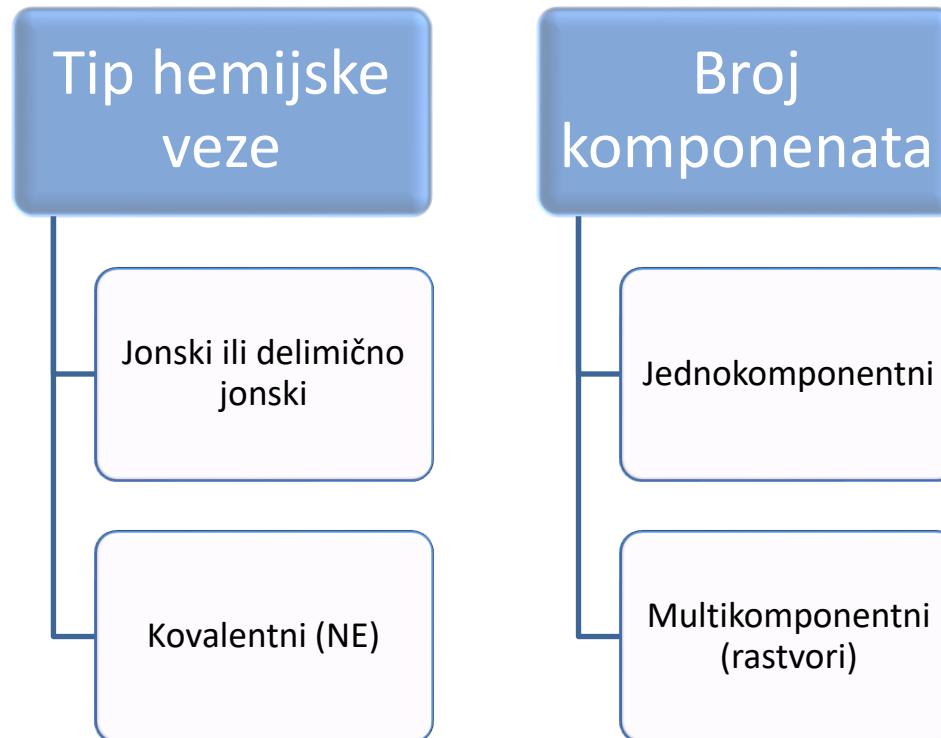


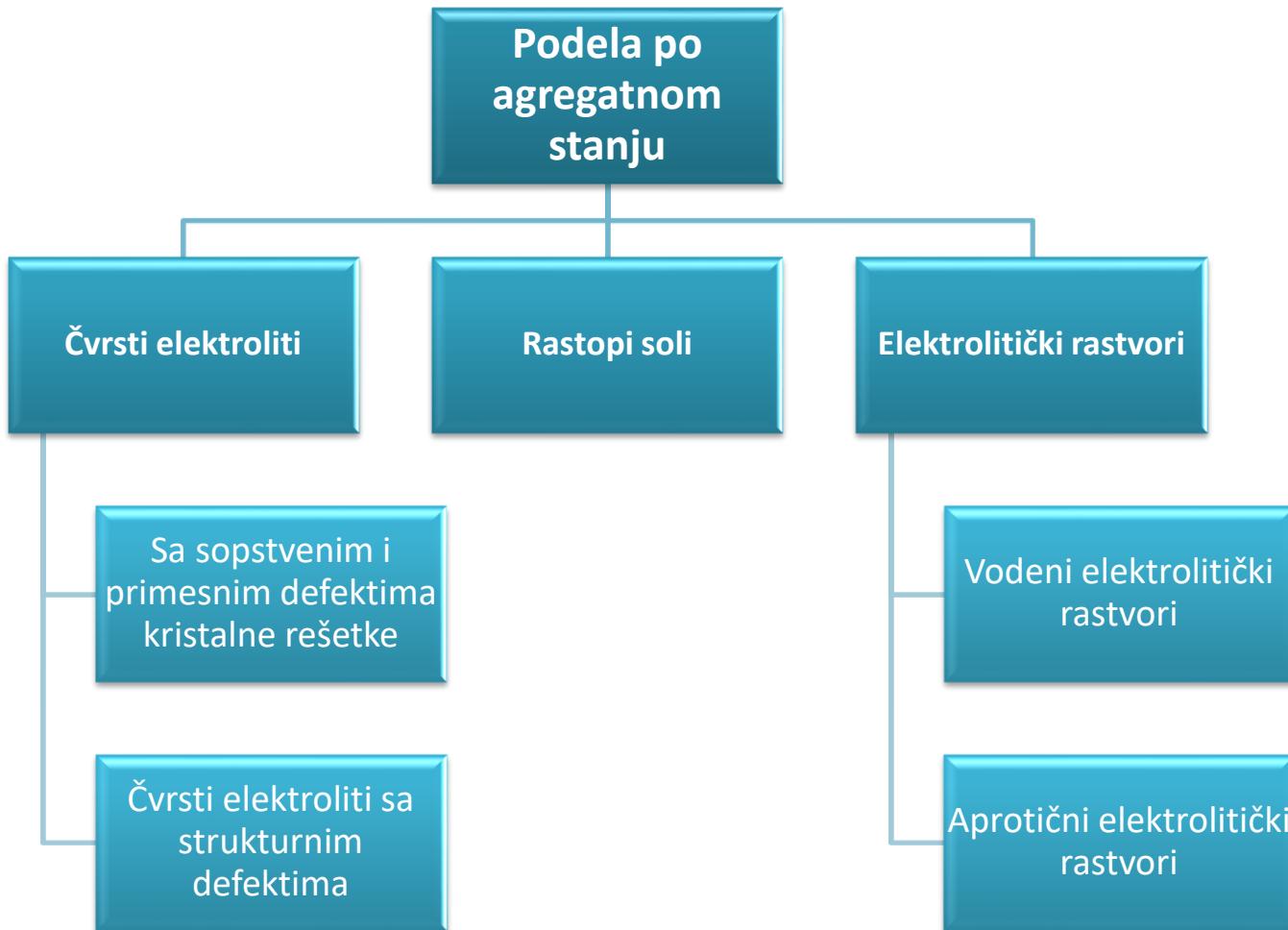
Elektroliti

Definicija i podela
Elektrolitički rastvori
Jon-molekul interakcije

Elektrolit

- Hemijska jedinjenja koja u tečnom ili čvrstom stanju sadrže pokretne jone čijim kretanjem provode električnu struju.





Čvrsti elektroliti

Provodljivost = 10^{-3} S/cm < s < 10 S/cm

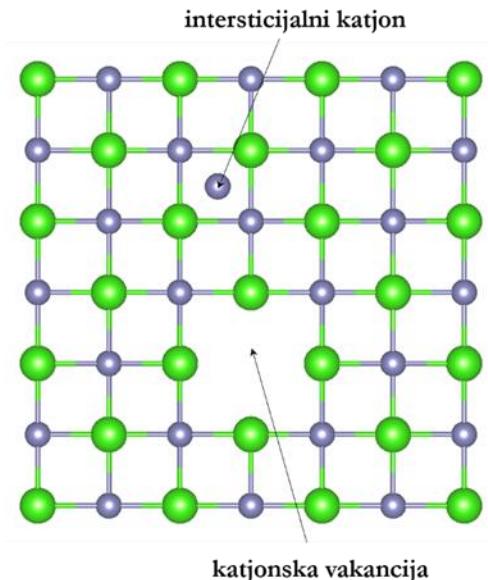
Struju nose joni

Provodljivost opada eksponencijalno sa smanjenjem temperature (energija aktivacije!)

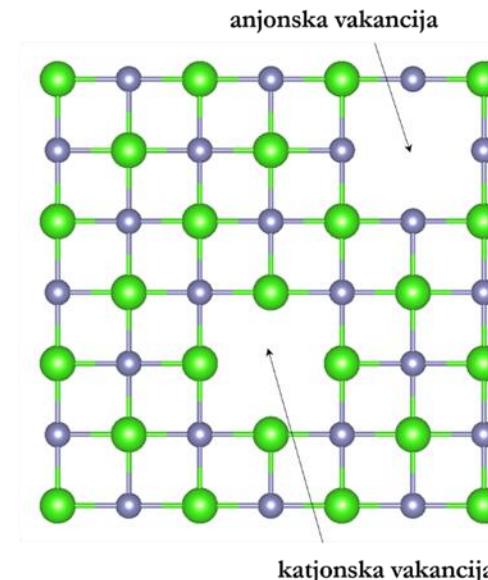
Čvrsti elektroliti sa sopstvenim i primesnim defektima kristalne rešetke

Sopstveni defekti

Defekt Frenkelovog
tipa
(AgCl)
 $\text{Ag}^+ \rightarrow V_{\text{Ag}} + \text{Ag}^+$ interstitial



Šta provodi struju?



Šotkijevi defekti
(NaCl)
 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow V_{\text{na}} + V_{\text{Cl}}$

Primesni defekti: Npr. CaCl_2 u NaCl

Čvrsti elektroliti

Čvrsti elektroliti sa strukturalnim defektima

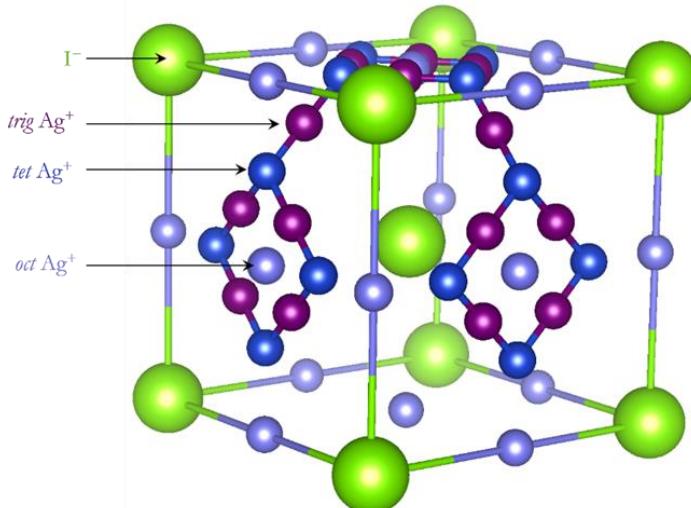
(loš jonski provodnik) b-AgI → a-AgI (odličan jonski provodnik)

b-AgI

Stabilan ispod 146 °C

Struktura vurcita

$s = 0.001 \text{ S/cm} - 0.0001 \text{ S/cm}$



a-AgI

Stabilan iznad 146 °C

Zapreminske centrirane I⁻, otopljena
podrešetka Ag⁺

42 energetski ekvivalentna položaja za
Ag⁺

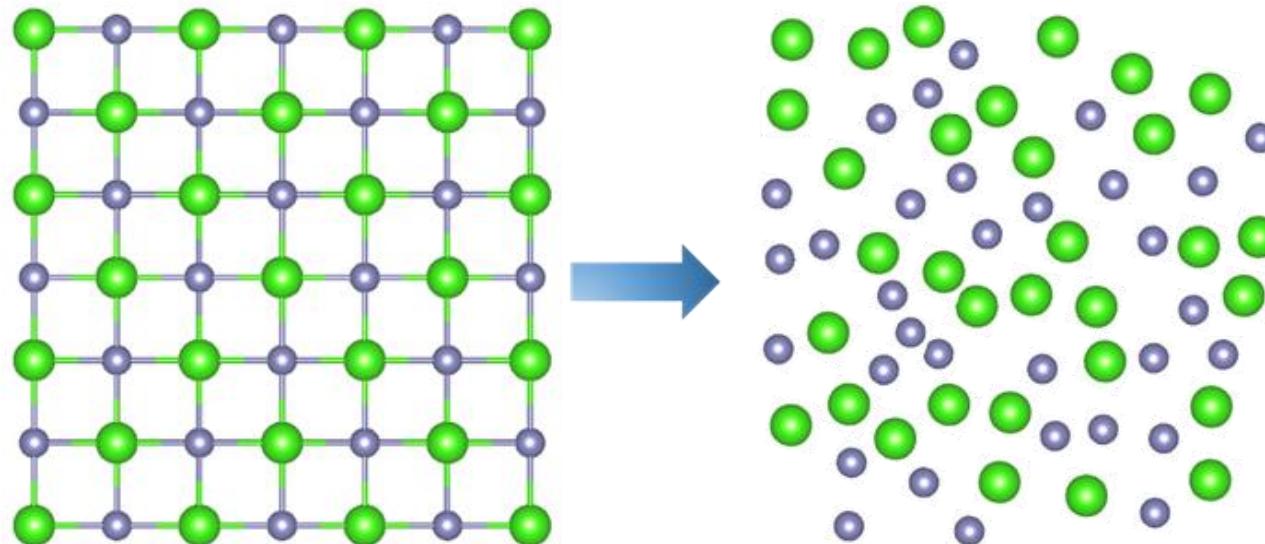
$s \sim 1 \text{ S/cm}, E_A = 0.05 \text{ eV}$

Prilikom topljenja provodljivost opada

Struktura elementarne ćelije α-faze AgI. U rogljevima i centru kubne jedinične ćelije su jodidni joni (veliki krugovi); tačke, obični kružići, i dvostruki kružići su položaji Ag⁺ jona različite koordinacije (trigonale, tetragonalne i oktaedarske)

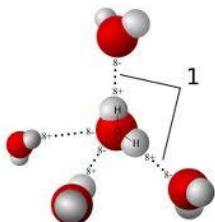
Rastopi soli

- Soli imaju različite temperature topljenja
- Zavisi od tipa hem. veze.
- Dobro mešljivi



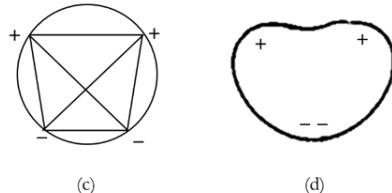
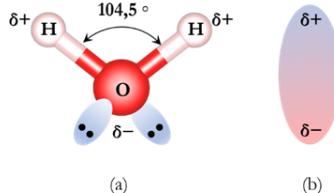
Elektrolitički rastvori

Vodeni elektrolitički rastvori



Jonski proizvod vode

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$



Aprotični elektrolitički rastvori

Proton u vodi je reaktiv (alkalni i zemnoalkalni metali)

Aprotični rastvarači (visoke relativne dielektrične provodljivosti)

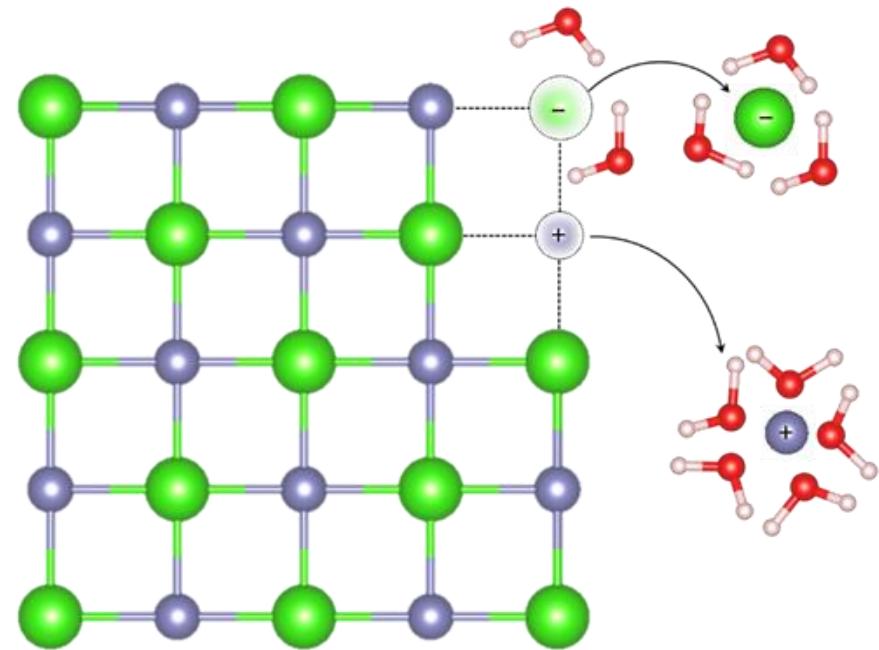
Acetonitril, DMSO, DMF, PC, EC

naziv i oznaka rastvarača	$T_{\text{top}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kij}} / ^\circ\text{C}$	ϵ_r	η / cP
acetonitril (AN)	-45,7	82	36	0,354
N,N-dimetilformamid (DMF)	-61	153	37	0,796
dimetil-sulfoksid (DMSO)	18	189	47	1,96
propilen-karbonat (PC)	-49	242	64,4	2,53
etilen-karbonat (EC)	37	238	89*	0,87*
dimetoksietan (DME)	-58	83	7,2	1
voda	0	100	88	0,89

Ravnotežni procesi u elektrolitičkim rastvorima

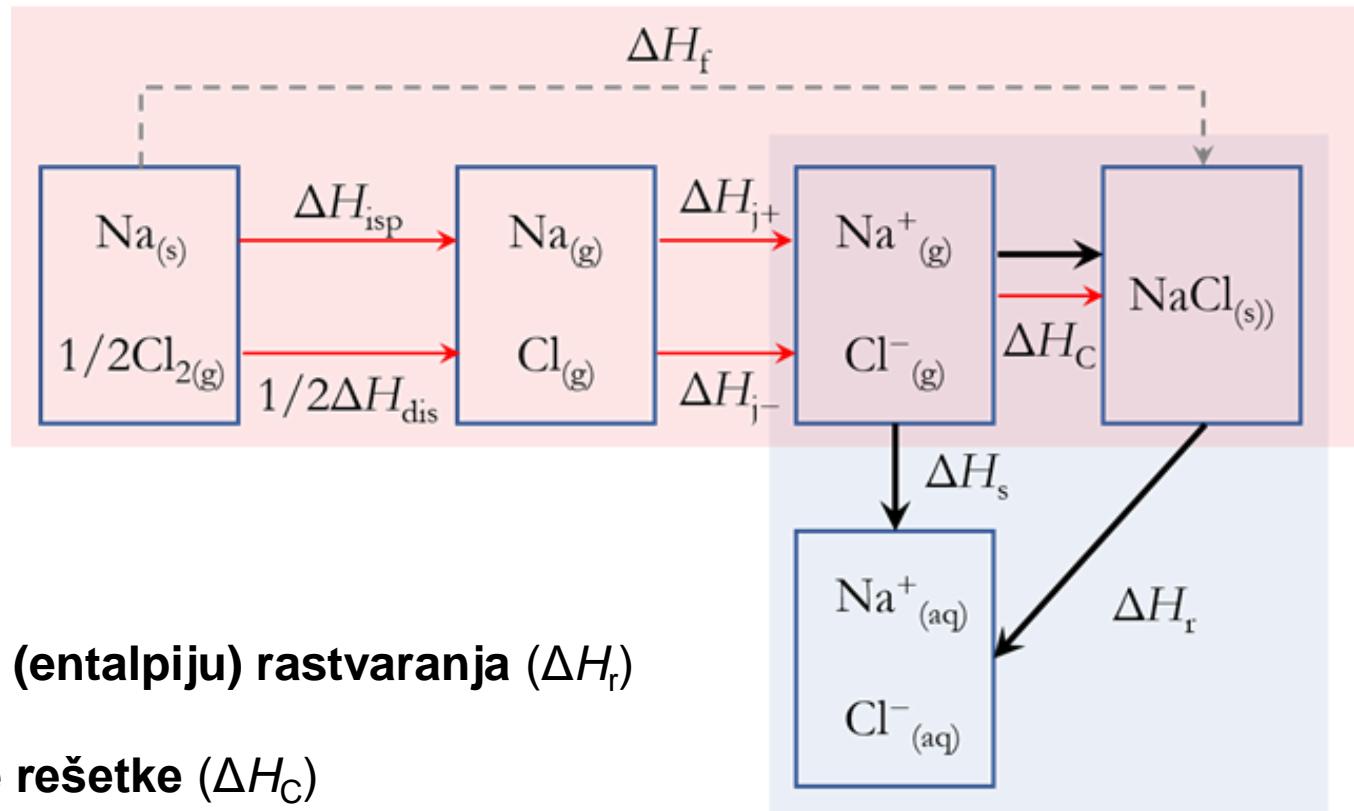
Rastvaranje:

1. Razgradnja kristalne rešetke
2. Solvatacija



Eksperimentalno određivanje entalpije solvatacije (HESOV ZAKON!)

Ravnotežni procesi u elektolitičkim rastvorima



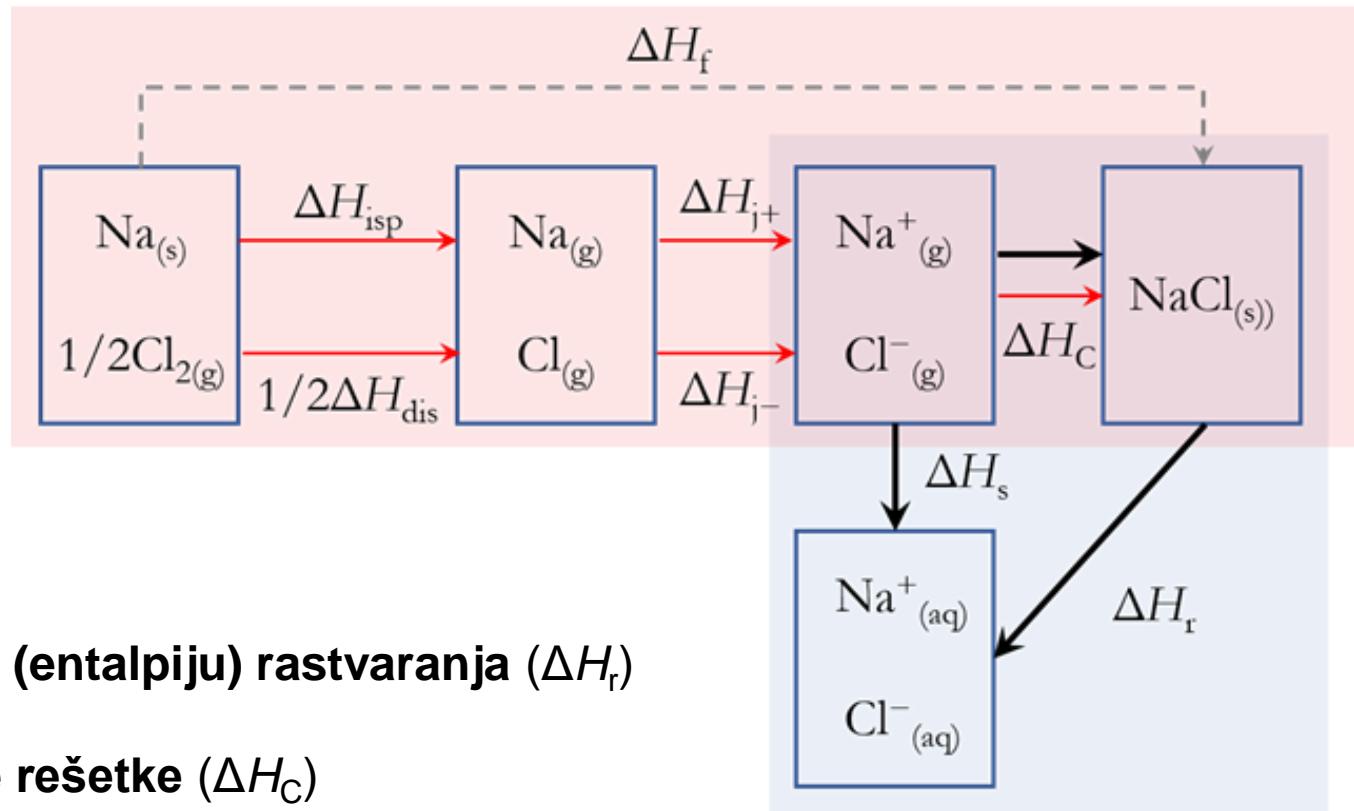
integralna toplota (entalpiju) rastvaranja (ΔH_r)

entalpija kristalne rešetke (ΔH_C)

entalpija solvatacije (ΔH_s)

$$\Delta H_r = \Delta H_s - \Delta H_C$$

Ravnotežni procesi u elektolitičkim rastvorima



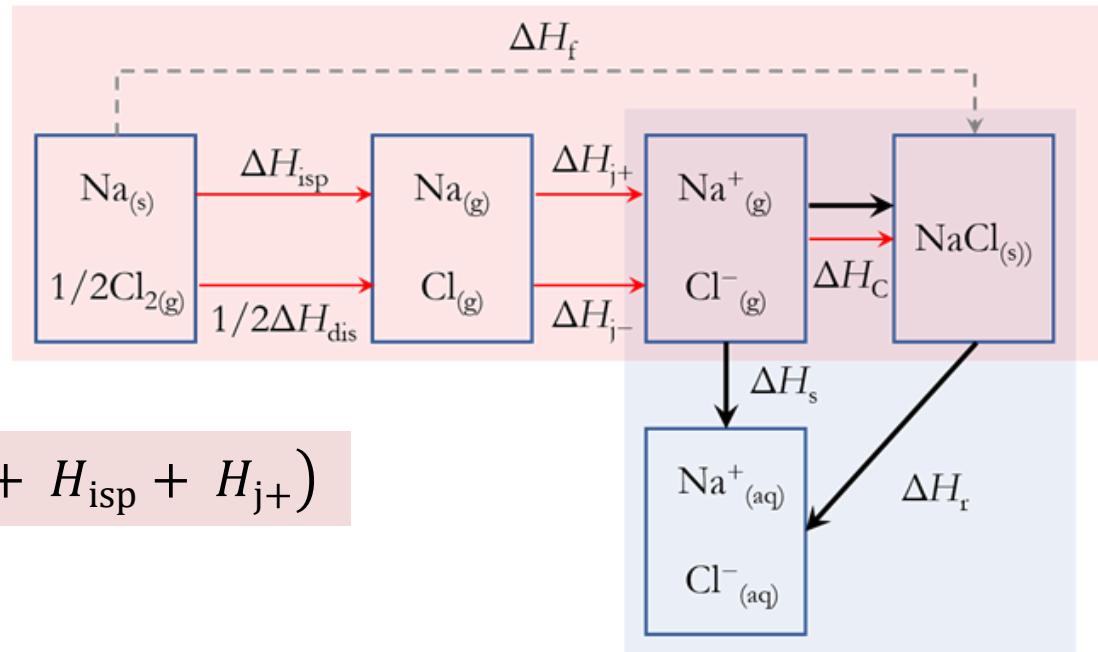
integralna toplota (entalpija) rastvaranja (ΔH_r)

entalpija kristalne rešetke (ΔH_C)

entalpija solvatacije (ΔH_s)

$$\Delta H_r = \Delta H_s - \Delta H_C$$

Ravnotežni procesi u elektrolitičkim rastvorima



$$\Delta H_C = \Delta H_f - (1/2H_d + H_{j-} + H_{isp} + H_{j+})$$

$$\Delta H_s = \Delta H_r + \Delta H_C = \Delta H_r + \Delta H_f - (1/2H_d + H_{j-} + H_{isp} + H_{j+})$$

Veliki negativan broj

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

- Osnovne prepostavke

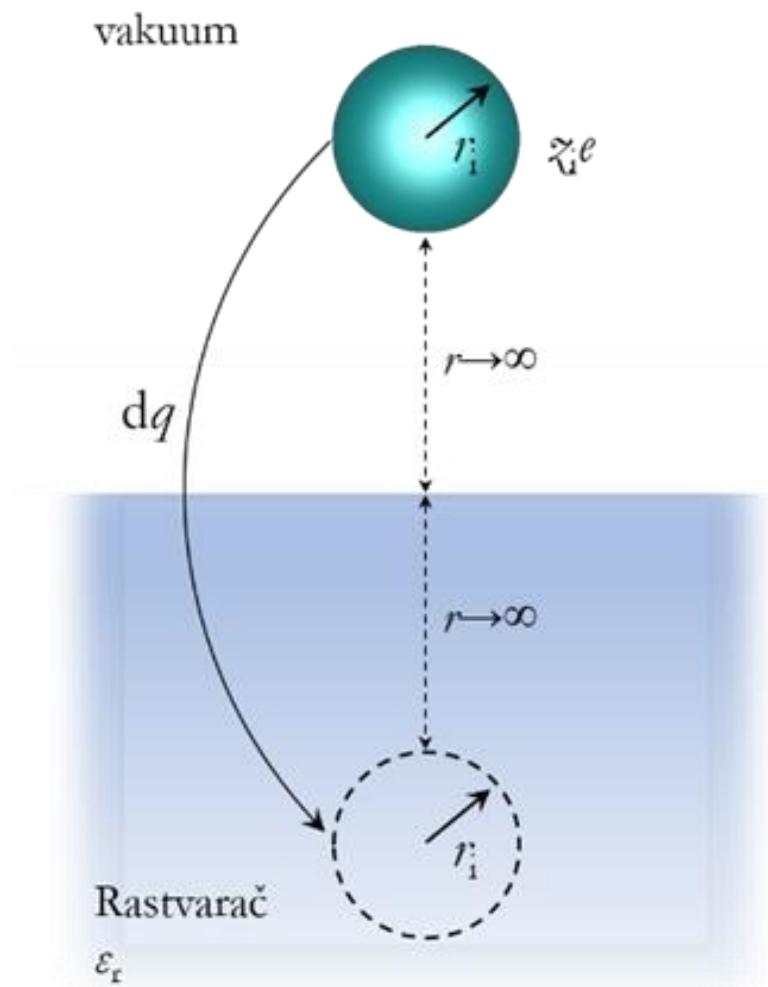
$$\phi_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{r_i}$$

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{z_i e}^0 \frac{q \, dq}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^{z_i e} \frac{q \, dq}{r_i}$$

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

$$\Delta G_{s,i} = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

Bornov izraz za slobodnu energiju solvatacije posmatrane jonske vrste



Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

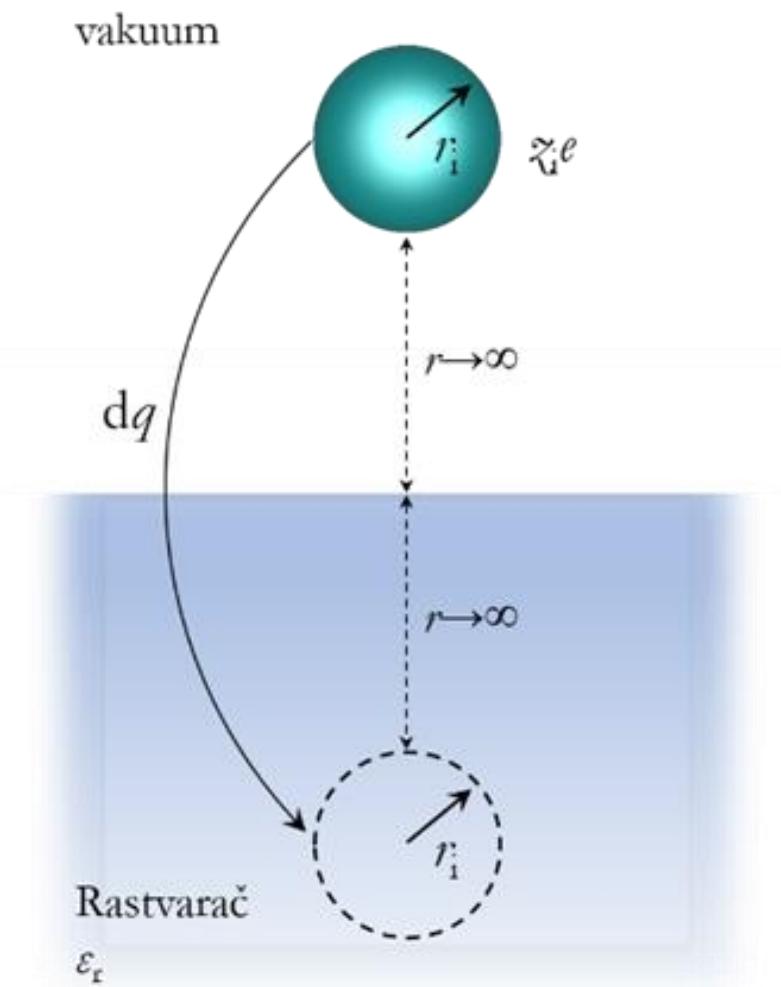
$$\Delta G_{s,i} = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

$$\Delta H = \Delta G - \Delta H = \Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta S_{s,i} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{s,i}}{\partial T} \right)_P = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i \epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H_{s,i} = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P \right]$$

**Bornov izraz za entalpiju solvatacije
posmatrane jonske vrste**



Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

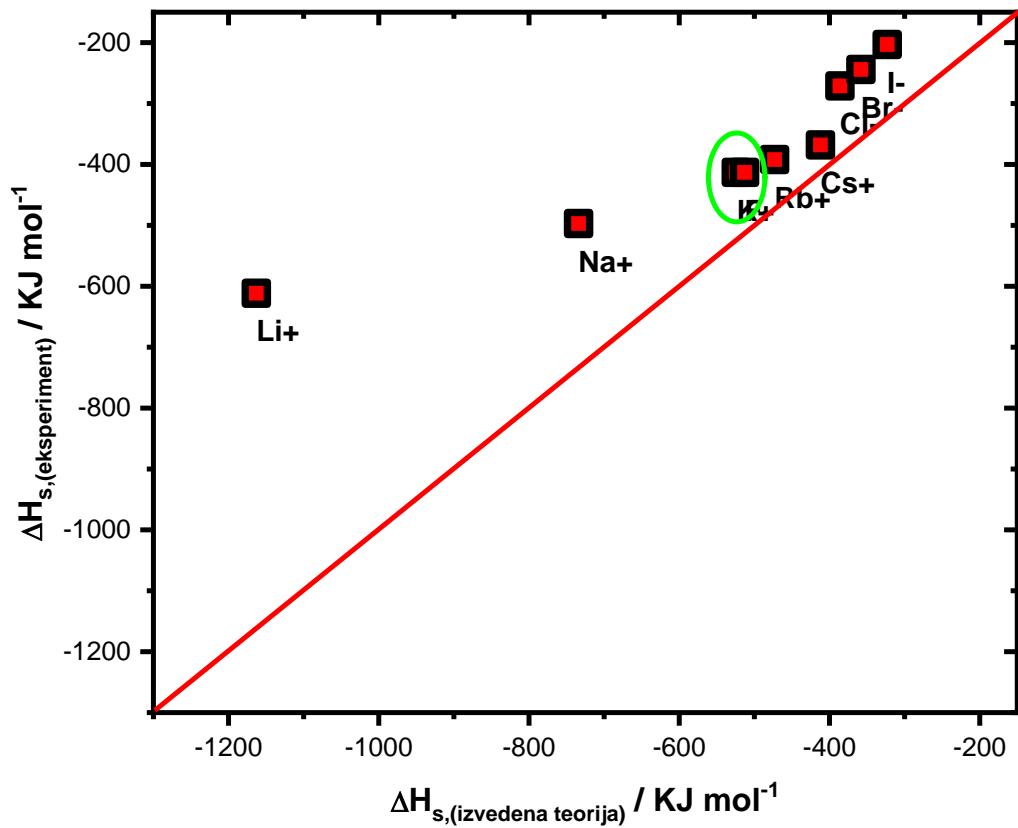
Poređenje sa eksperimentom – korišćenjem pravila aditivnosti (KF)

Eksperimentalne vrednosti entalpije solvatacije pojedinačnih jonskih vrsta različitih kristalografskih jonskih radijusa ($\Delta H_{s,i,\text{exp}}$) i one izračunate na osnovu teorijskog izraza ($\Delta H_{s,i,\text{teor}}$). Radi poređenja, date su i vrednosti slobodne energije ($\Delta G_{s,i,\text{teor}}$) izračunate na osnovu Bornovog izraza.

jon	r_c / nm	$\Delta H_{s,i,\text{exp}}$ / kJ mol $^{-1}$	$\Delta H_{s,i,\text{teor}}$ / kJ mol $^{-1}$	$\Delta G_{s,i,\text{teor}}$ / kJ mol $^{-1}$
Li^+	0,06	-611,5	-1163	-1143
Na^+	0,095	-497	-734	-722
K^+	0,133	-413	-524	-515
Rb^+	0,148	-392	-473	-463
Cs^+	0,169	-368	-412	-406
F^-	0,136	-413	-513	-504
Cl^-	0,181	-271	-386	-379
Br^-	0,195	-244	-358	-352
I^-	0,216	-203	-323	-317

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

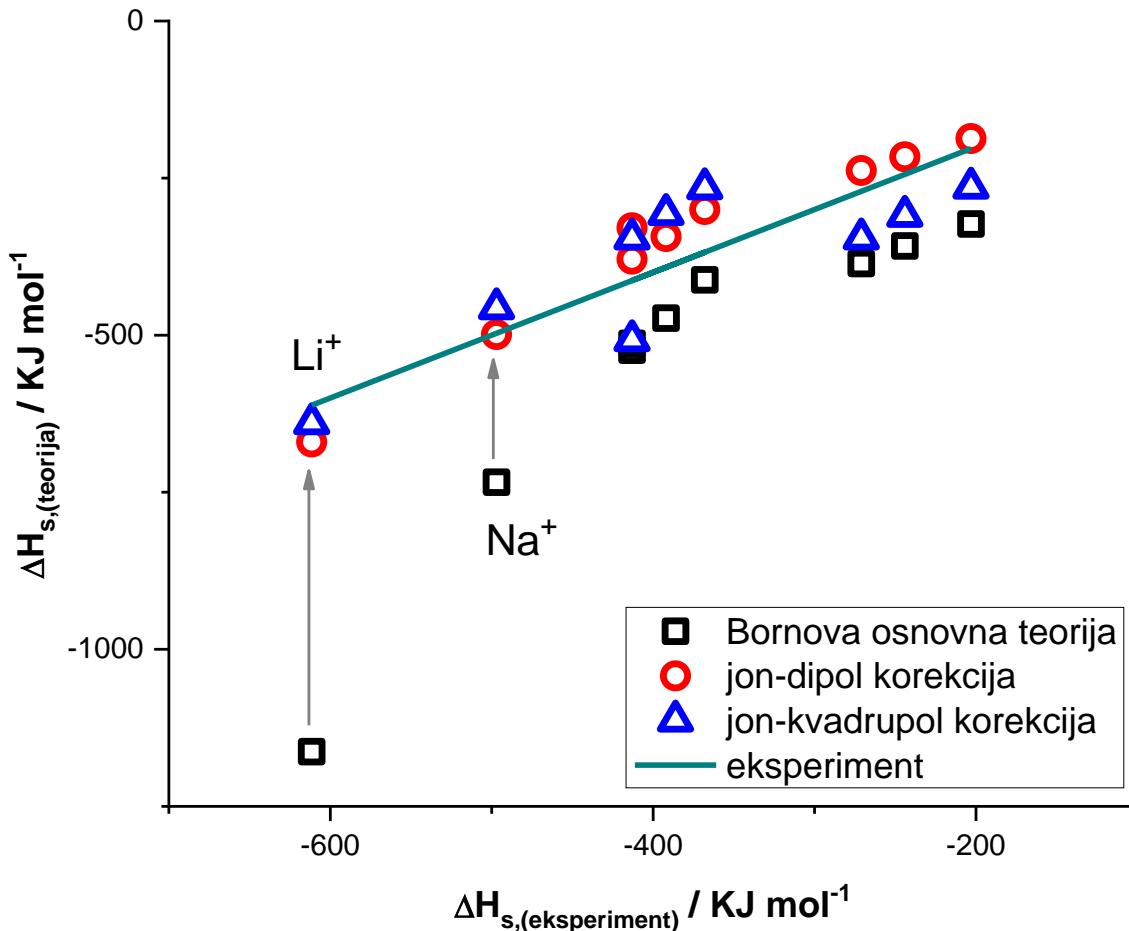
- Slaganje u okviru reda veličine
- Teorija nije uzela u obzir sve procese u toku solvatacije, ali su osnovne premise tačne



Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

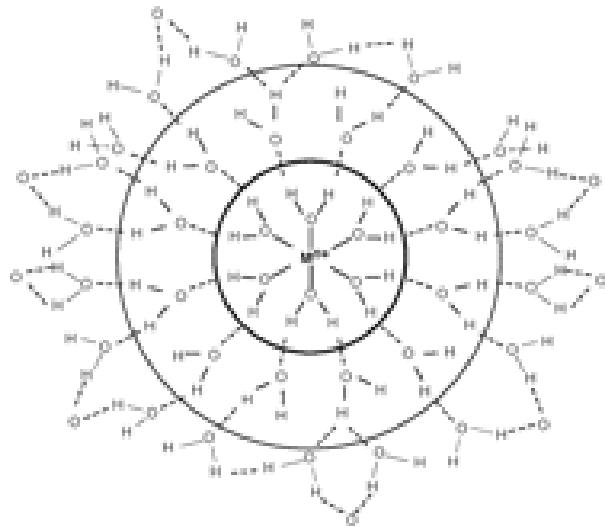
Doprinos	Energetski član
Uvećati kristalografski radijus jona za prečnik vode/rastvarača (snažna ineterakcija jona i vode – hidratni/solvatni omotač)	$r_i \rightarrow r_i + 2r_w$
Uticaj narušavanja lokalne strukture rastvarača, kidanje određenog broja vodoničnih veza	ΔH_v ($\sim 100 \text{ KJ mol}^{-1}$)
Jon-dipol (jon – indukovani dipol) interakcije	ΔH_{I-D} (ΔH_{I-in})
Kod vode i jon-kvadrupol interakcija	ΔH_q

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu



Struktura rastvarača oko jona

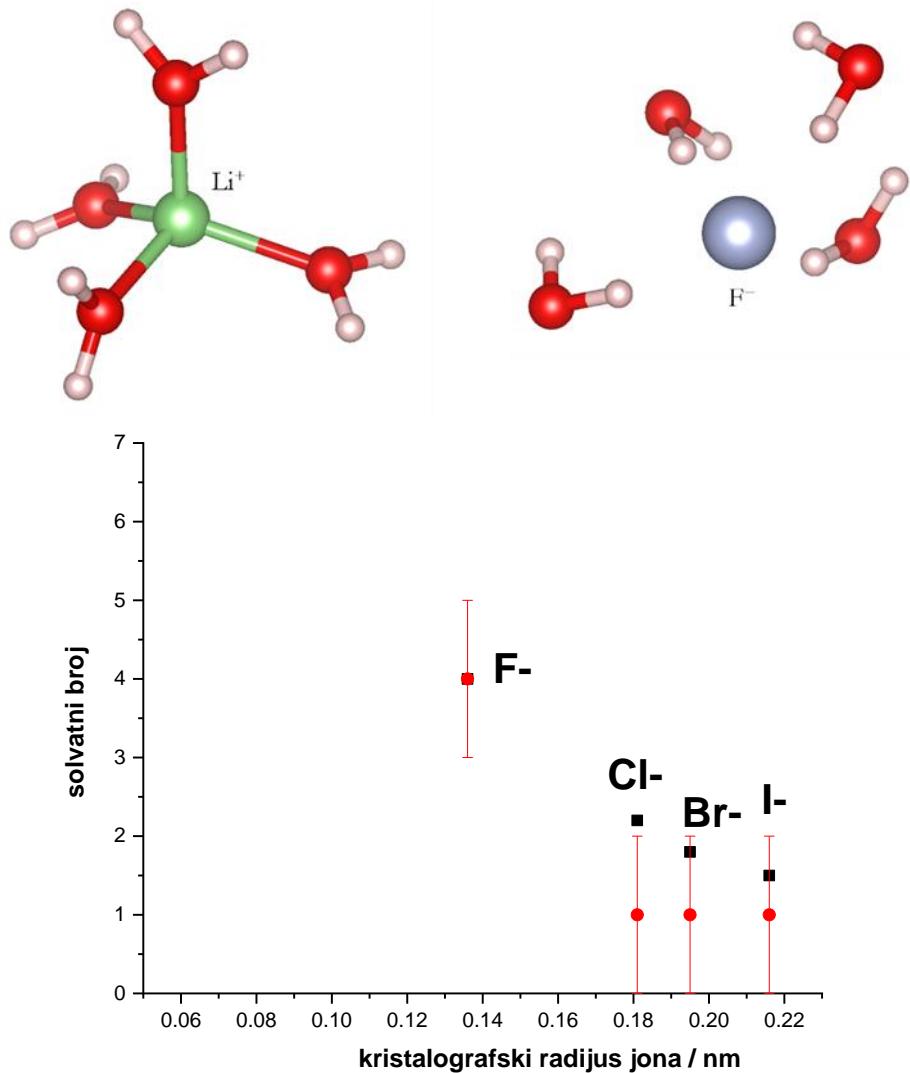
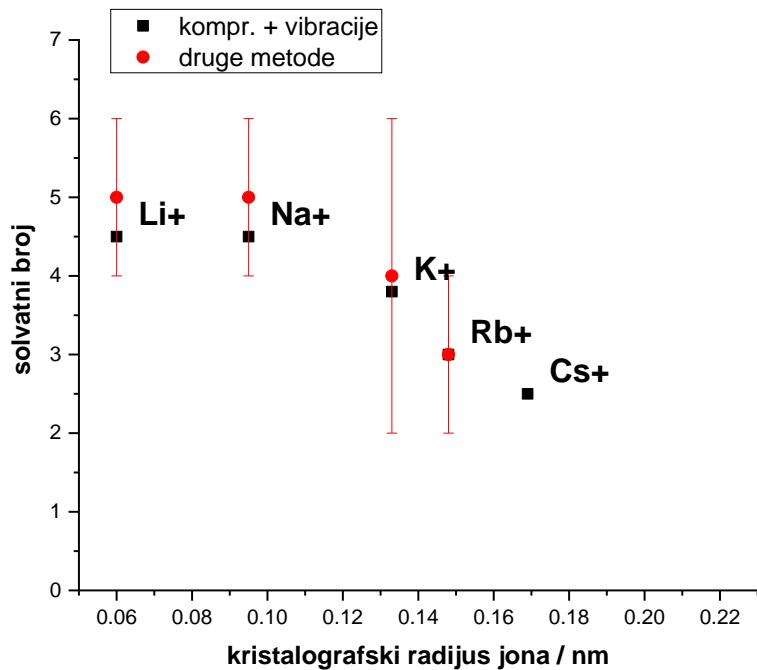
- Joni interaguju sa rastvaračem i okružuju ga – formira se solvatacioni omotač (hidrataciona sfera). Joni rastvarača su reorganizovani i njegove osobine oko jona su drugačije od osobina u dubini rastvora.



- Merenjen kompresibilnosti rastvora i poređenjem sa kompresibilnošću rastvarača dobijamo broj mola vode “zakačen” po molu rastvorka – **solvatni broj soli**.

Struktura rastvarača oko jona

- Solvatni broj jona – broj molekula rastvarača koji okružuju dati jon (sačinjavaju solvatacioni omotač).
- Spektroskopske metode



Jon-jon međudejstvo u elektrolitičkim rastvorima

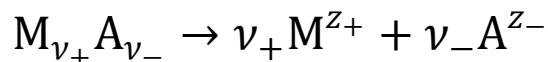
Koncentracija i aktivnost elektrolita

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad \text{idealni rastvor}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{realni rastvor}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (\gamma_i m_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i$$



$$\mu_{\text{soli}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_{\text{soli}}^0 + RT \ln a_{\text{soli}} = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_-$$

$$\mu_{\text{soli}}^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$$

$$RT \ln a_{\text{soli}} = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-$$

Jon-jon međudejstvo u elektrolitičkim rastvorima

Koncentracija i aktivnost elektrolita

$$a_{\text{soli}} = (\nu_+ m \gamma_+)^{\nu_+} (\nu_- m \gamma_-)^{\nu_-} = [m^{(\nu_+ + \nu_-)} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})] (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$$

koeficijenti aktivnosti, pa i same aktivnosti, pojedinačnih jonskih vrsta zasebno ne mogu da mere

$$a_{\text{soli}} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu_+} (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu_-} = m_{\pm}^{(\nu_+ + \nu_-)} \gamma_{\pm}^{(\nu_+ + \nu_-)}$$

$$m_{\pm} = [m^{(\nu_+ + \nu_-)} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\text{soli}}^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}}{m_{\pm}}$$

Može da se meri

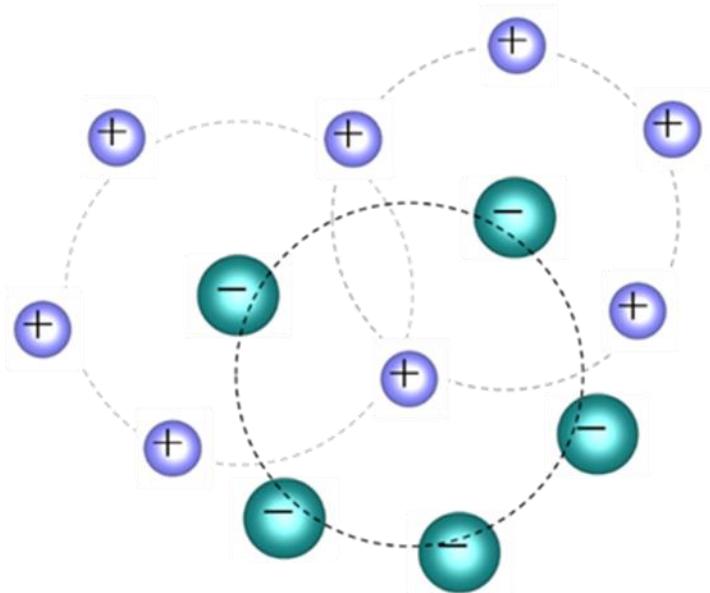
Jon-jon međudejstvo u elektrolitičkim rastvorima

Koncentracija i aktivnost elektrolita

Srednji jonski molalitet, srednji jonski koeficijent aktivnosti i aktivnost u zavisnosti od molaliteta nekih jonskih soli u rastvoru

So	v_+	v_-	m_{\pm}	γ_{\pm}	$a = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{(v_+ + v_-)}$
NaCl	1	1	m	$a^{1/2} / m$	$m^2 \gamma_{\pm}^2$
CaCl ₂	1	2	$4^{1/3} m$	$(a/4)^{1/3} / m$	$4m^3 \gamma_{\pm}^3$
CuSO ₄	1	1	m	$a^{1/2} / m$	$m^2 \gamma_{\pm}^2$
LaCl ₃	1	3	$27^{1/4} m$	$(a/27)^{1/4} / m$	$27m^4 \gamma_{\pm}^4$

Međujonske interakcije

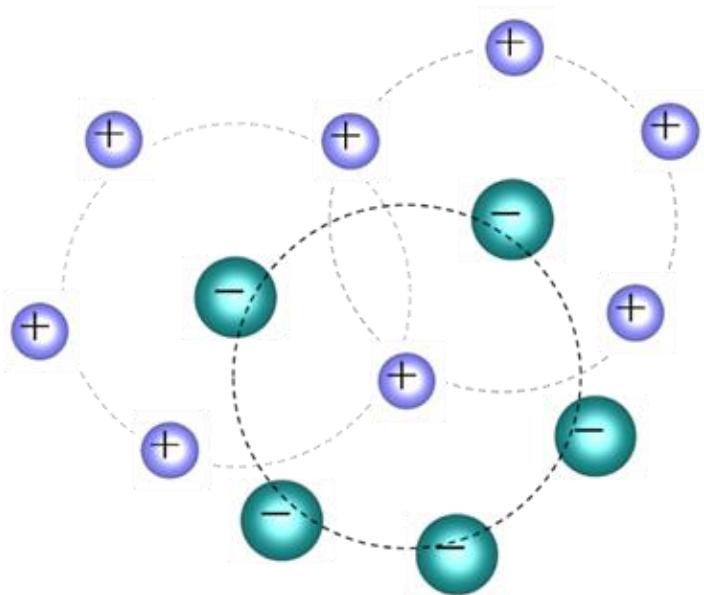


- Od čega (očekujete da) zavise jon-jon interakcije?

Međujonske interakcije

$$\Delta G_{j-j} = RT \ln \gamma_i$$

član po kom se hemijski potencijal razlikuje od idealnog rastvora, on takođe predstavlja neku molarnu slobodnu energiju i može da se poveže sa interakcijama koje nisu prisutne u idealno razblaženom rastvoru



$$\phi(r) = \phi_c(r) + \phi_a(r)$$

$$\phi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} f(r)$$

$$\phi(r) = \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \right) e^{-\frac{r}{r_D}}$$

$$\frac{1}{r_D} = \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\epsilon}}$$

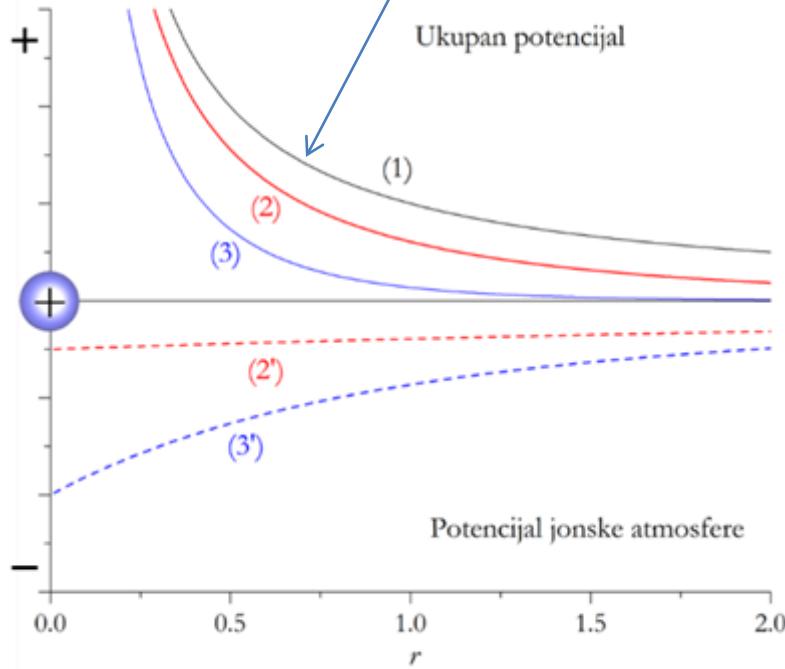
Debajevo rastojanje
ili Debajev radijus

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{jonska jačina}$$

$$r_D = \frac{0,304}{\sqrt{I}} \text{ nm}$$

Međujonske interakcije

$$\varphi(r) - \varphi_c(r) = \varphi_a(r) \quad \rightarrow \quad \phi_a(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r_D}$$



Prikaz pada potencijala s rastojanjem od središnjeg jona za: (1) beskonačno razblaženi rastvor, (2) i (3) - za rastvor konačne koncentracije kad su joni u elektrostatičkom polju vlastite jonske atmosfere.

Potencijal jonske atmosfere (krive 2' i 3') se dobija oduzimanjem potencijala centralnog jona (kriva 1) od ukupnog potencijala (krive 2 i 3). Kako je u hipotetičkom slučaju 2 Debajev radijus 4 puta veći od Debajevog radijusa za slučaj 3, potencijal jonske atmosfere u tački u kojoj je centralni jon ($r = 0$) je četiri puta manji, po absolutnoj vrednosti, nego u slučaju 3.

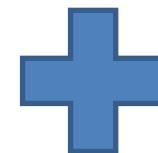
Međujonske interakcije

$$\phi_a(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r_D}$$



Dovodenje nanelektrisanja
u $r = 0$

$$\Delta G_{j-j} = RT \ln \gamma_i$$



$$w_i = -\frac{z_i^2 e^2}{4\pi\epsilon r_D}$$

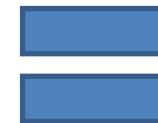
$$\Delta G_{j-j} = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon} \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\epsilon}}$$



$\times N_A / 2$

$$\Delta G_{j-j} = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon} \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\epsilon}}$$

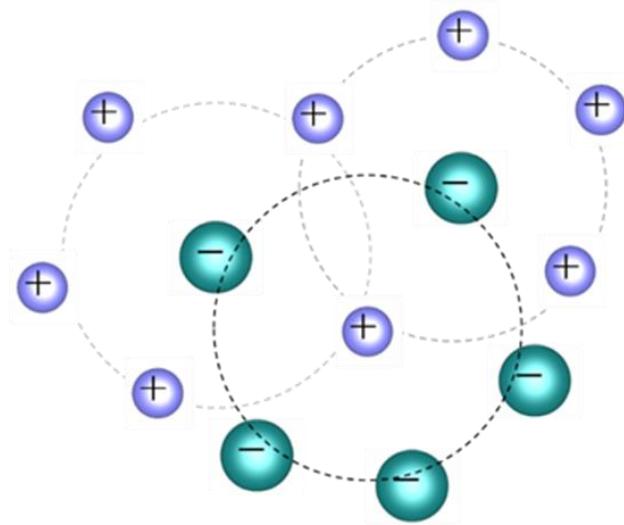
$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon} \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\epsilon}}$$



Međujonske interakcije

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\varepsilon} \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\varepsilon}}$$

$$-\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{2,303 \times 8\pi\varepsilon RT} \sqrt{\frac{2\rho F^2 I}{RT\varepsilon}}$$



$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

Debaj-Hikelov granični zakon

$$\log \gamma_i = -0,509 \cdot z_i^2 \sqrt{I}$$

vodeni rastvor na 25 °C

$$A = \frac{eF^2 \sqrt{2\rho}}{2,303 \cdot (RT\varepsilon)^{3/2} \cdot 8\pi}$$

Međujonske interakcije

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \log \gamma_+ + v_- \log \gamma_-}{v_+ + v_-}$$

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{v_+(-Az_+^2 \sqrt{I}) + v_-(-Az_-^2 \sqrt{I})}{v_+ + v_-}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-|(v_+ + v_-)}{(v_+ + v_-)} \sqrt{I} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$$



jonsko jedinjenje mora da bude neutralno:

$$v_+ |z_+| = v_- |z_-|$$

pa važi jednakost:

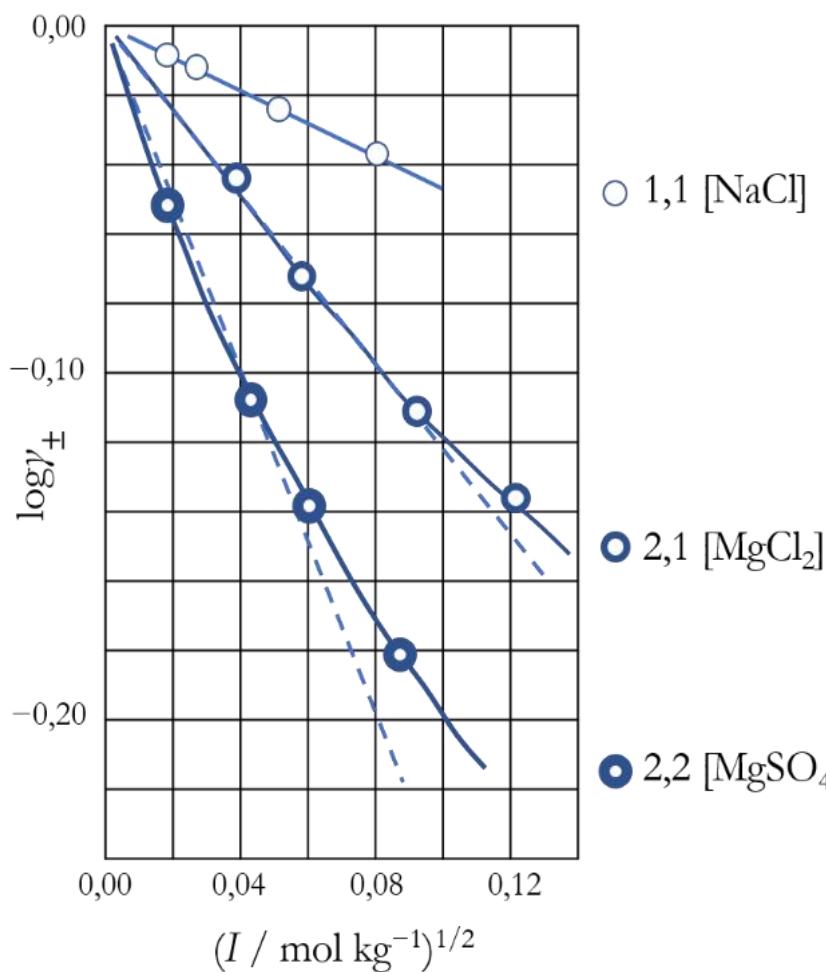
$$\begin{aligned} v_+ z_+^2 + v_- z_-^2 \\ = |v_+ z_- z_+| + |v_- z_+ z_-| \\ = (z_+ z_-)(v_+ + v_-) \end{aligned}$$

za vodeni rastvor na 25 °C, $A = 0,509 \text{ kg}^{-1/2} \text{ mol}^{1/2}$:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Međujonske interakcije

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$



isoljavanje

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} + BI$$

Konačna veličina jona

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} + BI$$

**Kako kontrolišemo
koeficijente aktivnosti?**