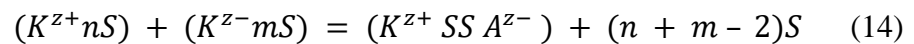
Ionska asocijacija (stvaranje ionskih parova) dovodi do razlike između vodljivosti dobivenih iz teorije i eksperimentalnih vrijednosti vodljivosti, točnije jednadžbi za potpuno disocirane elektrolite.

Stvaranje ionskih parova raste s povećanjem koncentracije elektrolita, smanjenjem dielektrične konstante otapala i porastom naboja iona.

Ionski parovi nastali od simetričnih elektrolita su neutralne čestice i ne doprinose vodljivosti otopine.

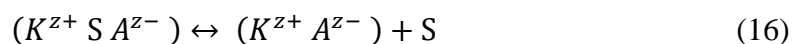
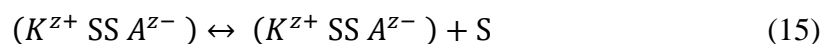
Molarna provodnost opada s porastom koncentracije. Međutim, daljnjim porastom koncentracije ona počinje rasti zbog stvaranja trostrukih iona.⁵

Otapanjem elektrolita $K^{z+}A^{z-}$ u odgovarajućem otapalu S u prvom stupnju nastaju solvatirani kationi ($K^{z+} nS$) i anioni ($A^{z-} mS$) nakon čega može doći do stvaranja solvatiranih ionskih parova prema izrazu:



gdje n i m predstavljaju broj molekula otapala.⁵

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



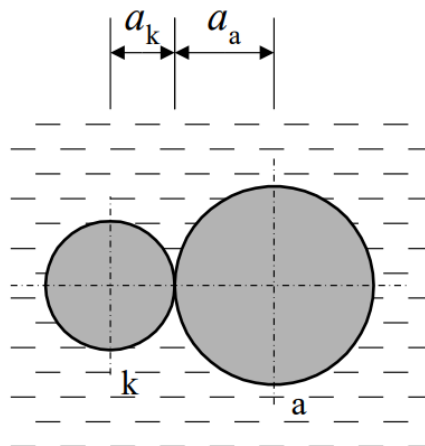
Na svojstva elektrolitnih otopina najveći utjecaj imaju Coulombove privlačne sile velikog dometa koje djeluju između dvaju iona suprotnog naboja. Osim sila velikog dometa, među molekulama otapala, te molekulama otapala i iona djeluju i sile kratkog dometa.

U pravilu, svi elektroliti stvaraju ionske parove u otapalima s električnom permitivnošću manjom od 40. U otapalima s niskom električnom permitivnošću manja je sposobnost odvajanja suprotno nabijenih iona i time se povećava mogućnost stvaranja ionskih parova. Stvaranje ionskih parova ovisi još i o koncentraciji elektrolita, te naboju iona. Povećanjem koncentracije elektrolita smanjuje se udaljenost među ionima i raste mogućnost stvaranja ionskih parova, a porastom naboja iona rastu međuionske privlačne sile i mogućnost asocijacije iona.⁵

1.3.1. 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.

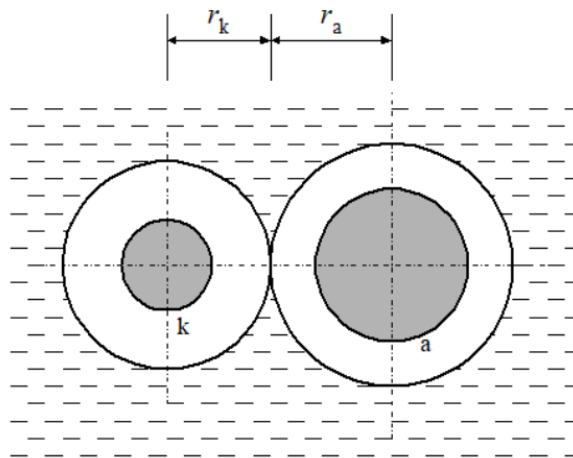
Prema „primitivnom modelu“ udaljenost središta kationa i aniona kod najvećeg približenja predstavlja sumu kristalografskih radijusa tih iona (slika 3). Ioni suprotnog naboja čije se krute sfere dodiruju smatraju se asociranima.⁵



Slika 3. Najveće približenje dvaju iona prema „primitivnom modelu“

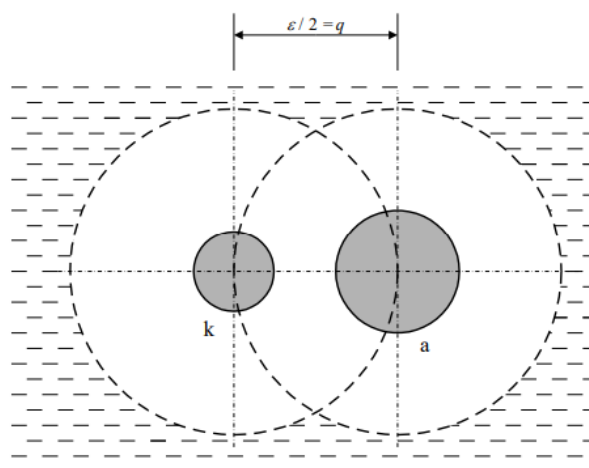
Prema „novom modelu“ svi ioni suprotnog naboja čije kosfere se dodiruju ili preklapaju (slika 4.) smatraju se sparenima i ne sudjeluju u prijenosu naboja.

Za razliku od „primitivnog modela“ ovdje je koncept ionske asocijacije uveden u izvorne jednačbe za provodnost.⁵



Slika 4. Najveći razmak dvaju iona u ionskom paru prema „novom modelu“

Bjerrum¹² 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 5.



Slika 5. Bjerrumov kritični razmak q

1.3.2. TERMODINAMIČKE VELIČINE ZA REAKCIJU ASOCIJACIJE

Standardne termodinamičke veličine za reakciju asocijacije iona računaju se pomoću vrijednosti za termodinamičku konstantu ravnoteže dobivenih pri različitim temperaturama.¹³ Standardni prirast entalpije određuje se iz nagiba pravca u dijagramu $\ln K_A - 1/T$ prema jednadžbi:

$$\ln K_A = -\Delta H^0 / (RT) + C \quad (17)$$

Prirast molarne Gibbsove energije računa se prema izrazu:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_A \quad (18)$$

Prirast entropije računa se iz izraza:

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0 \quad (19)$$

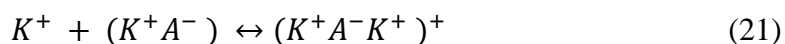
1.3.3. TROSTRUKI IONI

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:

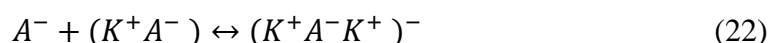
ionski par:



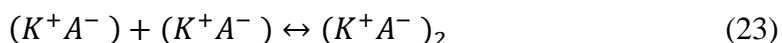
pozitivni trostruki ion:



negativni trostruki ion:



četverostruki ioni:



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:

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_+ a_-}, \quad K_T^+ = \frac{a_{T^+}}{a_{IP} a_+}, \quad K_T^- = \frac{a_{T^-}}{a_{IP} a_-} \quad (24)$$

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. U nevodenim otapalima niske permitivnosti ionske parove, trostruke ione i veće agregate stvaraju samo simetrični elektroliti tipa 1:1. Elektroliti tipa 2:2 i više, slabo su topljivi u nevodenim otapalima. Nastajanje ionskih parova i većih agregata može se proučavati ispitivanjem njihovih termodinamičkih, transportnih i spektroskopskih svojstava. Najpreciznija metoda za određivanje konstante reakcije asocijacije je mjerenje vodljivosti pri niskim koncentracijama.¹⁴

1.4. SVOJSTVA OTAPALA

1.4.1. GUSTOĆA

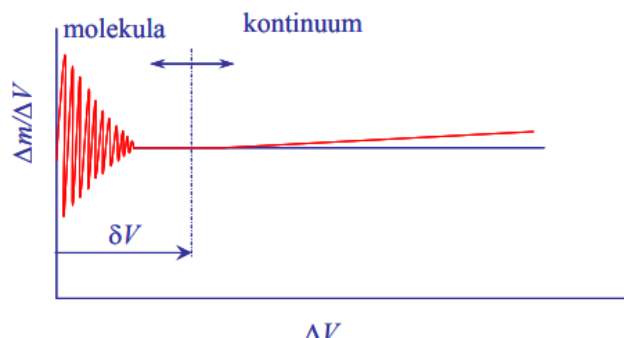
Gustoća (znak ρ)¹⁵, fizikalna veličina koja opisuje svojstvo nekog tijela ili tvari definirano kao količnik mase m i volumena V , dakle:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (25)$$

Mjerna jedinica gustoće je kilogram po kubnome metru (kg/m^3).

Gustoća je svojstvo koje imaju sve tvari i ovisi o njihovoj prirodi (uglavnom, vrsti kemijskih elemenata koje sadrže i načinu njihovog međusobnog rasporeda), pa se pomoću njih tvari mogu razlikovati i prepoznati. Gustoća ovisi i o temperaturi na kojoj su tijela. Poznato je da se predmeti lagano šire kada se zagrijavaju i skupljaju kada se hlade. To uzrokuje promjene u njihovom obujmu (prostoru koji zauzimaju), a time i u njihovoj gustoći.¹⁶

Tijekom strujanja (posebice plinova) gustoća se može mijenjati od točke do točke.¹⁷



Slika 6. Gustoća u točki¹⁷

U praksi se koristi i relativna gustoća koja predstavlja omjer između gustoće nekog fluida i gustoće standardnog fluida:

$$d = \frac{\rho}{\rho_o} \quad (26)$$

U tablici 3. prikazane su gustoće referentnih (standardnih) fluida.

Tablica 3. Gustoće referentnih (standardnih) fluida¹⁷

| Fluid | $\rho_o, \text{ kg m}^{-3}$ |
|----------------------|-----------------------------|
| Za plinove (zrak) | |
| (0°C, 101325 Pa) | 1,292 |
| (20°C, 101325 Pa) | 1,204 |
| Za kapljevine – voda | |
| (4°C, 101325 Pa) | 999,972 |

1.4.2. VISKOZNOST

Viskoznost je trenje nastalo pri strujanju fluida (tekućine ili plina) zbog različite brzine gibanja njegovih slojeva. Uzrok su viskoznosti međumolekulske kohezijske sile u fluidu i adhezijske sile između fluida i krutoga tijela kroz koje se strujanje odvija. Slojevi fluida uz stijenke posude usporavaju brže slojeve. Sila F na jedinicu površine između dvaju slojeva fluida razmjerna je gradijentu relativne brzine v , to jest brzini kojom se relativna brzina gibanja mijenja od sloja do sloja dy :

$$F = -\eta \frac{dv}{dy} \quad (27)$$

Predznak – pokazuje da sila djeluje suprotno smjeru brzine gibanja. Koeficijent viskoznosti η naziva se dinamička viskoznost, a mjeri se u paskalsekundama (Pas).¹⁸

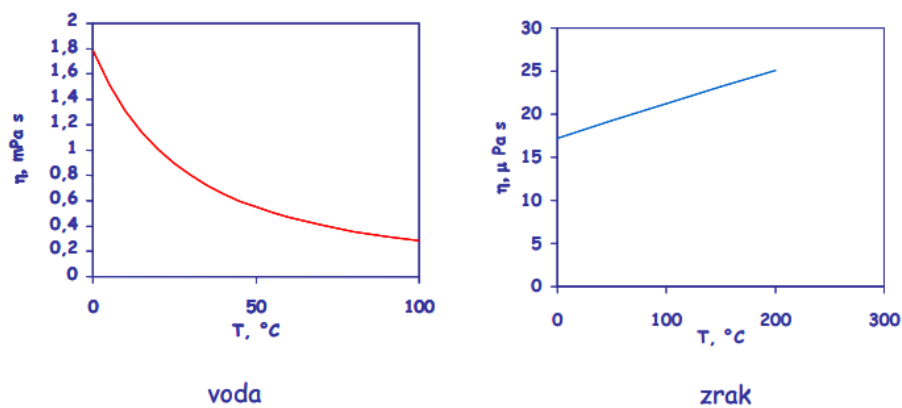
Dinamička viskoznost je svojstvo fluida koje ukazuje kojom silom se fluid opire relativnom pokretanju (smicanju) susjednih slojeva fluida. Posljedica je sila koje djeluju između molekula fluida, ovisi o prirodi fluida te o njegovoj temperaturi.¹⁹

$$\mu = \frac{F}{A \frac{\Delta v}{\Delta y}} \quad (28)$$

Odnos dinamičke viskoznosti i gustoće fluida se naziva kinematička viskoznost:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (29)$$

Na viskoznost utječu temperatura, sastav (koncentracija) i tlak. S povišenjem temperature bitno se smanjuje viskoznost kapljevina, dok kod plinova ona raste (slika 8).¹⁷



Slika 7. Utjecaj temperature na viskoznost¹⁷

1.4.3. PERMITIVNOST

Permitivnost, dielektrična permitivnost ili dielektričnost (oznaka ϵ) je fizikalna veličina koja opisuje utjecaj dielektrika na međudjelovanje električnih naboja. Ako su električni naboji točkasti i udaljenost među njima stalna, električna sila među njima obrnuto je razmjerna dielektričnoj permitivnosti (Coulombov zakon). Može se definirati i kao konstanta razmjernosti:

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (30)$$

gdje je: D - vektor električne indukcije, a E - vektor jakosti električnoga polja. Mjerna je jedinica dielektrične permitivnosti farad po metru (F/m).

Permitivnost se može prikazati i kao:

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (31)$$

gdje su: ϵ_r - relativna dielektrična permitivnost materijala dielektrika,

$\epsilon_0 = 8,8541878176 \times 10^{-12}$ F/m - dielektrična konstanta vakuuma.

Coulombov zakon je jedan od osnovnih zakona elektrostatičke koje je 1785. utvrdio Charles-Augustin de Coulomb: „električna sila F između dvaju električki nabijenih točkastih tijela (odbojna ili privlačna, ovisno o tome jesu li tijela jednakih ili suprotnih električnih naboja) razmjerna je količinama električnoga naboja q a obrnuto razmjerna kvadratu udaljenosti r između tijela“ :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (32)$$

gdje je: ϵ_0 - dielektrična permitivnost vakuuma.

Sila je najjača u vakuumu, a slabija u svim drugim sredstvima:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} = \frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (33)$$

gdje je: ϵ_r - relativna dielektrična permitivnost nekog sredstva ili tvari, ϵ - permitivnost tvari.

Dielektrik ili izolator je tvar ili medij koji ne vodi električnu struju, to jest vakuum i tvar koja sadrži zanemariv broj slobodnih elektrona i iona koji se mogu gibati pod utjecajem vanjskog električnog polja, odnosno svaka tvar kojoj je električna otpornost veća od 108 Ωm .²⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MOLARNA PROVODNOST ELEKTROLITA

Molarna provodnost amonijevog bromida određuje se prema izrazu:

$$\Lambda = (10^3/c)(K/R_o - \kappa_s), \quad (34)$$

gdje su:

Λ – molarna provodnost amonijevog bromida,

c – koncentracija radnih otopina amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu,

K – konstanta konduktometrijske ćelije,

R_o - granični otpor ćelije ispunjene elektrolitom,

κ_s - električna provodnost otapala 90 %-tnog butan-2-ola.

Vrijednosti otpora radnih otopina i koncentracije amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25°C korištenih u jednadžbi (34) rezultat su ranije provedenih konduktometrijskih mjerenja u Zavodu za fizikalnu kemiju i prikazane su u tablicama 4 - 27. Otpori su mjereni pri frekvencijama (f) od 0,5, 0,8, 1,0 i 2,0 kHz. Ovisnost izmjenjenog otpora o $1/f$ trebala bi biti pravac te se granični otpor ćelije R_o određuje ekstrapolacijom pravca na beskonačno veliku frekvenciju. Grafovi koji prikazuju ovisnost otpora R o $1/f$ prikazani su na slikama 8 – 31. Električna provodnost čistog otapala 90 %-tnog butano-2-ola korištenog za pripremu radnih otopina amonijevog bromida iznosila je $\kappa_s = 2,3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ i ta je vrijednost potrebna za korekciju u izrazu (34).

Za mjerenje otpora radnih otopina korišten je uređaj Wayne-Kerr, tip 6430 A, za precizno mjerenje impedancije i njenih komponenata. Točnost mjerenja je 0,02 %, napon se može mijenjati u rasponu od 0 do 2 V, a frekvencija od 20 Hz do 500 kHz. Ćelije su termostahirane u kupelji Thermo Haake DC 10 – V 15/B koja održava temperaturu unutar $\pm 0,01 \text{ K}$.

2.2. KEMIJSKI MODEL PROVODNOSTI

Ionskom asocijacijom smanjuje se broj slobodnih iona elektrolita. Povezivanjem jednažbi za provodnost sa stupnjem disocijacije α i termodinamičkom konstantom asocijacije K_A dobije se izraz za kemijski model provodnosti λ :

$$\lambda = \Lambda_{ca}/(1 + K_A c \alpha y_{\pm}^2), \quad (35)$$

gdje asocijacijski razmak R predstavlja udaljenost između centara dvaju suprotno nabijenih iona pri najvećem približavanju u slobodnom stanju ili pri najvećoj razdvojenosti u ionskom paru, a κ je Debyeov parametar:

$$q = e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT \quad (36)$$

$$\kappa^2 = 16\pi N_a q \alpha c. \quad (37)$$

Kao vrijednost Λ_{ca} u gornjem izrazu uvodi se jednažba za provodnost jakih elektrolita Fuoss-Hsia (izraz 12) koja se tako postavljena odnosi na frakciju $c\alpha$ slobodnih iona slabog elektrolita:

$$\Lambda_{ca} = \Lambda_0 - S(c\alpha)^{1/2} + E c \alpha \ln(c\alpha) + J_1(c\alpha) - J_2(c\alpha)^{3/2}. \quad (38)$$

Rješenja kemijskog modela su granična molarna provodnost Λ_0 i termodinamička konstanta ravnoteže K_A za reakciju asocijacije.

2.3. MODEL PROVODNOSTI TROSTRUKIH IONA

Model provodnosti trostrukih iona dan je izrazom:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{ci}}{\Lambda_0} (\alpha \Lambda_0 + \alpha_T \Lambda_0^T). \quad (39)$$

Kao vrijednost Λ_{ci} u izrazu uvodi se jednačba za provodnost jakih elektrolita Fuoss-Hsia. S α i α_T označava se dio ionskih parova, odnosno trostrukih iona nastao od 1 mola elektrolita. Rješenja modela su granična molarna provodnost trostrukih iona Λ_0^T i termodinamička konstanta ravnoteže K_T za reakciju nastajanja trostrukih iona.

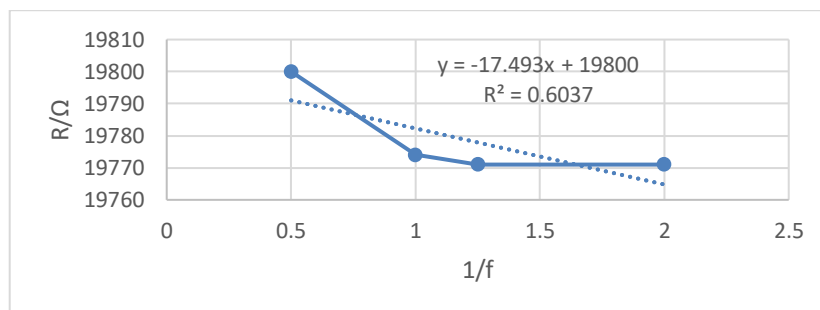
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. GRANIČNI OTPOR (R_0) OTOPINA AMONIJEVOG BROMIDA U 90 %-TNOM BUTAN-2-OLU NA 25 °C

U tablicama 4.–27. prikazane su vrijednosti koncentracije (c), otpora radnih otopina (R) pri frekvencijama (f) od 0,5, 0,8, 1,0 i 2,0 kHz te granični otpor ćelije (R_0) za amonijev bromid u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C. Na slikama 8.–31. prikazane su ovisnosti otpora radnih otopina (R) o recipročnoj vrijednosti frekvencije ($1/f$) za otopine amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.

Tablica 4. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

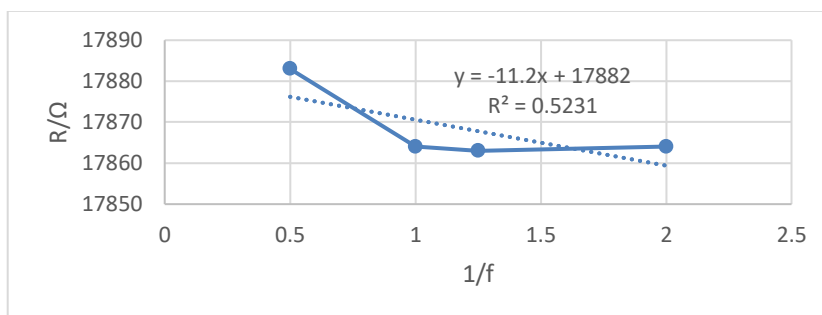
| $c/ \text{mol dm}^{-3}$ | f/ kHz | $1/f$ | R/ Ω | R_0/ Ω |
|-------------------------|-----------------|-------|-------------|---------------|
| $7,844 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 2 | 19771 | 19800 |
| | 0,8 | 1,25 | 19771 | |
| | 1 | 1 | 19774 | |
| | 2 | 0,5 | 19800 | |



Slika 8. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju $7,844 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Tablica 5. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

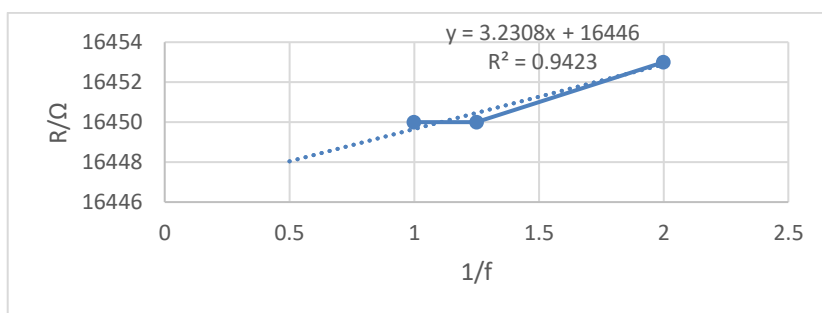
| $c/ \text{mol dm}^{-3}$ | f/ kHz | $1/f$ | R/ Ω | R_0/ Ω |
|-------------------------|-----------------|-------|-------------|---------------|
| $8,906 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 2 | 17864 | 17882 |
| | 0,8 | 1,25 | 17863 | |
| | 1 | 1 | 17864 | |
| | 2 | 0,5 | 17883 | |



Slika 9. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju $8,906 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Tablica 6. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

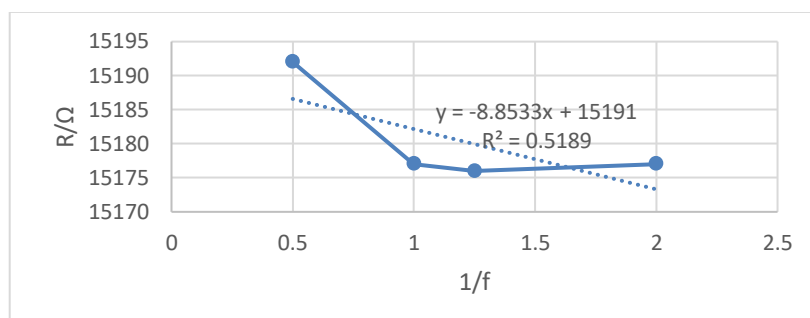
| $c/ \text{mol dm}^{-3}$ | f/ kHz | $1/f$ | R/ Ω | R_0/ Ω |
|-------------------------|-----------------|-------|-------------|---------------|
| $9,9476 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | 2 | 16453 | 16446 |
| | 0,8 | 1,25 | 16450 | |
| | 1 | 1 | 16450 | |
| | 2 | 0,5 | 16460 | |



Slika 10. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju $9,9476 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Tablica 7. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R₀)

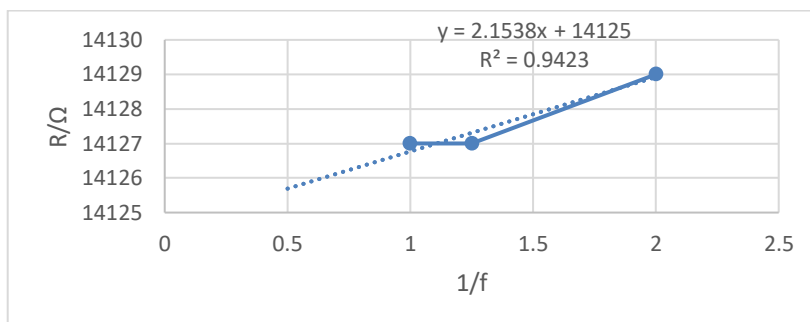
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|-------|-------------------|
| 11,002*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 15177 | 15191 |
| | 0,8 | 1,25 | 15176 | |
| | 1 | 1 | 15177 | |
| | 2 | 0,5 | 15192 | |



Slika 11. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 11,002*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 8. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R₀)

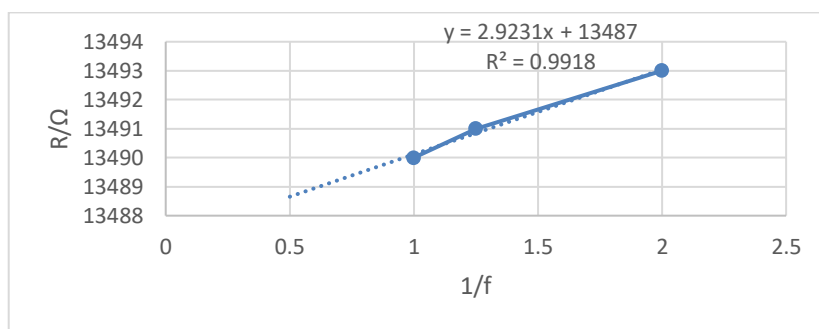
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|-------|-------------------|
| 12,046*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 14129 | 14125 |
| | 0,8 | 1,25 | 14127 | |
| | 1 | 1 | 14127 | |
| | 2 | 0,5 | 14134 | |



Slika 12. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 12,046*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 9. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

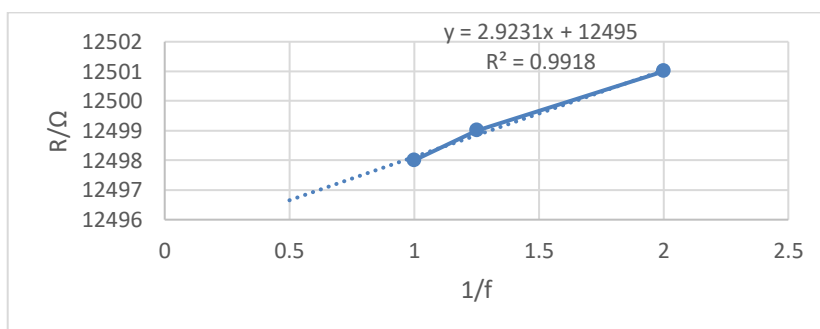
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 12,949*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 13493 | 13487 |
| | 0,8 | 1,25 | 13491 | |
| | 1 | 1 | 13490 | |
| | 2 | 0,5 | 13496 | |



Slika 13. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 12,949*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 10. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

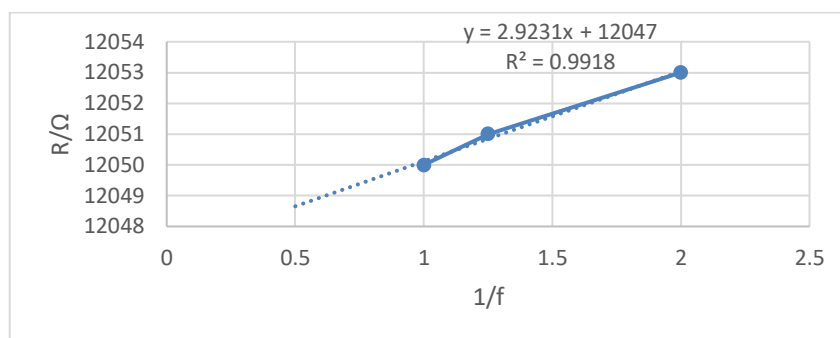
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 14,154*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 12501 | 12495 |
| | 0,8 | 1,25 | 12499 | |
| | 1 | 1 | 12498 | |
| | 2 | 0,5 | 12501 | |



Slika 14. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 14,154*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 11. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R₀)

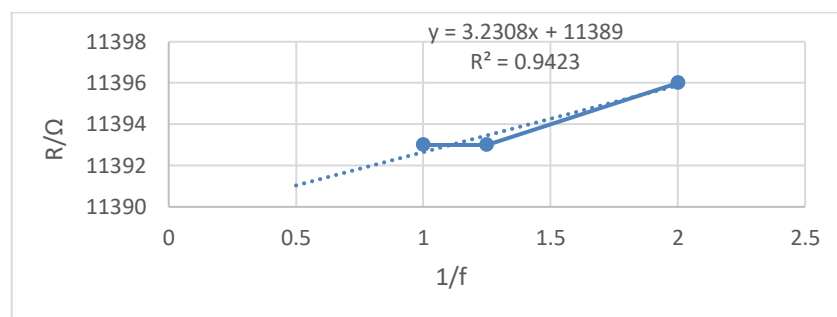
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|-------|-------------------|
| 14,921*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 12053 | 12047 |
| | 0,8 | 1,25 | 12051 | |
| | 1 | 1 | 12050 | |
| | 2 | 0,5 | 12054 | |



Slika 15. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 14,921*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 12. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R₀)

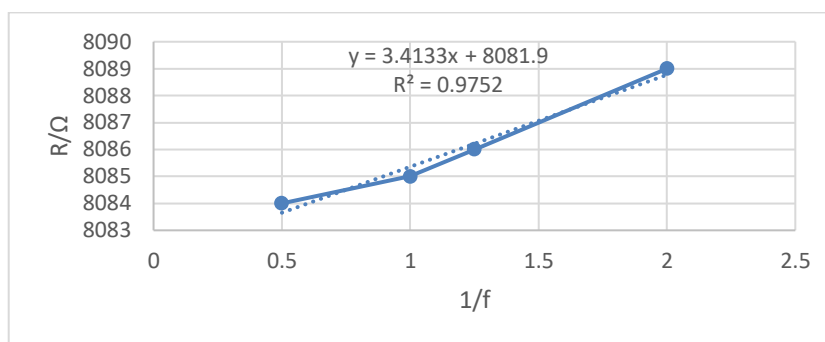
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|-------|-------------------|
| 16,190*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 11396 | 11389 |
| | 0,8 | 1,25 | 11393 | |
| | 1 | 1 | 11393 | |
| | 2 | 0,5 | 11396 | |



Slika 16. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 16,190*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 13. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

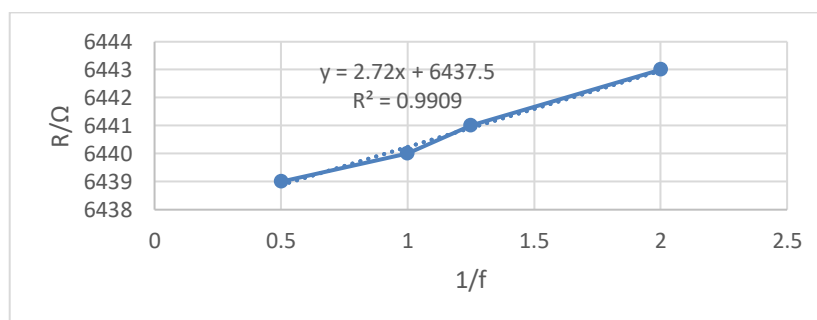
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 25,916*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 8089 | 8081,9 |
| | 0,8 | 1,25 | 8086 | |
| | 1 | 1 | 8085 | |
| | 2 | 0,5 | 8084 | |



Slika 17. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 25,916*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 14. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

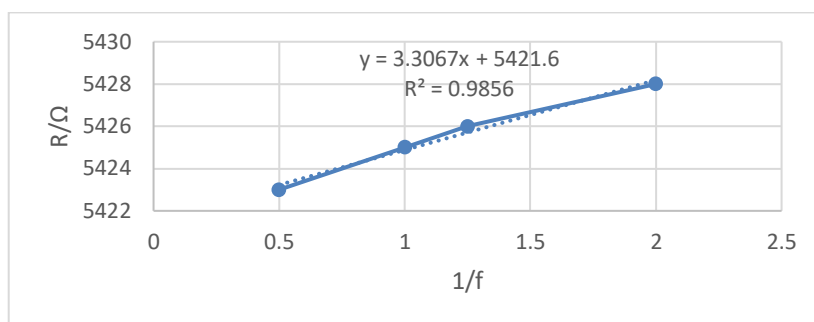
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 35,663*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 6443 | 6437,5 |
| | 0,8 | 1,25 | 6441 | |
| | 1 | 1 | 6440 | |
| | 2 | 0,5 | 6439 | |



Slika 18. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 35,663*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 15. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

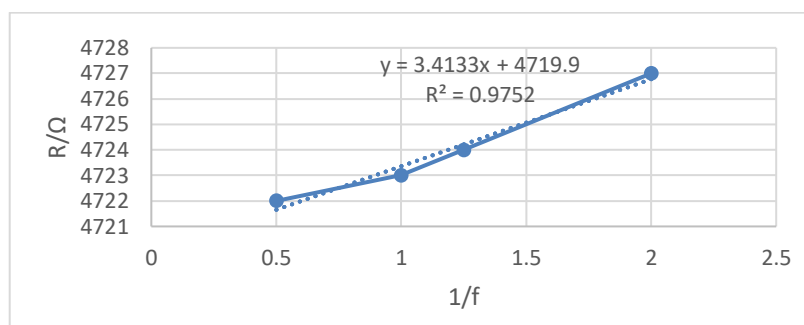
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 45,351*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 5428 | 5421,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 5426 | |
| | 1 | 1 | 5425 | |
| | 2 | 0,5 | 5423 | |



Slika 19. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 45,351*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 16. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

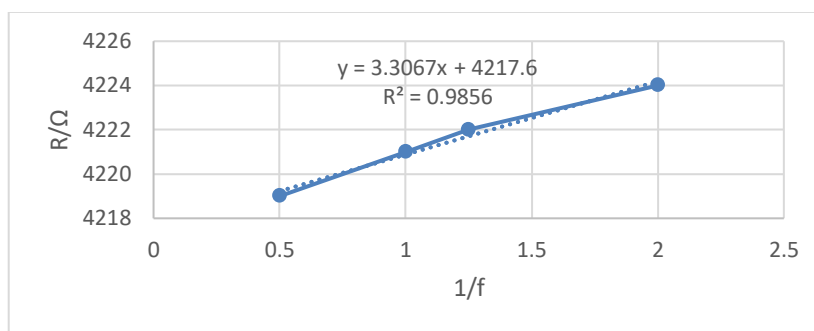
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 55,076*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 4727 | 4719,9 |
| | 0,8 | 1,25 | 4724 | |
| | 1 | 1 | 4723 | |
| | 2 | 0,5 | 4722 | |



Slika 20. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 55,076*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 17. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

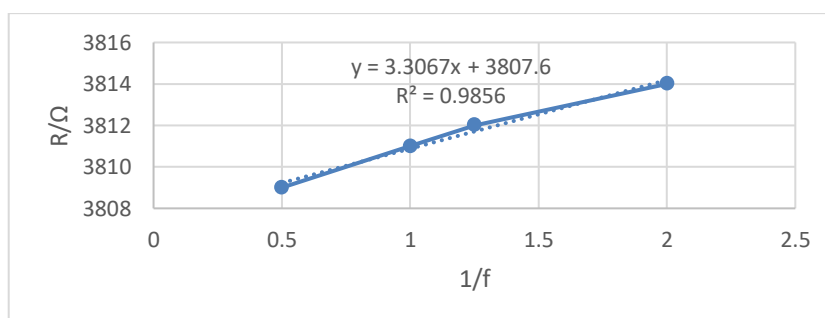
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 64,553*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 4224 | 4217,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 4222 | |
| | 1 | 1 | 4221 | |
| | 2 | 0,5 | 4219 | |



Slika 21. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 64,553*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 18. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

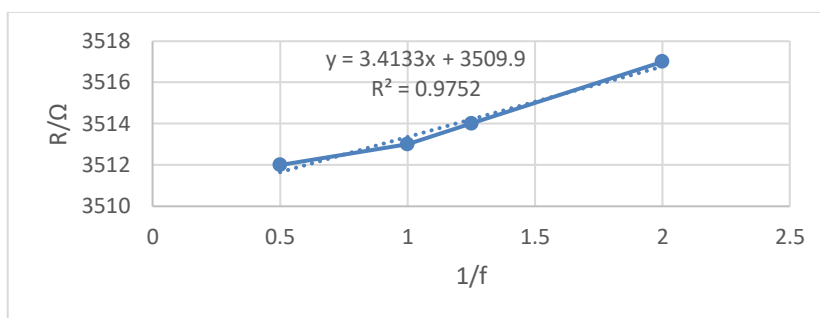
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 74,524*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 3814 | 3807,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 3812 | |
| | 1 | 1 | 3811 | |
| | 2 | 0,5 | 3809 | |



Slika 22. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 74,524*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 19. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

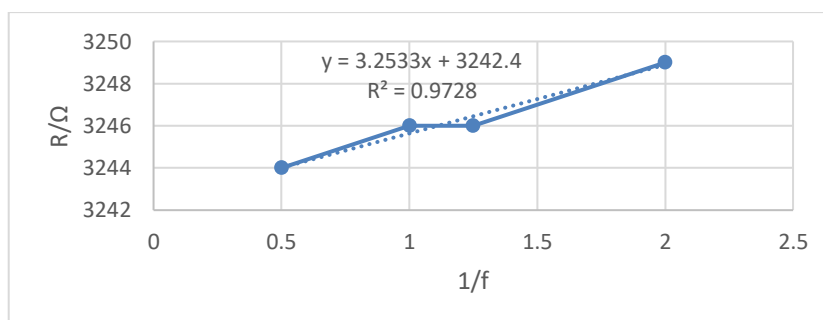
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 84,150*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 3517 | 3509,9 |
| | 0,8 | 1,25 | 3514 | |
| | 1 | 1 | 3513 | |
| | 2 | 0,5 | 3512 | |



Slika 23. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 84,150*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 20. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

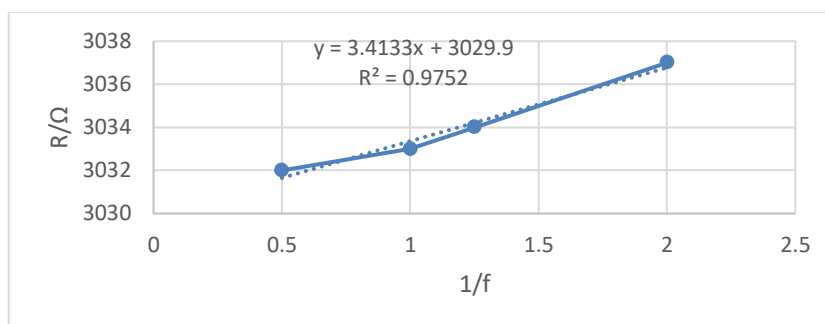
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 94,003*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 3249 | 3242,4 |
| | 0,8 | 1,25 | 3246 | |
| | 1 | 1 | 3246 | |
| | 2 | 0,5 | 3244 | |



Slika 24. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 94,003*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 21. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

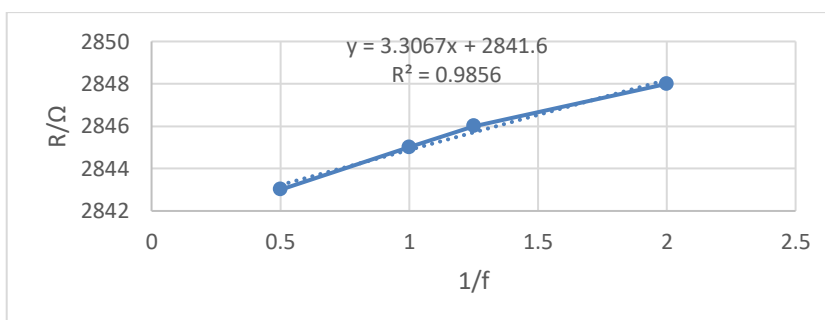
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 103,60*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 3037 | 3029,9 |
| | 0,8 | 1,25 | 3034 | |
| | 1 | 1 | 3033 | |
| | 2 | 0,5 | 3032 | |



Slika 25. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 103,60*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 22. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

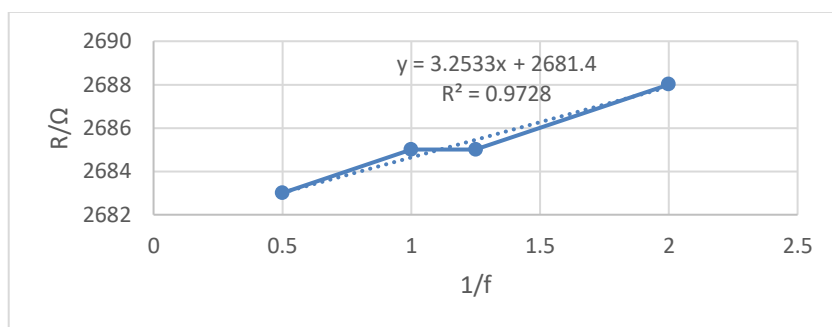
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 113,18*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2848 | 2841,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 2846 | |
| | 1 | 1 | 2845 | |
| | 2 | 0,5 | 2843 | |



Slika 26. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 113,18*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 23. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

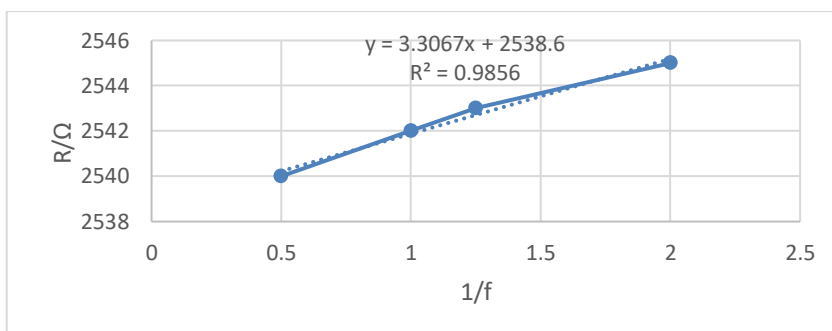
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 123,06*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2688 | 2681,4 |
| | 0,8 | 1,25 | 2685 | |
| | 1 | 1 | 2685 | |
| | 2 | 0,5 | 2683 | |



Slika 27. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 123,06*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 24. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

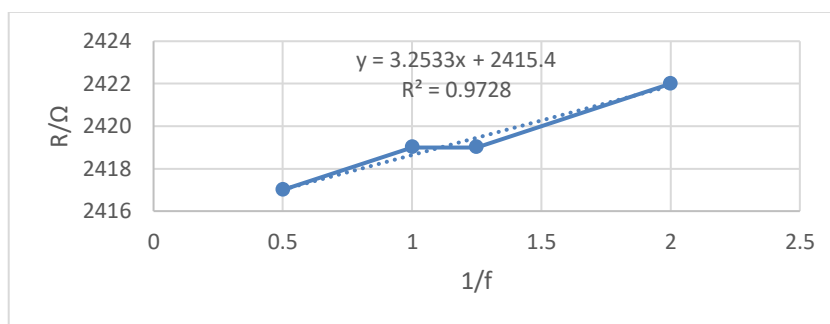
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 132,85*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2545 | 2538,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 2543 | |
| | 1 | 1 | 2542 | |
| | 2 | 0,5 | 2540 | |



Slika 28. Ovisnost (R) o ($1/f$) za koncentraciju 132,85*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 25. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

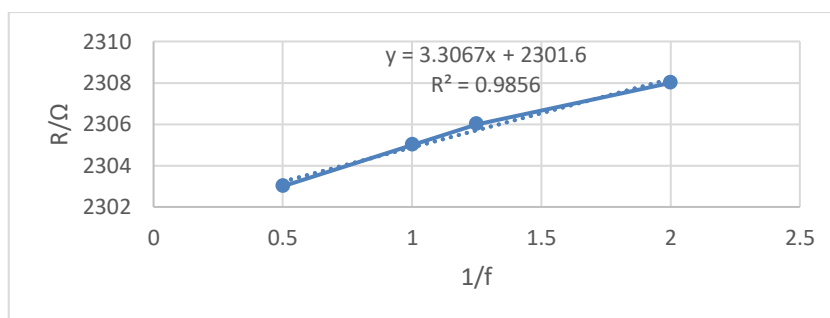
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 142,59*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2422 | 2415,4 |
| | 0,8 | 1,25 | 2419 | |
| | 1 | 1 | 2419 | |
| | 2 | 0,5 | 2417 | |



Slika 29. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 142,59*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 26. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R_0)

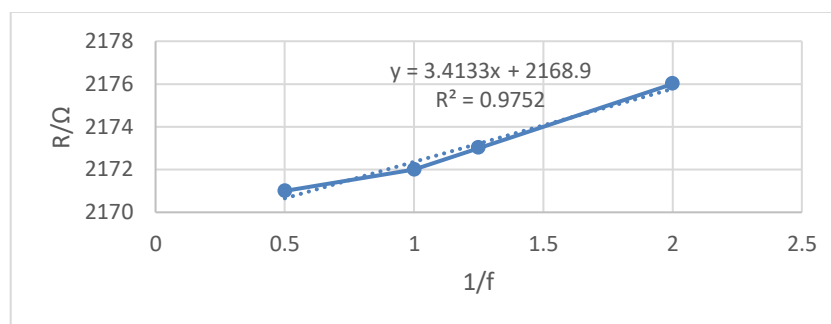
| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R_0/Ω |
|-------------------------|--------|------|-------------|--------------|
| 152,40*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2308 | 2301,6 |
| | 0,8 | 1,25 | 2306 | |
| | 1 | 1 | 2305 | |
| | 2 | 0,5 | 2303 | |



Slika 30. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 152,40*10⁻⁴ mol dm⁻³

Tablica 27. Vrijednosti koncentracije (c), otpora (R) pri frekvencijama f i graničnog otpora (R₀)

| c/ mol dm ⁻³ | f/ kHz | 1/f | R/ Ω | R ₀ /Ω |
|-------------------------|--------|------|------|-------------------|
| 166,13*10 ⁻⁴ | 0,5 | 2 | 2176 | 2168,9 |
| | 0,8 | 1,25 | 2173 | |
| | 1 | 1 | 2172 | |
| | 2 | 0,5 | 2171 | |



Slika 31. Ovisnost (R) o (1/f) za koncentraciju 166,13*10⁻⁴ mol dm⁻³

3.2. GRANIČNA KONCENTRACIJA NASTAJANJA TROSTRUKIH IONA

U svrhu procjene granične koncentracije nastajanja trostrukih iona u 90 %-tnom butan-2-olu, kemijskim modelom provodnosti izgrađenim na jednadžbi Fouss-Hsia obrađene su vrijednosti molarne provodnosti otopina amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu u širokom koncentracijskom području.

Preciznost kojom je određen model provodnosti opisuje standardna devijacija (sd) koja se određuje iz odstupanja eksperimentalnih molarnih provodnosti (Λ) od vrijednosti dobivenih modelom prema jednadžbi Fouss-Hsia (λ):

$$sd = \frac{\sum(\Lambda - \lambda)^2}{(n - 2)} \quad (40)$$

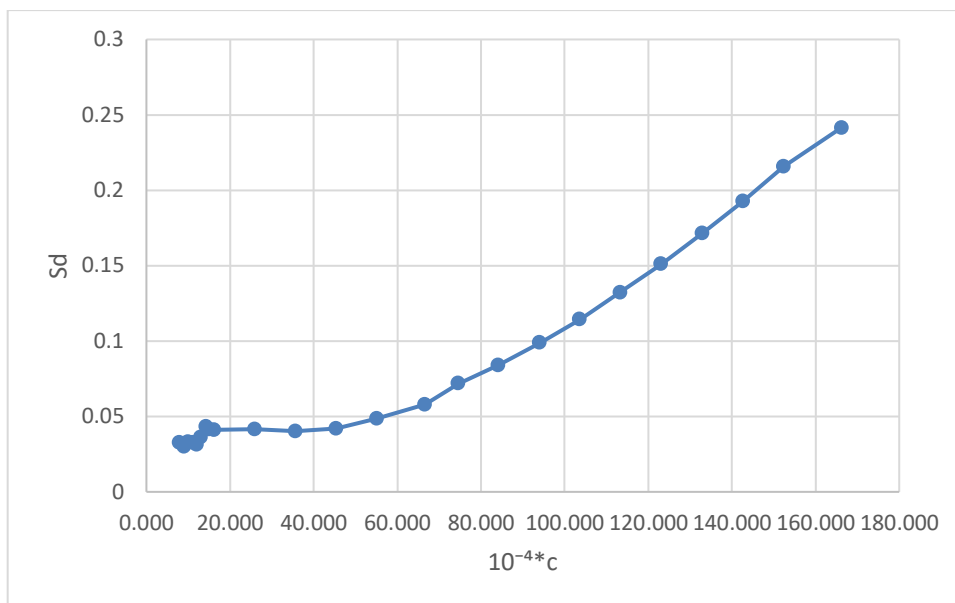
n je broj koncentracija.

U tablici 28. prikazane su vrijednosti koncentracije (c), molarne provodnosti (Λ) i standardne devijacije (sd) dobivenih kemijskim modelom provodnosti izgrađenim na jednadžbi Fouss-Hsia za amonijev bromid u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.

Tablica 28. Vrijednosti koncentracije (c), molarne provodnosti (Λ) i standardne devijacije (sd) dobivenih kemijskim modelom provodnosti izgrađenim na jednadžbi Fouss-Hsia za amonijev bromid u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.

| $10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$ | $\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ | sd |
|-------------------------------|---|--------|
| 7,844 | 13,108 | 0,0325 |
| 8,906 | 12,786 | 0,0297 |
| 9,948 | 12,448 | 0,0329 |
| 11,002 | 12,187 | 0,0326 |
| 12,046 | 11,972 | 0,0311 |
| 12,949 | 11,665 | 0,0362 |
| 14,154 | 11,520 | 0,0429 |
| 14,921 | 11,335 | 0,0413 |
| 16,190 | 11,051 | 0,0411 |
| 25,916 | 9,7323 | 0,0415 |
| 35,663 | 8,8806 | 0,0402 |
| 45,351 | 8,2930 | 0,0418 |
| 55,076 | 7,8445 | 0,0486 |
| 66,553 | 7,4904 | 0,0579 |
| 74,524 | 7,1872 | 0,0717 |
| 84,150 | 6,9052 | 0,0838 |
| 94,003 | 6,6916 | 0,0987 |
| 103,600 | 6,4977 | 0,1141 |
| 113,180 | 6,3419 | 0,1322 |
| 123,060 | 6,1814 | 0,1510 |
| 132,850 | 6,0480 | 0,1712 |
| 142,590 | 5,9224 | 0,1924 |
| 152,400 | 5,8152 | 0,2157 |
| 166,130 | 5,6611 | 0,2414 |

Iz grafičkog prikaza ovisnosti standardne devijacije dobivenih kemijskim modelom o koncentraciji, procijenjena je vrijednost granične koncentracije elektrolita pri kojoj se počinju formirati trostruki ioni. Na slici 32. prikazana je ovisnost standardne devijacije o koncentraciji otopina amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.



Slika 32. Ovisnost standardne devijacije (sd) o koncentraciji ($c/\text{mol dm}^{-3}$) otopina amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.

Vrijednosti standardne devijacije su male u području nižih koncentracija što znači da se u tom koncentracijskom području stvaraju samo ionski parovi. U otopinama koncentracije od oko $16 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ standardna devijacija doseže određenu vrijednost koja ostaje ustaljena do koncentracije od oko $40 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Porast vrijednosti standardne devijacije u tom području ukazuje na početak stvaranja trostrukih ioni. Situacija u otopini postaje složena i kemijski model provodnosti više je ne može dobro opisati. Pri koncentracijama većim od $40 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ vrijednosti sd pokazuju postojani porast što znači da se tu u znatnoj mjeri stvaraju trostruki ioni.

3.3. GRANIČNA MOLARNA PROVODNOST I TERMODINAMIČKA KONSTANTA RAVNOTEŽE ZA REAKCIJU IONSKE ASOCIJACIJE

Podaci iz tablice 28 obrađeni su kemijskim modelom provodnosti samo za koncentracije do granične koncentracije pri kojoj se počinju stvarati trostruki ioni u otopinama amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C.

Rješenja kemijskog modela provodnosti su granična molarna provodnost $\Lambda_o = 19,83 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju asocijacije $K_A = 1103$.

3.4. GRANIČNA MOLARNA PROVODNOST TROSTRUKIH IONA I TERMODINAMIČKA KONSTANTA RAVNOTEŽE ZA REAKCIJU NASTAJANJA TROSTRUKIH IONA

Podaci iz tablice 28 obrađeni su modelom provodnosti trostrukih iona za koncentracije iznad granične koncentracije pri kojoj se počinju stvarati trostruki ioni u otopinama amonijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu na 25 °C. Rješenja modela provodnosti trostrukih iona su granična molarna provodnost trostrukih iona $\Lambda_o^T = 16,06 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ i termodinamička konstanta ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona $K_T = 62,80$.

Vrijednosti granične molarne provodnosti Λ_o i granične molarne provodnosti trostrukih iona Λ_o^T su bliske dok je vrijednost konstante ravnoteže za reakciju asocijacije (K_A) 17 puta veća od konstante ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona (K_T).

4. ZAKLJUČAK

U području nižih koncentracija dolazi do reakcije stvaranja ionskih parova. Kod povišenih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim anionima i kationima.

Povećanjem koncentracije slabih iona molarna provodnost se smanjuje.

Koncentracija kod koje počinje rasti standardna devijacija sd kemijskog modela je granična koncentracija kod koje se počinju stvarati trostruki ioni.

Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona u otopinama amonijevog bromida i 90 % butan-2-ola na 25°C procijenjena je na 0,0016 mol/dm³.

Vrijednosti granične molarne provodnosti Λ_0 i granične molarne provodnosti trostrukih iona Λ_0^T su bliske dok je vrijednost konstante ravnoteže za reakciju asocijacije (K_A) 17 puta veća od konstante ravnoteže za reakciju nastajanja trostrukih iona (K_T).

5. LITERATURA

1. Samuel Glasstone, Textbook od Physical Chemistry (1946.)
2. M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Zagreb (2000.)
3. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 2, Golden marketing, Zagreb (1999.)
4. V. Sokol, Fizikalna Kemija, nastavni tekst, Split (2008.)
5. R. A. Robinson, R.H. Stokes, Electrolyte Solutions, Dover Publications, New York (2002.)
6. C. A. Kraus, W.C. Bray, J. Amer. Chem. Soc., 35 (1913) 1315.
7. P. Debye, E. Hückel, Physik Z., 24 (1926) 277.
8. L. Onsager, Physik Z., 27 (1926) 388; 28 (1927) 277.
9. R. M. Fuoss, K. L. Hsia, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 57 (1967) 1550; 58 (1968) 1818.
10. R. Fernández – Prini, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 3311.
11. W. H. Lee, R. J. Wheaton, J.C.S. Faraday II, 74 (1978) 743; 74 (1978) 1456; 75 (1979) 1128.
12. N. Bjerrum, Kgl. Dan. Vidensk. Selsk., 7 (1926) No 9.
13. P. Atkins, J. De Paula, Physical Chemistry, Oxford, University Press (2006.)
14. D. M. Himmelblau, Process Analysis by Statistical Methods, John Wiley and Sons, New York (1970.)
15. Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=23854> , pristup 26.7.2022.
16. <http://prirodopolis.hr/gustoca.html> , pristup 26.7.2022.
17. A. Glasnović, A. Sander, Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu
18. Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Viskoznost> , pristup 15.08.2022.
19. N. Kuzmanić, A. Čelan, Prijenos tvari i energije, Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2018.)
20. Wikipedia, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Permitivnosti> , pristup 18.08.2022.