

PROCESI U ELEKTROLITIMA

Definicija i podela elektrolita

Elektroliti su hemijska jedinjenja u tečnom ili u čvrstom stanju, koja sadrže pokretne jone čijim kretanjem provode električnu struju. Elektrolit je drugi izraz za **jonski provodnik**. Prema tipu hemijske veze, elektroliti spadaju u klasu jonskih ili delimično jonskih jedinjenja. Čisto kovalentna, nepolarna jedinjenja, na primer benzen i CCl_4 , nisu elektroliti, jer su u normalnim uslovima isključivo molekularne strukture i ne sadrže jone.

Elektroliti su od izuzetne važnosti za elektrohemiju. S jedne strane, predstavljaju sredinu koja **sadrži reaktante elektrodnih procesa**, a s druge strane, svojom provodljivošću **omogućuju tok električne struje** kroz elektrohemiju celiju, što je jedan od neophodnih uslova za odigravanje elektrodnih procesa.

U zavisnosti od broja komponenti, elektroliti mogu da budu jednokomponentni i višekomponentni (rastvori). Jednokomponentni elektrolit mora, sam po sebi, da sadrži pokretne jonske vrste. U dvokomponentnim ili višekomponentnim rastvorima, bar jedna komponenta mora da daje slobodne jone, dok ostale mogu da budu i čisto molekulske prirode. Primeri jednokomponentnih elektrolita su kristalni AgI , rastop NaCl , glacijalna sirćetna kiselina. Primeri dvokomponentnih elektrolita su rastvor jonske soli u vodi ili rastopljena smeša dve soli.

Čvrsti elektroliti

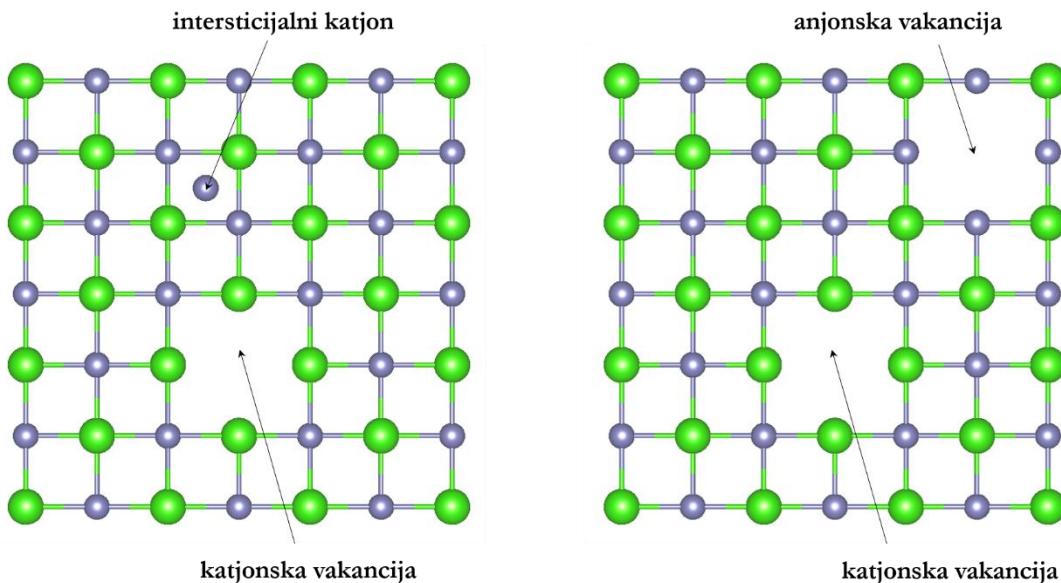
Pod čvrsttim elektrolitima podrazumevaju se čvrsta jedinjenja u kojima deo jona može da menja položaje u kristalnoj rešetki, pa zato pokazuju jonsku provodljivost. Pri tome se podrazumeva da je udeo elektronske provodljivosti, ako je uopšte ima, u ukupnoj provodivosti zanemarljivo mali.

Jonski kristali navode se u hemiji kao teorijski primeri za električne izolatore. Sastoje se isključivo od jona, koji se u **idealnoj** kristalnoj rešetki nalaze u uređenim, stalnim položajima i njihova energija termalnog kretanja u normalnim uslovima nije ni izbliza dovoljna da omogući promenu položaja. Provodna elektronska traka im je energetski toliko udaljena od valentne trake pa je koncentracija provodnih elektrona zanemarljiva. Međutim, među čvrstim jonskim jedinjenjima ima ipak mnogo onih koja pokazuju veću ili manju jonsku provodljivost, što ih svrstava u elektrolite. Ova osobina čvrstih jonskih jedinjenja tumači se postojanjem **defekata u kristalnoj rešetci**. Elektrolitičke osobine čvrstih elektrolita zavise od **tipa i koncentracije defekata** u kristalnoj rešetki.

Čvrsti elektroliti sa sopstvenim i primesnim defektima kristalne rešetke

Kod čisto jonskih kristala kao što su LiCl, NaCl, NaI i drugi, mogu da se javi **sopstveni** i **primesni** defekti. Sopstveni defekti nastaju pri brzoj kristalizaciji i može da se razlikuje dva tipa ovih defekata. Prva vrsta, defekti **Frenkelovog tipa**, nastaju kad se neki od jona, obično onaj s manjim poluprečnikom, nađe zarobljen na neodgovarajućem, pogređnom, mestu u kristalnoj rešetki i pa njegov pravi položaj u rešetci ostaje upražnjen ([slika II.1](#)). U literaturi se ovi neodgovarajući jonski položaji zovu **intersticije**, a jon na neodgovarajućem mestu **intersticijalni jon**. Nepotpuno mesto zove se **šupljina** (vakancija). Zbog elektroneutralnosti, koncentracija intersticijalnih jona jednaka je koncentraciji šupljina. Zbog visoke energije aktivacije, kretanje intersticijalnog jona praktično je nemoguće, a pokretljivi su samo joni u susedstvu šupljine. Jon u susedstvu šupljine može da pređe u položaj šupljine, ostavljajući upražnjenim svoj prethodni položaj. Srednja dužina putanje jona pri ovom načinu kretanja bliska je njegovom kristalografskom poluprečniku. Dugačke razdaljine prevaljuje, zapravo, šupljina krećući se u suprotnom smeru od smera kretanja jona. Pri tome, ako je šupljina formirana tako što anjon nije zauzeo odgovarajuće mesto u rešetci (anjonska vakancija), ona

se može formalno smatrati pozitivnim naelektrisanjem, pa će njeno kretanje prilikom uspostavljanja električnog polja kroz čvrst elektrolit odgovarati kretanju pozitivnog naelektrisanja. Situacija je analogna u slučaju katjonske vakancije, koja se u električnom polju kreće kao negativno naelektrisana čestica.



Slika II.1. Oblici sopstvene defektnosti jonske kristalne rešetke. Naznačeni su upražnjeni jonski položaji (vakancije) i intersticijalni joni; levo – defekti Frenkelovog tipa; desno – defekti Šotkijevog tipa.

Drugu vrstu sopstvenih defekata čine defekti **Šotkijevog tipa**. Oni nastaju ako, zbog brze kristalizacije, neki jonski položaji u rešetki ostanu upražnjeni. Elektroneutralnost ostaje očuvana jer ostaje upražnjen i odgovarajući (ekvivalentni) broj jonski položaja suprotno nanelektrisanog jona. Na taj način kristalu nedostaje određeni formulskih jedinica u odnosu na idealno uređen kristal, pa ima i manju gustinu u odnosu idealno uređen kristal. Kao i u slučaju defekata Frenkelovog tipa, na malim razdaljinama pokretni su katjoni i anjoni, a na velikim razdaljinama pokretne su, u stvari, njihove šupljine. Koncentracija nosilaca električne struje jednaka je koncentraciji katjonskih i anjonskih šupljina. Katjonske i anjonske šupljine mogu vremenom da se rekombinuju, što vodi uređenju rešetke

i gubitku provodljivosti. Međutim, zbog vrlo male koncentracije defekata verovatnoća rekombinacije u praksi je neznatna i kristal trajno zadržava elektrolitičke osobine.

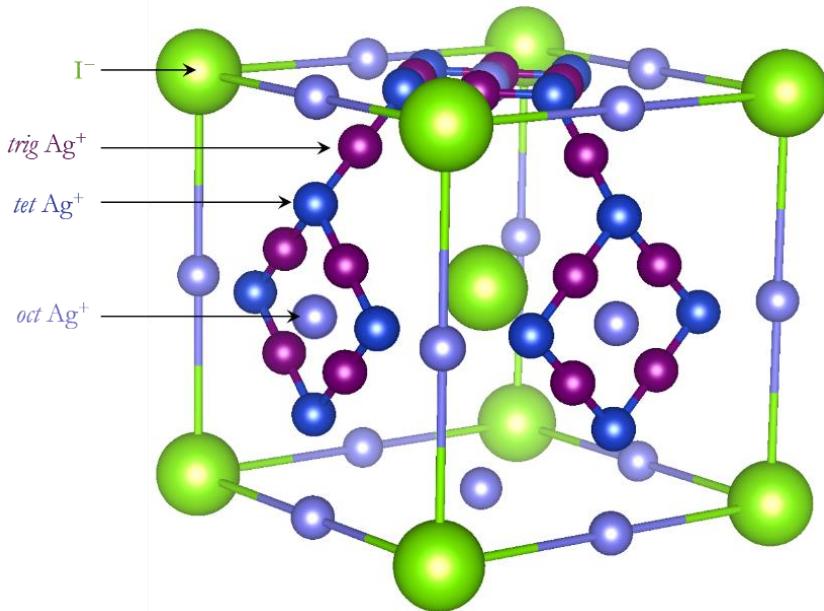
Primesni defekti nastaju prilikom brze kristalizacije iz rastvora koji sadrže jonske nečistoće.

Ako, na primer, NaCl kristališe iz rastvora koji sadrži primesu CaCl₂, na nekim mestima u kristalnoj rešetki predodređenim za jone Na⁺ mogu da se nađu joni Ca²⁺. U tom slučaju, da bi elektroneutralnost kristala ostala očuvana, na svaki ugrađeni dvovalentni katjon, jedan položaj jona Na⁺ u kristalnoj rešetci mora da ostane upražnjen. U ovom slučaju, koncentracija primesnih jona odgovara koncentraciji pokretnih katjonskih šupljina. Građenje primesnih defekata ne umanjuje verovatnoću nastajanja i sopstvenih defekata, tako da se oni javljaju istovremeno. Kad postoje uslovi za nastajanje primesnih defekata, njihova koncentracija obično prevazilazi koncentraciju sopstvenih defekata za nekoliko redova veličine.

Čvrsti elektroliti sa strukturnim defektima

Još 1914. godine primećeno je da čvrsti AgI na 147 °C ima fazni prelaz kad mu provodljivost sa vrednosti 10⁻⁶ skače na oko 0,1 Ω⁻¹ cm⁻¹. Ta pojava protumačena je pomoću rendgenostruktурне analize. Naime, na toj temperaturi se dešava fazni prelaz kada heksagonalna rešetka (β -faza AgI), karakteristična za niže temperature, prelazi u kubnu rešetku (α -fazu), u kojoj nepokretni jodidni anjoni prave zapreminski centrirano kubnu rešetku. Katjonima srebra, kojih stohiometrijski ima kao i jodidnih jona, dva po elementarnoj celiji, stoje na raspolaganju 42 energetski jednakih položaja, koje oni zauzimaju po zakonima statistike, (slika II.2). Na taj način srebrni katjoni, uz minimalnu energiju aktivacije reda samo 10 kJ mol⁻¹, prelaze iz popunjene u nepotpunjene položaje i ova pokretljivost jednak je u sve tri dimenzije. Pri tome veliki broj praznih katjonskih položaja predodređen je samom kristalografskom strukturu, tj. nije posledica neidealnosti kristalne rešetke. Ova, takozvana **strukturna defektnost**, omogućuje najveće do sada poznate provodljivosti kod čvrstih jonskih

jedinjenja, jer su skoro svi katjoni visoko pokretni, kao u tečnosti. α -faza AgI se, zbog toga, u određenim izvorima opisuje i kao čvrsta faza s tečnom katjonskom podrešetkom.



Slika II.2. 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), prema Mellanderu i saradnicima (*Phys. Scr.* 22 541 (1980)]

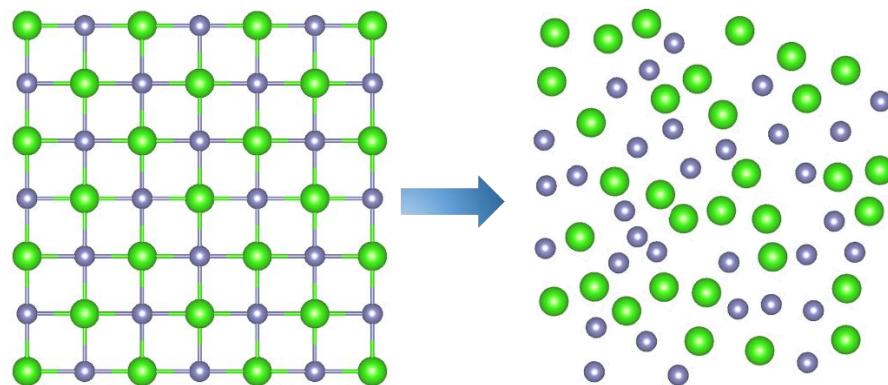
Pomoću srebro-jodida sintetisani su čvrsti elektroliti koji i na sobnoj temperaturi imaju koncentraciju pokretnih katjona blisku $\alpha\text{-AgI}$. To su jedinjenja opšte formule $M\text{Ag}_4\text{I}_5^{(5,6)}$, gde M označava kalijum, amonijum ili rubidijum. Nađena su i brojna druga jedinjenja koja, zbog strukturne defektnosti, na relativno niskim temperaturama pokazuju provodljivosti bliske provodljivostima koncentrovanih vodenih rastvora jakih elektrolita. Na primer, monokristalni $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ima pokretni natrijumov katjon, čija je pokretljivost velika u ravni osa a i b elementarne ćelije, a neznatna duž c ose⁽⁷⁾. Zanimljiv je i keramički elektrolit $\text{ZrO}_2\cdot 0,15\text{CaO}$, jer mu je pokretan anjon kiseonika⁽⁸⁾, mada mu provodljivost na sobnoj temperaturi nije naročito velika (videti [sliku II.33](#)). Kod sopstvene

i kod primesne defektnosti jonske šupljine imaju pokretljivost dugog ranga, dok kod strukturne defektnosti, takvu pokretljivost imaju sami joni.

Rastopi soli

Soli imaju veoma različite temperature topljenja, što zavisi od položaja njihovih konstituenata u periodnom sistemu. Čisto jonske soli, kao što su alkalni i zemnoalkalni halogenidi, imaju vrlo visoke temperature topljenja, dok soli pretežno molekulskog karaktera, kao što su halogenidi aluminijuma i dvovalentne žive, imaju relativno niske tačke topljenja. Hloridi četvorovalentnog titana i četvorovalentnog kalaja tečni su već na sobnoj temperaturi.

Prilikom topljenja soli njena gustina opada u proseku za oko 10%, i pri tome se gotovo potpuno gubi uređenost koja odlikuje kristal ([slika II.3](#)). Time svi joni dobijaju veliku pokretljivost. Koncentracija jona zavisi od udela jonske veze. U rastopima čisto jonskih soli svi katjoni i anjoni su pokretni, dok u rastopima soli sa udelom kovalentne veze deo molekula ne disosuje na jone. Joni udruženi u molekule ne spadaju u slobodne, pokretne jone i ne učestvuju u električnoj provodljivosti.



Slika II.3. Prikaz promene strukture jonskog jedinjenja prilikom faznog prelaza čvrsto-tečno.

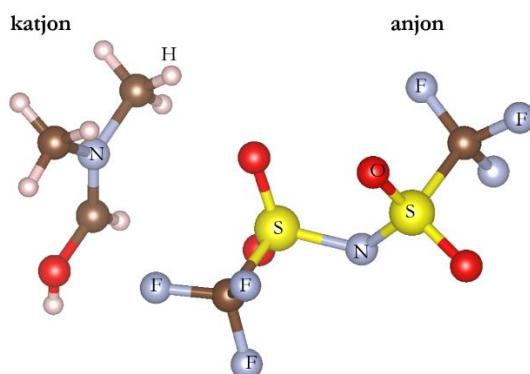
Odlika rastopa jonskih soli je da se dobro mešaju u svim odnosima. Binarni sistemi u kojima su obe komponente čisto jonske soli, kao na primer rastopljeni sistem KCl-LiCl malo se razlikuju u

strukturnom i u elektrolitičkom pogledu od jednokomponentnih rastopa KCl ili LiCl. Topljenjem, bilo jednokomponentnih jonskih soli bilo njihovih smeša, svi joni postaju pokretni. U binarnim rastopljenim sistemima sastavljenim od jedne jonske i jedne pretežno kovalentne soli, kovalentna so ima nižu tačku topljenja i mali broj pokretnih jona. Jonska so je ta koja sistemu daje visoku koncentraciju pokretnih jona. U ovakvim sistemima, zbog različite prirode komponenti, može da se javi ograničena rastvorljivost jonske soli. Ako su obe soli u tečnom stanju, može da dođe do pojave parcijalno mešljivih tečnosti. Binarni rastopljeni sistemi koje čine jonske i kovalentne komponente, u fizičkohemijskom smislu ne razlikuju se od rastvora jonske soli u vodi, osim možda po višoj temperaturi topljenja.

Jonske tečnosti

Dok su jonski kristalijedinjenja karakterisana visokim stepenom uređenosti i, po pravilu, izuzetno visokim temperaturama topljenja, postoji velika porodica jonskih jedinjenja koja tečna na temperaturama koje su bliske sobnoj. Naime, klasični jonski kristali, poput NaCl, imaju anjone i katjone koji su bliskih radiusa (iako su anjoni po pravilu veći), pa jake elektrostatičke interakcije rezultuju uređenju jona u kristalnu rešetku. Međutim, još od kraja XIX veka poznata su jonska jedinjenja koja su tečna na temperaturi ispod 100 °C, a od pedesetih godina prošlog veka za ovakva jedinjenja odomaćio se naziv **jonske tečnosti**. Uzrok nepostojanja uređenosti u kristalnu rešetku je velika razlika u radijusima anjona i katjona što rezultuje malim vrednostima energije kristalne rešetke, pa time i niskim temperaturama topljenja. Stoga, formalno gledano, jonske tečnosti su rastopi soli, ali njihov naziv potiče od toga što su tečne u rasponu temperatura u kojima je i većina rastvarača koji se uobičajeno koriste tečna. Posebno su značajne jonske tečnosti koje su tečne na sobnoj temperaturi i u današnje vreme imaju sve značajniju ulogu u elektrohemiji.

Za razliku od uobičajenih jonskih jedinjenja, kod jonskih tečnosti su, po pravilu, katjoni veliki, i najčešće su katjoni imidazola, triazola, piridina, tiazola i drugih ([slika II.NEW1](#)), a anjoni mogu biti različitih veličina. Kombinovanjem različitih katjona sa anjonima, kao i različitim vidovima njihove hemijske modifikacije, do danas je otkriveno preko milion jonskih tečnosti. Ono što je posebno bitno je da je hemijskom modifikacijom katjona i anjona, kao i njihovim različitim kombinovanjem, moguće kontrolisati fizičkohemijska svojstva jonskih tečnostim kao što su temperatura topljenja, gustina, viskoznost i druge. Jonske tečnosti se obično odlikuju visokom temperaturskom stabilnošću, zanemarljivim naponom pare i širokim temperaturskim opsegom u kom su tečne. Viskoznost je tipično manja od 100 cP i značajno opada sa porastom temperature. Provodljivosti jonskih tečnosti se kreću do 1 S m^{-1} . Karakteristično za jonske tečnosti je da nisu lako podložne elektrohemijskim transformacijama, što je od velikog značaja za elektrohemijске primene.



Slika II.NEW. di-methyl-formamidium bis-(tri-fluoro-methane-sulfon-yl)amide (Allan Jay P. Cardenas and Molly O'HaganActa Crystallogr E Crystallogr Commun. 2016 Sep 1; 72(Pt 9): 1290–1292. Published online 2016 Aug 12. doi: 10.1107/S2056989016012251)

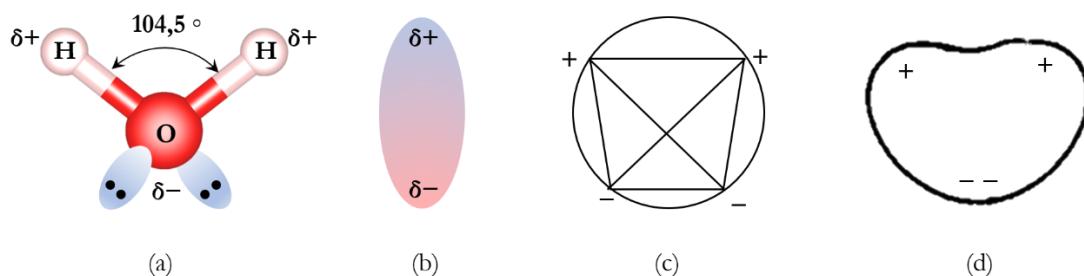
Elektrolitički rastvori

U praksi, kao elektroliti najčešće se koriste elektrolitički rastvori. Oni se dobijaju rastvaranjem jednog ili više jonskih jedinjenja u odgovarajućem rastvaraču. S obzirom da se rastvara jonsko jedinje,

rastvarač mora da bude polaran. Najčešće, kao rastvarač se koristi voda. Međutim, voda je protični rastvarač, pa može da reaguje sa drugim jedinjenjima. Primer su svakako alkalni elementi koji burno reaguju sa vodom. Zbog toga je u elektrohemiji česta primena aprotičnih rastvarača, koji svakako moraju da ispunе uslov polarnosti, kako bi rastvaranje jonskog jedinjenja uopšte bilo moguće.

Vodeni elektrolitički rastvori

Zbog polarnosti molekula, voda je dobar rastvarač jonskih jedinjenja. Hemijske veze u molekulu vode ostvarene su preklapanjem $s\sigma$ hibridnih orbitala kiseonika i s orbitala vodonika. Zajedničke orbitale međusobno zaklapaju ugao od $104,5^\circ$. Na atomima H lokalizovano je parcijalno pozitivno naelektrisanje, dok je atom kiseonika nosi parcijalno negativno naelektrisanje ([slika II.4a i b](#)). Molekuli vode mogu da se posmatraju kao dipoli. Dipolni moment molekula vode je $6,24 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Međutim, raspodela naelektrisanja je takva da je molekul vode, u stvari, električni kvadrupol. Molekuli vode se u literaturi predstavljaju modelom dipola ([slika II.4 c](#)) ili se prikazuje njihov prostorni izgled ([slika II.4d](#)).



Slika II.4. Raspored vezujućih orbitala (a), raspored nanelektrisanja (b) i modeli molekula vode kakvi se koriste u literaturi (c i d).

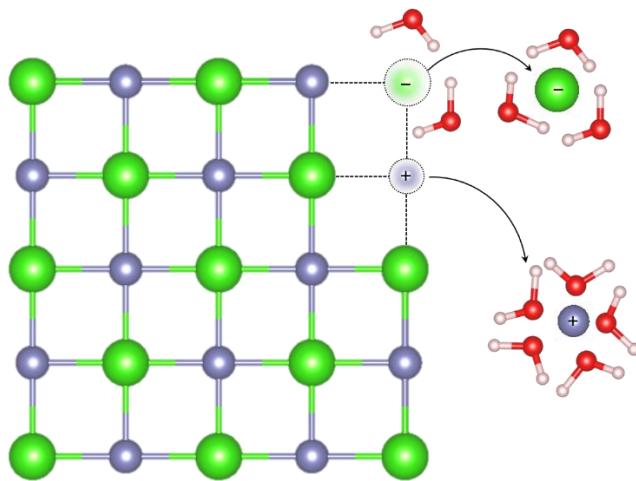
Molekuli vode u čistoj vodi, zbog njihove polarnosti u vrlo maloj meri disosuju na jone H^+ (odnosno H_3O^+) i OH^- jone. Približno tek svaki milioniti molekul disosovan je na sobnoj temperaturi. Disocijacija je ravnotežni proces na koji može da se primeni izraz za konstantu ravnoteže:

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

Zbog slabe disocijacije, koncentracija disosovanih molekula je zanemarljiva u odnosu na koncentraciju nedisosovanih molekula. Zbog toga, koncentracija nedisosovane vode, $[\text{H}_2\text{O}]$, može da se smatra stalnom, iz čega sledi:

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

K_w je konstanta koja se naziva **jonski proizvod vode**. Vodu bez velike greške možemo da smatramo za čisto molekulsku tečnost, jer je njeni disocijacijski pravilnosti praktično zanemarljivi. Zbog mogućnosti stvaranja vodoničnih veza između molekula, njihov raspored nije sasvim neuređen, već postoje skupovi molekula unutar kojih vlada uređenost kratkog dometa, koja podseća na uređenost u zaledenoj vodi. To je ustanovljeno eksperimentima rasejanja X-zračenja i elektrona. Kad se u vodu unesu joni, npr. rastvaranjem NaCl , dolazi do poremećaja normalnog rasporeda molekula. Zbog dipolnog karaktera vode i elektrostatičkog dejstva jona, dolazi do usmeravanja molekula vode oko jona, na račun poremećaja reda koji je vladao pod uticajem vodoničnih veza. Sama pojava vezivanja molekula rastvarača za jone u rastvoru zove se **solvatacija**. U procesu solvatacije kulonske sile katjon-anjon, koje vladaju u jonskom kristalu, bivaju zamenjene složenim van der Waalsovim silama jon-molekul ([slika II.5](#)).



Slika II.5. Ilustracija rastvaranja jonskog kristala u vodi i nastanka hidratisanih jona. Obratiti pažnju da su su molekuli vode orijentisani parcijalno negativno nanelektrisanim delom molekula ka katjonu, odnosno parcijalno pozitivno nanelektrisanim delom ka anjonu.

Pošto iskustvo pokazuje da je toplota rastvaranja vrlo mala u odnosu na entalpiju građenja kristalne rešetke, sledi da su sile interakcije jon-molekul međudejstva približne silama jon-jon međudejstva u kristalu. Međutim, porast nereda u procesu rastvaranja je znatan, pa sledi da je proces rastvaranja spontan prvenstveno zbog entropijskog uticaja. Rastvaranje jonskog kristala u vodi predstavlja veliku promenu u elektrolitičkom smislu. Sam jonski kristal, iako je sastavljen od jona, loš je provodnik jer je najveći broj jona nepokretan zbog prirode čvrstog stanja. S druge strane, molekuli vode su pokretni, ali zbog kovalentne prirode hemijske veze neznatni deo molekula je disosovan, pa je voda zbog toga loš provodnik. Rastvaranjem jonskog kristala u vodi ceo sistem postaje tečan, pa svi joni poreklom iz jonske soli postaju pokretljivi kao u tečnom stanju. Na ovaj način od dva zasebna loša elektrolitička provodnika dobija se rastvor koji je izuzetno dobar elektrolitički provodnik. Kod jedinjenja u kojima hemijska veza nije čisto jonskog tipa, pri rastvaranju u vodi jedan deo molekula ostaje nedisosovan. Potpuna disocijacija zahteva toliku količinu toplote koja ne može da se nadoknadi odgovarajućim porastom entropijskog sabirka slobodne energije. Za elektrohemiju je od posebnog značaja činjenica

da je **H₂O elektroaktivan molekul**. Naime, u molekulu vode, vodonik ima oksidacioni broj +1, a kiseonik -2. To znači da se voda može i oksidovati i redukovati. Redukcijom molekula vode nastaje H₂, a oksidacijom O₂. U elektrohemijskoj praksi usvojeno je da se izdvajanje gasova naziva **evolucijom**, bez obzira da li je reč o anodnom ili katodnom izdvajanju gasova. Pored toga, što se elektrolizom vode mogu dobiti čiti H₂ i O₂, što ima veliku praktičnu primenu, gore navedena činjenica navodi na zaključak da je ispitivanje elektrohemijskih procesa u vodenim elektrolitičkim rastvorima moguće samo u granicama između potencijala evolucije vodonika i potencijala na kom kreće evolucija kiseonika.

Aprotični elektrolitički rastvori

Vodeni rastvori su nepogodni za ispitivanje elektrodnih reakcija u kojima učestvuju alkalni i zemnoalkalni metali, zbog njihove burne hemijske reakcije s vodom uz istiskivanje vodonika i nastanak hidroksida. Zbog toga se u novije vreme u elektrohemiji koriste rastvarači koji ne sadrže reaktivni vodonik i koji se zovu aprotični rastvarači. Među aprotičnim rastvaračima od posebnog značaja su oni koji imaju visoke relativne dielektrične propustljivosti (dielektrične konstante), pa zato dobro rastvaraju jonska jedinjenja i omogućuju velike stepene disocijacije. **Tabela II.1** sadrži neke od pogodnih aprotičnih rastvarača i njihove fizičkohemijske osobine.

Tabela II.1. Fizičkohemijske odlike nekih aprotičnih organskih rastvarača na 25 °C: temperature topljenja (T_{top}) i ključanja (T_{klj}), relativna dielektrična propustljivost (ϵ_r) i dinamički koeficijen viskoznost (η). U poslednjem redu dati su podaci za vodu.

naziv i oznaka rastvarača	$T_{\text{top}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{klj}} / ^\circ\text{C}$	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*
dimetoksielan (DME)	-58	83	7,2	1
voda	0	100	88	0,89

(*zbog više temperature topljenja, podaci za EC se odnose na temperaturu 40 °C)

Zbog nešto nižih dielektričnih propustljivosti, rastvorljivost jonskih soli u ovim rastvaračima, u proseku, niža je nego u vodi. Ovi rastvori su, ipak, dovoljno dobri elektroliti i u sve većoj meri koriste se u raznim oblastima elektrohemije. Sva teorijska saznanja koja se odnose na vodene elektrolitičke rastvore mogu, bez bitnih izmena, da se primenjuju i na aprotične elektrolitičke rastvore.

Ravnotežni procesi u elektrolitičkim rastvorima

Od samih početaka razvoja elektrohemije vodeni elektrolitički rastvori su najčešće ispitivani, zahvaljujući dostupnosti vode i velikoj rastvorljivosti jonskih jedinjenja u njoj. Zbog toga je i teorija ravnotežnih procesa razvijana i razvijena prvenstveno za vodene rastvore. Dalji tekst odnosi se na ovaj tip elektrolita. U ravnotežne procese u vodenim elektrolitičkim rastvorima spadaju jon-molekul i jon-jon međudejstva. Podrazumeva se da je elektrolit u ravnotežnom stanju kada je izvan polja dejstva sila (električnih, mehaničkih) koje izazivaju kretanje jona i remete spontano ustanovljen međusobni raspored jona i molekula.

Interakcije jon-molekul u elektrolitičkim rastvorima

Ako se beskonačno udaljeni jon u vakumu, gde je van dejstva bilo kakvog elektrostatickog polja, prenese u rastvarač, dolazi do solvatacije i termodinamičke funkcije stanja jona se menjaju. Ako u rastvoru nije bilo drugih jona, toplotni efekat (promena entalpije), kao i druge promene termodinamičkih funkcija stanja, posledica su isključivo međudejstva jona s molekulima rastvarača. Eksperimentalno ispitivanje ovog međudejstva je otežano činjenicom da je praktično neizvodljivo da se jon iz beskonačnosti dovodi u posmatrani rastvor, nego se rastvor praktično dobija rastvaranjem jonskih jedinjenja u pogodnom rastvaraču. Stoga je termodinamika međudejstva jon-molekul povezana neposredno s termodinamikom građenja/razgradnje kristalne rešetke i s termodinamikom rastvaranja, što je tema sledećeg poglavlja.

Definicija i eksperimentalno određivanje entalpije solvatacije

Eksperimentalno iskustvo pokazuje da se prilikom rastvaranja jonskih jedinjenja u vodi temperatura rastvora menja vrlo malo. To ukazuje da se entalpija rastvora malo razlikuje od zbiru entalpija soli i vode od kojih je sačinjen rastvor. Toplotni efekat koji prati rastvaranje 1 mola čvrste supstancije da bi se nagradio rastvor date koncentracije predstavlja **integralnu toplotu (entalpiju) rastvaranja** (ΔH_r). Ova veličina lako se meri kalorimetrijski. Toplota rastvaranja zavisi od koncentracije zbog mogućih jon-jon međudejstava. Pri beskonačnom razblaženju mogućnost jon-jon međudejstava svedena je na zanemarljivu meru, pa to olakšava zasebno ispitivanje međudejstva jona sa okolnim molekulima. Ako se ne naglasi drugačije u daljem tekstu, pod toplotom rastvaranja podrazumeva se toplotni efekat koji prati rastvaranje jednog mola supstancije u beskonačno velikoj količini rastvarača.

U procesu rastvaranja jonske soli, menja se sredina koja okružuje pojedine jone. Svaki katjon u kristalu okružen je određenim brojem anjona i obrnuto, i između njih vladaju elektrostaticke sile

koje opisuje Kulonov zakon. Posle prelaska u rastvor, svaki jon biva okružen molekulima rastvarača, tj. postaje solvatisan (ili, u vodenoj sredini, hidratisan). S obzirom da je entalpija rastvaranja bliska nuli, zaključuje se da je energija veze jona sa okolinom u jonskom kristalu vrlo bliska energiji veze jona s molekulima rastvarača. Drugim rečima, ako se skup beskonačno udaljenih katjona i anjona, kad između njih nema nikakvog međudejstva, vrati u stanje kristalne rešetke ili u stanje rastvora, toplotni efekti oba procesa imaju slične vrednosti. Toplotni efekat koji prati građenje 1 mola kristalne supstancije od skupa međusobno beskonačno udaljenih jona, predstavlja **entalpiju kristalne rešetke** (ΔH_c). **Entalpija solvatacije** (ΔH_s) definiše se kao toplotni efekat koji prati prenošenje jednog mola nekog jonskog jedinjenja iz stanja nezavisnih (međusobno beskonačno udaljenih) jona u vakumu u stanje nezavisnih jona u rastvoru.

U zamišljenom eksperimentu, sistem nezavisnih jona može se preneti iz vakuuma u rastvor neposredno, ili s međustupnjem građenja kristalne rešetke pa njenim rastvaranjem. Pošto po Hesovom zakonu toplotni efekat duž oba ova puta mora da bude isti, očigledno je da je razlika entalpije solvatacije i entalpije kristalne rešetka jednaka entalpiji rastvaranja:

$$\Delta H_r = \Delta H_s - \Delta H_c$$

Merenje entalpije solvatacije na osnovu same njene definicije je neizvodljivo jer ne može da se praktično ostvari polazno stanje, tj. sistem međusobno nezavisnih beskonačno udaljenih jona. Zbog toga se za merenje entalpije solvatacije primenjuje posredna metoda zasnovana na Hesovom zakonu, odnosno posredno preko entalpije kristalne rešetke i topote rastvaranja. Metoda je prikazana na [slici II.6.](#)

Ako se uzmu jedan mol natrijuma i pola mola hlora, može da se, idući gornjim reakcionim putem udesno, njihovim sjednjavanjem dođe do čvrstog NaCl (sasvim desno). Izmereni toplotni efekat (ΔH_f) predstavlja entalpiju nastajanja čvrstog NaCl. Ovo određivanje može lako da se izvede u kalorimetarskoj bombi. Međutim, čvrsti NaCl može se dobiti i drugim reakcionim putem, pri čemu

ukupan topotni efekat mora biti isti. Donjim reakcionim putem, prvo se natrijum isparavanjem dovede do stanja atomske pare. To zahteva dovođenje entalpije isparavanja, ΔH_{isp} . Ispareni atom natrijuma se, zatim, ionizuje što zahteva entalpiju ionizacije, $\Delta H_{\text{j+}}$. Hlor se disosuje do atoma, uz utrošak polovine entalpije disocijacije, $1/2\Delta H_{\text{dis}}$ i ionizuje uz utrošak entalpije ionizacije, $\Delta H_{\text{j-}}$ (u ovom slučaju afinitet prema elektronu). Sve ove entalpije mogu da se mere eksperimentalno: entalpija isparavanja iz termodynamičkih merenja napona pare u zavisnosti od temperature, a entalpije disocijacije i ionizacije iz spektroskopskih merenja. Entalpija disocijacije određuje se iz molekulskih spektara, a entalpija ionizacije iz atomskih spektara. Na kraju, čvrst NaCl se gradi iz Na^+ i Cl^- jona uz oslobađanje entalpije kristalne rešetke, koja je takođe nedostupna direktnom merenju. Međutim, ΔH_C može da se izračuna korišćenjem Hesovog zakona na osnovu dva reakciona puta (I i II, [slika II.6](#)), kao:

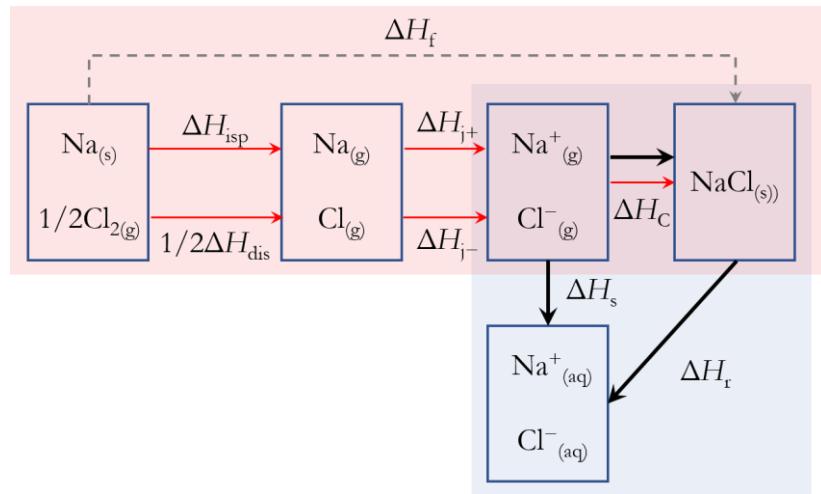
$$\Delta H_C = \Delta H_f - (1/2\Delta H_d + \Delta H_{\text{j-}} + \Delta H_{\text{isp}} + \Delta H_{\text{j+}})$$

S obzirom na to da je entalpija nastajanja negativna, a sve ostale pozitivne, jasno je da je entalpija kristalne rešetke veliki negativni broj. Dalje, kako je sada poznata ΔH_C , a entalpija rastvaranja se lako određuje eksperimentalno, entalpija solvatacije se nalazi kao:

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

Na desnoj strani ove jednačine nalaze se eksperimentalno merljive vrednosti, pa je to put da se i entalpija solvatacije eksperimentalno meri. S obzirom da je ΔH_C veliki negativan broj, a ΔH_r ima male vrednosti (pozitivne ili negativne), jasno je i da je ΔH_s veliki negativan broj.

U literaturi postoje brojne tablice eksperimentalnih podataka o izmerenim entalpijama solvatacije različitih jedinjenja u različitim rastvaračima. Treba imati na umu da ovom metodom ne mogu da se mere entalpije solvatacije pojedinačnih jonskih vrsta, već samo ukupna entalpija solvatacije ispitivanog jedinjenja.



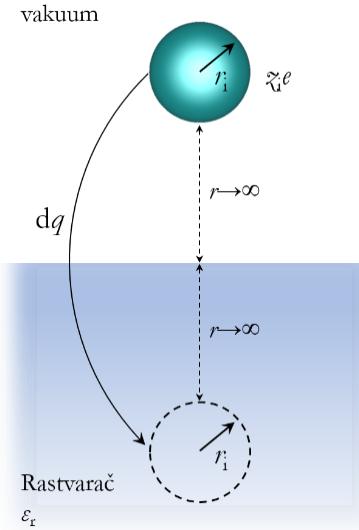
Slika II.6. Prikaz termohemijskog ciklusa za određivanje entalpije solvatacije na osnovu eksperimentalno dostupnih podataka i Hesovog zakona. Posebno su označeni ciklusi koji se koriste za određivanje ΔH_s i ΔH_c .

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul međudejstva po Bornu

Born⁽⁹⁾ je, pokušavajući da teorijski proceni vrednosti entalpije solvatacije, pošao od pretpostavke da je reč o veličini čisto elektrostatičke prirode. Ona je određena promenom energije elektrostatičkog polja jona prilikom prelaska iz vakuma u sredinu, kontinuum, neke druge dielektrične propustljivosti. Naelektrisanje jona određeno je proizvodom $q = \chi \cdot e$ gde je χ valentnost, a e elementarno naelektrisanje, koje iznosi $1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Elektrostatičko polje oko jona ima sfernu simetriju. Njegov potencijal je, na osnovu Kulonovog zakona elektrostatičkog privlačenja, obrnuto srazmeran rastojanju, i na rastojanju jednakom radijusu jona, r_i , (tj. na površini jona) iznosi:

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

gde je ϵ_0 dielektrična propustljivost vakuma ($8,85 \cdot 10^{-12}$ C² N⁻¹m⁻²). Rad dovođenja naelektrisanja d q sa beskonačnog rastojanja u tačku u kojoj je potencijal elektrostatičkog polja ϕ , prema pravilima elektrostatike, iznosi $\phi d\phi$.



Slika II.NEW2. Prenos jona radijusa r_i i nanelektrisanja $z_i e$ iz vakuma u rastvarač relativne dielektrične propustljivosti ϵ_r .

Proces solvatacije, prenošenje jona iz vakuma u rastvarač, može da se shvati kao dvostepeni proces: poništavanje elektrostatičke energije jona u vakumu i nastajanje elektrostatičke energije jona u rastvaraču. Stoga, ukupan rad za prenošenje nanelektrisanja $z_i e$ iz vakuma u neku sredinu (rastvarač), karakterisanu relativnom dieletričnom propustljivošću ϵ_r , može da se sračuna kao suma rada nestajanja elektrostatičkog polja u vakuumu i rada nastajanja elektrostatičkog polja jona u datoј sredini ([slika II.NEW2](#)) kao:

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

Rešavanje ovog izraza kao rešenje daje:

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

Dobijeni izraz daje rad po jednom jonu, dok se množenjem sa Avogadrovim brojem dobija rad po molu, što upravo predstavlja slobodnu energiju solvatacije po jednom molu jonske vrste ($\Delta G_{s,i}$):

$$\Delta G_{s,i} = -\frac{N_A}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z_i^2 e^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)$$

Ovo je **Bornov izraz za slobodnu energiju solvatacije** posmatrane jonske vrste. On proistiće iz pretpostavke da razlika energija pre i posle solvatacije potiče samo od promene energije elektrostatickog polja jona. Pošto je recipročna vrednost relativne dielektrične propustljivosti vode daleko manja od jedinice, zbir u zagradi ne može da utiče na predznak slobodne energije. Ukoliko se uradi analiza ovog izraza uz pretpostavku tipične vrednosti jonskog radijusa od oko 1 Å, dobija se da je slobodna energija solvatacije reda $-10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. S obzirom na to da je reč o velikom negativnom broju, proizilazi, na osnovu II zakona termodinamike, da je solvacija uvek izrazito spontani proces. Zato je stanje solvatisanog jona mnogo stabilnije od stanja nezavisnih jona.

Provera ispravnosti teorije zasniva se na poređenju rezultata izračunavanja sa odgovarajućim eksperimentalnim merenjima. S obzirom na to da se eksperimentalnim putem meri topotni efekat, odnosno entalpija solvatacije, neophodno je da se izraz za slobodnu energiju preračuna u izraz za entalpiju. To može da se izvede pomoću Gibbs-Helmholcove jednačine, $H = G + TS$:

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

u kojoj figuriše i entropija solvatacije:

$$\Delta S_{s,i} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{s,i}}{\partial T} \right)_P = N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \frac{1}{\varepsilon_r^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_P$$

Konačno, za entalpiju solvatacije jednog mola date jonske vrste dobija se:

$$\Delta H_{s,i} = -N_A \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{T}{\varepsilon_r^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_P \right]$$

U ovoj jednačini nalazi se prvi izvod relativne dielektrične propustljivosti vode po temperaturi pri stalnom pritisku. Radi procene ove veličine, u [tabeli II.2](#) date su vrednosti dielektrične propustljivosti vode na nekoliko temperatura.

Tabela II.2. Relativne dielektrične propustljivosti vode, ϵ_r , na različitim temperaturama (°C)

$\theta / ^\circ\text{C}$	ϵ_r
0	87,74
25	78,30
50	69,91
80	61,02
100	55,72

Relativna dielektrična propustljivost sporo se menja s temperaturom, pa je prvi izvod manji od 1 K^{-1} . Pošto se on dodatno umanjuje deljenjem kvadratom relativne dielektrične propustljivosti, očigledno je da ceo poslednji sabirak u srednjoj zagradi nema naročiti uticaj na vrednost zbiru. Iz toga proizilazi da je entalpija solvatacije brojno skoro jednaka sa slobodnom energijom solvatacije. Ovo pokazuje i **tabela II.3.**

Za proveru ispravnosti teorijskog izraza za entalpiju solvatacije upoređivanjem sa eksperimentalnim rezultatima, treba da se reši još jedan problem. Teorijski izведен izraz odnosi se na pojedinačnu jonsku vrstu, a eksperimentalni rezultati dobijaju se za celokupno jedinjenje. Ovaj problem je prevaziđen na sledeći način: KF ima katjone i anjone sličnih poluprečnika, $r_+ = 0,133 \text{ nm}$, $r_- = 0,136 \text{ nm}$. Pošto je, prema teorijskom izrazu, poluprečnik jedina odlika jona (pored nanelektrisanja) koja određuje $\Delta H_{s,i}$, može da se smatra da je eksperimentalna vrednost entalpija solvatacije jona K^+ ili F^- jednaka polovini entalpije solvatacije soli KF, čija je eksperimentalna vrednost $-826,8/2 \text{ kJ mol}^{-1}$.^{*} Ako se sada od eksperimentalnih vrednosti entalpija solvatacije drugih soli u kojima učestvuje katjon kalijuma ili anjon fluora oduzmu entalpije solvatacije kalijumovog odnosno fluornog jona, dobijaju se

^{*} Zbog nemogućnosti eksperimentalne provere, dodeljivanje određene vrednosti entalpije solvatacije nekoj jonskoj vrsti samo je stvar dogovora. U savremenoj literaturi tablice jonskih entalpija solvatacije u vodenim rastvorima zasnovane su na dogовору да је entalпија солвације протона једнака нули.

eksperimentalne vrednosti entalpija solvatacije drugih jona. Nove vrednosti mogu, takođe, da se upotrebe da se, po pravilu aditivnosti, nađu entalpije solvatacije ostalih jona koji sa ovima grade jonska jedinjenja. Na taj način dolazi se do tablice eksperimentalnih vrednosti entalpija solvatacije pojedinačnih jonskih vrsta i do mogućnosti da se ove vrednosti upoređuju sa vrednostima izračunatim na osnovu teorijskog izraza. Neke od vrednosti su prikazane u **tabeli II.3**. Bitno je napomenuti da je princip aditivnosti narušen na povišenim temperaturama i pri koncentracijama elektrolita kada su jon-jon interakcije značajne i kada dolazi do jonskih interakcija. Međutim, Bornova teorija predviđa uslove beskonačnog razblaženja, pa, strogo gledano, poređenje eksperimenta i teorije ima smisla samo ako su eksperimentalne vrednosti ekstrapolisane na beskonačno razblaženje.

Tabela II.3. 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	$\Delta H_{s,i,\text{exp}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{s,i,\text{teor}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{s,i,\text{teor}} / \text{kJ mol}^{-1}$
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

Upoređivanjem eksperimentalnih vrednosti i vrednosti izračunatih po Bornovoj jednačini uočavaju se prilično dobra slaganja u okviru istog reda veličine, što pokazuje da su premise na osnovu kojih je razvijena teorija u osnovi ispravne. Razlike su uočljivije za jone s manjim kristalografskim radiusima, dok su za jone s većim radiusima te razlike manje. Razlike teorijskih i eksperimentalnih vrednosti ukazale su da teorija nije uzela u obzir sve procese koji mogu da se javi u toku solvatacije. Da bi se postiglo poklapanje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti, pokazalo se kao potrebno da se u osnovni teoriji izraz uvedu sledeće korekcije:

- (i) Bilo je neophodno da se kristalografski radijus jona poveća otprilike za vrednost prečnika molekula vode. To ukazuje da je jon u rastvoru opkoljen čvrsto vezanim molekulima rastvarača koji čine solvatni (hidratni) omotač;
- (ii) Uticaj narušavanja lokalne strukture rastvarača morao je da se uzme u obzir, jer je unošenje jona praćeno stvaranjem hidratnog omotača. U slučaju vode, to dovodi do kidanja odgovarajućeg broja lokalnih vodoničnih veza, što zahteva određeni topotni efekat ΔH_v ;
- (iii) Indukovni dipolni moment pojavljuje se u molekulima rastvarača zbog elektrostatickog dejstva jona na okolne molekule. Međudejstvo indukovanih dipola sa jonom predstavlja dodatni topotni efekat, nazvan entalpija međudejstva jon-indukovani dipol, ΔH_{in} .
- (iv) Zbog kvadrupolne raspodele gustine nanelektrisanja u molekulu vode, sa susednim jonom ostvaruje se dodatni tip međudejstva, jon-kvadrupol međudejstvo, sa entalpijom ΔH_q .

Kad se sve popravke uzmu u obzir dobija se izraz:

$$\Delta H_{s,i} = \Delta H_v + \Delta H_{in} + \Delta H_q - \frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0(r_i + 2r_w)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \left(\frac{d\epsilon_r}{dT} \right)_P \right]$$

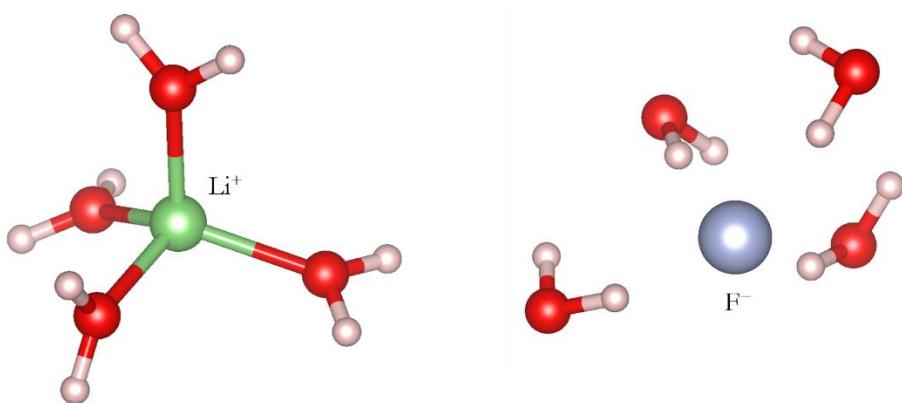
Potrebito je napomenuti da Bornov izraz za slobodnu energiju solvatacije date jonske vrste, a time i izraz za entalpiju solvatacije izведен iz Bornove teorije, nije u potpunosti u skladu samom definicijom topote solvatacije. Naime, kako nanelektrisanje prolazi kroz faznu granicu

vakuum | rastvarač ([slika II.NEW2](#)) neophodno je da savlada i površinski potencijal. Međutim, Bornov izraz može da se direktno poredi sa vrednostima entalpije i slobodne energije solvatacije dobijene iz toplota rastvaranja ([slika II.6](#)). Naime, kako je jonsko jedinjenje elektroneutralno, članovi koji se odnose na savladavanje površinskog potencijala za katjon i anjon se međusobno poništavaju. Da bi se napravila razlika, slobodna energije solvatacije koje uzimaju u obzir i savladavanje površinskog potencijala, strogo u skladu sa definicijom, nazivaju se **prava slobodna energija solvatacije**. Razlike između pravih slobodnih energija solvatacije i onih dobijenih na osnovu toplota rastvaranja su obično manje od 10%, a prave slobodne energije solvatacije su manje po apsolutnim vrednostima. Praveći paralelu sa prenosom elektrona u metal prava slobodna energija solvatacije može se smatrati izlaznim radom jona iz rastvora, ali suprotnog znaka (s obzirom da je izlazni rad definisan kao rad potreban za udaljavanje elektrona iz metala). Interesatno je napomenuti da su (prave) slobodne energije solvatacije po apsolutnim vrednostima blike onima za izlazni rad elektrona, s obzirom da se sve većinom kreću do oko 500 kJ mol^{-1} (5 eV).

Solvatni broj

Potreba da se računski procenjena entalpija solvatacije prilagodi eksperimentalnim vrednostima korigujući vrednost radijusa jona, pokazala je da joni u rastvoru vežu čvrsto nekoliko molekula rastvarača, što je posledica velike energije jon-molekul međudejstva. Takozvani **solvatni omotač** čine dipolne molekule rastvarača koje su, vezujući se za određeni ion, izgubili translacioni stepen slobode. Zbog uređenog rasporeda molekula, lokalna dielektrična propustljivost u oblasti solvatnog omotača je i do 10 puta manja od dielektrične propustljivosti samog rastvarača. Zbog solvatacije, pri procenjivanju sila trenja pri kretanju jona kroz rastvor, na primer primenom Stoksove jednačine, primena kristalografskih radijusa daje pogrešan rezultat. Ispravan rezultat dobija se upotrebom radijusa solvatisanog jona, a to je zbir kristalografskog radijusa i nekog dela prečnika

molekule rastvarača. Uređena struktura solvatnog omotača potvrđena je različitim, najčešće spektrohemijskim, metodama. Broj molekula rastvarača koji sačinjavaju solvatni omotač zove se **solvatni broj**. Najčešće vrednosti solvatnih brojeva su 6, 4 i 2, što zavisi od kristalografskog radiusa jona, nanelektrisanja, ali i elektronske strukture. U zavisnosti od ovih svojstava molekuli rastvarača mogu da budu čvrsto vezani za jon. Solvatisani ion u određenim slučajevima ima osobine kompleknog jona, s koordinativnim tipom hemijske veze i karakterističnim molekulskim spektrima, i tada se naziva solvokompleks. Ukoliko su interakcije između jona i molekula rastvarača slabije, a rastvarač, kao u slučaju vode može da gradi intermolekulske veze (u slučaju vode vodonične veze), onda je struktura solvatnog omotača određena odnosom jačine interakcije jon-rastvarač i rastvarač-rastvarač. Na [slici II.NEWxyz](#) prikazane optimizovane strukture jona Li^+ i F^- okruženih sa 4 molekula H_2O , korišćenjem kvantno-hemijskih proračuna.* Jake veze sa Li^+ potpuno uređuju solvatni omotač tako da je raspored molekula H_2O oko jona tetraedarski. U slučaju F^- interakcije su slabije, pa se molekuli vode orijentiku tako da se minimum energije postiže uz dodatnu međusobnu interakciju molekula vode.



[Slika II.NEWxyz](#). Optimizovane strukture Li^+ i F^- okruženih sa 4 molekula H_2O

* Autori se zahvaljuju Prof. dr Mileni Petković na urađenim proračunima.

Kako pokazuje **tabela II.3**, entalpija i slobodna energija međudejstva ion-molekul opadaju s porastom kristalografskog jonskog radijusa. Zbog toga su i solvatni broj i radijus solvatisanog jona obrnuto сразмerni kristalografskom radijsu. Otuda naizgled neočekivana pojava da pokretljivost jona u rastvoru opada s porastom kristalografskog radijusa. O ovome će biti više reči u odeljku **2.3.1.7.** ovoga poglavlja.

Jon-jon međudejstvo u elektrolitičkim rastvorima

Koncentracija i aktivnost elektrolita

Aktivnost, koja bi se kolokvijalno mogla tumačiti kao „efektivna koncentracije”, bilo koje od rastvorenih komponenti u rastvoru, u opštem slučaju, nije jednaka koncentraciji. Naime, pri izračunavanju promena slobodne energije komponenti rastvora nastalih zbog promene koncentracija, izračunate vrednosti promene slobodne energije u opštem slučaju odstupaju od onih koje se dobijaju kao rezultati eksperimentalnih merenja. Radi dovođenja u sklad izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti uveden je pojam aktivnosti. Dok se kod rastvora konačne koncentracije aktivnost i koncentracija razlikuju, postepenim razblaživanjem do nulte koncentracije (beskonačnog razblaženja) aktivnost i koncentracija se izjednačuju. Hipotetički rastvor konačne koncentracije u kojem su, po pretpostavci, koncentracije jednakе aktivnostima se u termodinamici naziva **idealni rastvor**. Hemijski potencijal neke jonske vrste i čiji je molalitet m , u idealnom rastvoru je:

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

U opštem slučaju (realni rastvor) aktivnost nije jednak koncentraciji pa tačan izraz za hemijski potencijal pojedinačne i -te jonske vrste u **realnom rastvoru** glasi:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

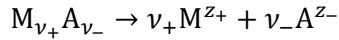
ili, s obzirom na to da je aktivnost proizvod koncentracije i koeficijenta aktivnosti date komponente:

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

odnosno:

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

Upoređivanjem poslednjeg izraza sa izrazom za hemijski potencijal i -te jonske vrste u idealnom rastvoru vidi se da i -ta jonska vrsta u neidealnom rastvoru ima višak parcijalne molarne slobodne energije (hemijskog potencijala) u iznosu $RT\ln \gamma_i$. Uzroci odstupanja aktivnosti od vrednosti odgovarajućih koncentracija su međumolekulska, a u slučaju elektrolita, još i jon-molekul odnosno jon-jon međudejstva. Za merenje aktivnosti u termodinamici koristi se više metoda: metoda sniženja napona pare, metoda sniženja tačke ključanja, integraciona metoda Diem-Margulesa i druge. Ako je reč o elektrolitičkoj komponenti, njena aktivnost, osim pomenutim metodama, može da se meri i metodom zasnovanom na merenju elektromotorne sile galvanskog elementa, o čemu će biti reč kasnije, u odeljku 3.7. Veza između aktivnosti i koncentracije elektrolitičke komponente u elektrolitičkim rastvorima se, zbog elektrolitičke disocijacije, dodatno usložnjava. U sistemu je prisutno više vrsta, pa se stoga uvodi i više koeficijenata aktivnosti. To može da se pokaže na primeru rastvora soli sastava $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ gde stehiometrijski koeficijenti ν_- i ν_+ označavaju broj katjona i broj anjona u formulaskoj jedinici soli. So, uz prepostavku da je jak elektrolit, u vodenom rastvoru disosuje po jednačini:



gde ζ_+ i ζ_- predstavljaju broj elementarnih nanelektrisanja katjona odnosno anjona. S obzirom na to da umesto soli u rastvoru postoje odgovarajući joni, hemijski potencijal soli mora da bude jednak zbiru hemijskih potencijala katjona i anjona, tj.:

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

odnosno, sa hemijskim potencijalima u razvijenom obliku:

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

gde su a_+ i a_- aktivnosti pojedinačnih jonskih vrsta, katjona odnosno anjona. Iz uslova standardnog stanja, kada su sve aktivnosti jedinične, odnosno svi logaritamski sabirci jednaki nuli sledi:

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

pa je:

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

S obzirom da je, u opštem slučaju $a_i = \gamma_i m$, a da zbog disocijacije važi $m_i = v_i m$ ($i = +$ ili $-$), gde je m molalnost soli, sledi da je:

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

U ovom izrazu pojavljuju se molalitet, stehiometrijski koeficijenti u formulskoj jedinici soli i koeficijenti aktivnosti pojedinih jonskih vrsta. Nedostatak ovog izraza je u tome što je praktično neupotrebljiv jer se koeficijenti aktivnosti, pa i same aktivnosti, pojedinačnih jonskih vrsta zasebno ne mogu da mere. Bilo koja metoda merenja aktivnosti omogućuje merenje isključivo ukupne aktivnosti jedinjenja. Da bi se izbegle pojedinačne veličine nedostupne eksperimentalnoj proveri, izraz (II.42) se uvođenjem srednje jonske aktivnosti, $a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$, menja na sledeći način:

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

Upoređivanjem prethodne dve jednačine zaključuje se da je srednji jonski molalitet:

$$m_{\pm} = [m^{(v_+ + v_-)} (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})]^{1/(v_+ + v_-)} = m (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$$

dok je srednji jonski koeficijent aktivnosti:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}$$

Srednji jonski koeficijent aktivnosti, iako nedostupan izračunavanju prema jednačini zbog nedostupnih pojedinačnih koeficijenata aktivnosti katjona i anjona, dostupan je eksperimentalnom merenju na osnovu izraza koji sledi iz same definicije:

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

s obzirom na to da je aktivnost soli eksperimentalno merljiva veličina, a srednji jonski molalitet može da se izračuna može da se izračuna iz molaliteta soli m i iz stehiometrijskih koeficijenata u formulskoj jednici soli. U [tabeli II.5](#) dati su, za neke jonske soli, srednji jonski molaliteti, srednji jonski koeficijenti aktivnosti, kao i izrazi za aktivnosti elektrolita u zavisnosti od molaliteta i srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti. Njihova složenost u poređenju sa opštim izrazom za aktivnost je očigledna.

Tabela II.5. 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	$27^{1/4} m$	$(a/27)^{1/4} / m$	$27m^4 \gamma_{\pm}^4$

S obzirom da izraz za hemijski potencijal sadrži član $RT\ln \gamma$ po kom se razlikuje od idealnog rastvora, a da on takođe predstavlja neku molarnu slobodnu energiju, ovaj član može da se poveže sa interakcijama koje nisu prisutne u idealno razblaženom rastvoru. U slučaju elektrolitičkih rastvora konačnih koncentracija to su upravo jon-jon interakcije, pa je glavni zadatak izvesti vezu između koncentracije elektrolita, fizičkohemijских svojstava rastvarača i uslova pod kojima se narazi posmatrani rastvor, sa jačinom jon-jon interakcije.

Slobodna energija jon-jon međudejstva

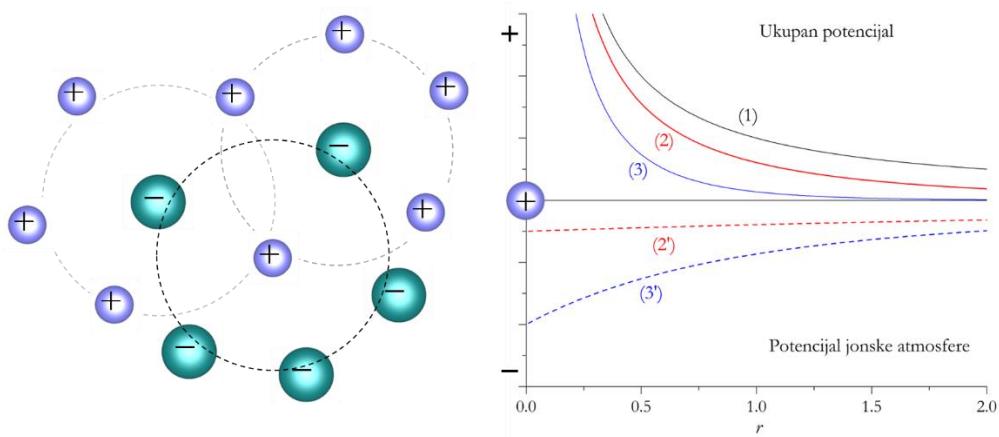
U beskonačno razblaženim rastvorima joni dejstvuju samo sa susednim molekulima rastvarača.

Ako se koncentracija postepeno povećava u određenom trenutku elektrostaticka polja jona počinju da se preklapaju. Tada dolaze do izražaja nova međudejstva: međujonska elektrostaticka privlačenja ili odbijanja. To dovodi do promena termodinamičkih funkcija stanja rastvora. Debaj i Hikel⁽¹⁰⁾ su 1923. teorijski izveli izraz za višak slobodne energije rastvora usled međujonskih dejstava u zavisnosti od koncentracije. Oni su prepostavili da je jedina razlika između idealnog i neidealnog rastvora u tome što u neidealnom rastvoru nisu zanemarljiva elektrostaticka jon-jon međudejstva tj. da pomenuti višak parcijalne molarne slobodne energije jona u neidealnom rastvoru potiče od jon-jon međudejstava, pa je stoga:

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

U nastavku teksta biće izložene osnovne ideje teorije i rezultati do kojih su došli, a na kraju udžbenika je prikazano njihovo izvođenje ([Prilog](#)).

Ako je elektrolitički rastvor dovoljno koncentrovan, pa se u njemu javljaju međujonska elektrostaticka dejstva između jona, onda će svaki ion oko sebe, statistički posmatrano, da okuplja jone suprotnog znaka, a da odbija istoimene jone. Na taj način gradi se **jonska atmosfera** ([slika II.7](#)) koja zaklanja elektrostaticko polje središnjeg jona i čini da njegov potencijal brže opada s rastojanjem nego u beskonačno razblaženom rastvoru.



Slika II.7. Levo – shematski prikaz jonske atmosfere; desno – 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.

Tada zavisnost potencijala od rastojanja od središnjeg jona (r) ne može više da se izražava Kulonovim zakonom, nego se taj izraz prilagođava množenjem nekom funkcijom rastojanja $f(r)$:

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

Jasno je da za beskonačno razblažene rastvore mora da važi $f(r)=1$. Jonska atmosfera, pored središnjeg jona, pojavljuje se kao novi izvor elektrostatičkog potencijala. Možemo pretpostaviti da će na veličinu jonske atmosfere pored koncentracije uticati još neke veličine. Na primer, može se očekivati da jon-jon interakcije opadaju sa povećanjem relativne dielektrične propustljivosti sredine, s obzirom da se tada brže atenuira električno polje. Pored toga, termalno kretanje jona se suprotstavlja elektrostatičkim interakcijama, pa bi jon-jon interakcije trebalo da budu manje na višim temperaturama. Po opšte važećem principu slaganja (superpozicije), potencijal u ma kojoj tački oko središnjeg jona dat je zbirom potencijala koji potiče od središnjeg jona (ϕ_c) i potencijala koji potiče od jonske atmosfere (ϕ_a), pa iznosi $\phi(r) = \phi_c(r) + \phi_a(r)$. Detaljnog teorijskom analizom moguće je pokazati da je gornji izraz u formi:

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

što zapravo znači da potencijal sada sa rastojanjem od središnjeg jona opada po eksponencijalnoj zavisnosti ([slika II.7](#)). U ovoj jednačini javlja se nova veličina označena sa r_D koja se naziva **Debajevo rastojanje** ili Debajev radijus. Debajevo rastojanje dato je izrazom:

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

U datom izrazu, ρ je gutina, a I je jonska jačina izražena preko molalnih koncentracija jona (m_i) i njihovih nadelektrisanja (\tilde{x}_i) kao:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Vidi se da Debajev rastojanje opada sa porastom koncentracije i za beskonačno rablažene rastvore je beskonačno veliko. Takođe, raste sa temperaturom, kao što je bilo i očekivano. Pored toga, r_D raste sa povećanjem relativne dielektrične propustljivosti sredine. Za vodene elektrolite na 25 °C važi sledeća jednačina:

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

pri čemu je jonsku jačinu potrebno izračunati koristeći molarne koncentracije (u mol dm⁻³).

Jonska jačina računa se prema izrazu $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i$. U slučaju rastvora aluminijum-sulfata, Al₂(SO₄)₃, molaliteta $m = 0,3 \text{ mol kg}^{-1}$, jonska jačina se dobija način opisan niže.

Naelektrisanja i molaliteti jona su:

	Katjon	Anjon
Naelektrisanje	$z_{\text{Al}} = +3$	$z_{\text{SO}_4^{2-}} = -2$
Jonska koncentracija	$m_{\text{Al}^{3+}} = 2 \times 0,3 \text{ mol kg}^{-1} = 0,6 \text{ mol kg}^{-1}$	$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 3 \times 0,3 \text{ mol kg}^{-1} = 0,9 \text{ mol kg}^{-1}$

pa je jonska jačina:

$$I = \frac{1}{2} (3^2 \cdot 0,6 \text{ mol kg}^{-1} - 1 + (-2)^2 \cdot 0,9 \text{ mol kg}^{-1}) = 4,5 \text{ mol kg}^{-1}$$

Debajev radijus možemo postmatrati kao rastojanje na kom, za dati elektrolitički rastvor i datu temperaturu, treba da postavimo jon istog nanelektrisanja, ali suprotnog znaka kao centralni ion, tako da centralni ion oseća isti potencijal kao onaj koji formira jonska atmosfera. To onda znači da je potencijal jonske atmosfere u tački u kojoj se nalazi centralni ion ($r = 0$, u osnovnoj teoriji možemo jone smatrati tačkastim nanelektrisanjima, što naravno nije tačno):

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

Zavisnost potencijala jonske atmosfere od udaljenosti od centralnog jona predstavljena je na [slici II.7.](#)

Kako je u slučaju rastvora konačne koncentracije ukupan potencijal jednak sumi potencijala jonske atmosfere i potencijala centralnog jona, 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 radiju 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. Treba obratiti pažnju da je potencijal jonske atmosfere suprotnog znaka od znaka ukupnog potencijala. Dalje, ukoliko u tačku $r = 0$ dovedemo nanelektrisanje (centralni ion), rad koji se vrši je:

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

Slobodna energija jon-jon međudejstva (ΔG_{j-j}) dobija se kada se gornja jednačina pomnoži sa Avogadrovim brojem. Međutim, ceo izraz potrebno je podeliti sa 2 kako ne bismo dva puta brojali interakcije istog para katjon-anjon (na osnovu [slike II.7](#) vidi se da je jedan centralni ion član jonske atmosfere drugog jona suprotnog nanelektrisanja). Stoga, sledi:

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

Teorija, dakle, predviđa da je slobodna energija jon-jon međudejstva direktno srazmerna drugom korenu jonske jačine rastvora, koja je sa svoje strane srazmerna koncentraciji. Iz toga sledi da sa razblaživanjem ΔG_{j-j} teži nuli. Ispravnost ove jednačine ne može da se neposredno proveri pošto slobodna energija jon-jon međudejstva ne može da se eksperimentalno meri. Međutim posredna provera, preko izraza za zavisnost aktivnosti elektrolita od koncentracije, dokazala je ispravnost ove jednačine pod određenim uslovima. Pre nego što pređemo na ovu analizu, potrebno je istaći red veličine ΔG_{j-j} , kao i skrenuti pažnju na potpunu analogiju između izraza za ion-molekul i ion-jon

interakcije. Razlika je u tome što je u slučaju izraza slobodnu energiju jon-jon interakcija ε proizvod ε_0 i ε_r , a radijus jona je zamenjen sa Debajevim radijusom. Kako je u vodi oko 80, a Debajev radijus (za ne rastvore koji nisu jako koncentrovani) reda 10^{-9} m, slobodna energija jon-jon interakcija je reda 10^0 kJ mol⁻¹, odnosno reda termalne energije, na sobnoj temperaturi. Ovo je za dva reda veličine manje od jon-molekul interakcija, ali i dalje dovoljno značajno da utiče na termodinamiku procesa koji se odigravaju u elektrohemijskim sistemima i ne može da se ignoriše.

Srednji jonski koeficijenti aktivnosti na osnovu Debaj-Hikelove teorije međujonskih dejstava

Na osnovu rezultata Debaj-Hikelove teorije i prepostavke da je jedina razlika idealnog od realnog elektrolitičkog rastvora u jon-jon interakcijama S obzirom na to da je ranije pokazano (jedn. (II.39)) da je slobodna energija jon-jon međudejstva data izrazom:

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

Prelaskom na dekadne logaritme i izražavanjem logaritma koeficijenta aktivnosti posmatrane jonske vrste sledi da je:

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

Pošto su u poslednjem izrazu sve veličine s desne strane osim korena jonske jačin (\sqrt{I}) konstante na stalnoj temperaturi, prethodni izraz u uslovima stalne temperature može da se napiše u obliku:

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

Ovaj izraz se u literaturi zove **Debaj-Hikelov granični zakon**. Očigledno, u ovom izrazu konstanta A ima vrednost (uz sređivanje zajedničkih članova):

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

Konstanta A za voden i rastvor može da se izračuna unošenjem vrednosti gustine vode i ostalih poznatih konstanti u prethodni izraz. Tako se za voden i rastvor na 25 °C dobija:

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

pri čemu jonska jačina treba da se izračuna u mol kg⁻¹. Za druge rastvarače A ima drugačije vrednosti, prvenstveno zbog različitih dielektričnih propustljivosti.

Ovaj teorijski izvedeni izraz predviđa pravolinijsku zavisnost koeficijenta aktivnosti pojedine jonske vrste u rastvoru od drugog korena jonske jačine rastvora. Eksperimentalna provera ovog izraza bila bi istovremeno i provera izraza za slobodnu energiju jon-jon međudejstva, jer oba ova izraza, na osnovu pretpostavke $RT\ln\gamma_i = \Delta G_{ij}$ slede jedan iz drugog. Provera zavisnosti aktivnosti jona od jonske sile (odnosno molaliteta) rastvora u datom obliku je nemoguća jer je nemoguće da se meri koeficijent aktivnosti pojedinačnih jonskih vrsta u rastvoru. Eksperimentalnom merenju dostupni su samo srednji jonski koeficijenti aktivnosti jona prisutnih u rastvoru. Zbog toga je neophodno da se teorijski izведен izraz za koeficijent aktivnosti pojedinačne jonske vrste prevede u izraz za srednji jonski koeficijent aktivnosti. To se postiže logaritmovanjem izraza za srednji jonski koeficijent aktivnosti i unošenjem u njega izraza za koeficijente aktivnosti pojedinačnih jonskih vrsta:

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

što daje:

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

odnosno:

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

S obzirom da svako jonsko jedinjenje mora da bude neutralno, sledi da je:

$$\nu_+ |z_+| = \nu_- |z_-|$$

pa važi jednakost:

$$v_+z_+^2 + v_-z_-^2 = |v_+z_-z_+| + |v_-z_+z_-| = (z_+z_-)(v_+ + v_-)$$

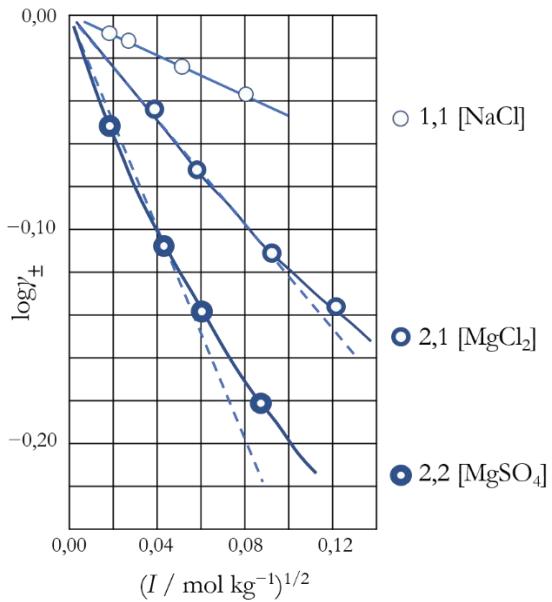
Korišćenjem gornje jednačine, za srednji jonski koeficijent aktivnosti se dobija:

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

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

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

Prema ovom izrazu očekuje se pravolinjska zavisnost logaritma srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti od korena jonske jačine, pri čemu je nagib $-0,509|z_+z_-|$. Eksperimentalno se, zaista, za rastvore jakih elektrolita jednostavnijeg sastava, dobija pravolinjska zavisnost sa ovakvim nagibom, ali samo za koncentracije koje ne prelaze $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Kod većih koncentracija, a za višeivalentne elektrolite i ranije, pojavljuju se odstupanja od pravolinjskog toka, najčešće u vidu porasta koeficijenta aktivnosti sa rastom jonske jačine ([slika II.8](#)). Činjenica da dobijeni izraz važi u oblasti manjih koncentracija dokazuje ispravnost prepostavki na kojima se zasniva teorija jon-jon međudejstava Debaja i Hikela, a odstupanja ukazuju na to da teorija nije uzela u obzir sve bitne činioce.



Slika II.8. Zavisnost srednjeg jonskog koeficijenta aktivnosti nekih elektrolita, tipa 1-1, 1-2 i 2-2 od korena jonske jačine. Isprekidane prave predstavljaju teorijski predviđene zavisnosti na osnovu jednačine (II.51)

Da bi usaglasio eksperimentalne podatke s teorijskim predviđanjima, Hikel⁽¹¹⁾ je uveo u razmatranje i konačne dimenzije jona, kao i jon-molekul međudejstva koja dovode do izmene lokalne dielektrične propustljivosti (posebno kada su koncentracije jona velike što dovodi do dielektrične saturacije). Došao je do izraza koji predstavlja zavisnost koeficijenta aktivnosti od jonske jačine u širem intervalu koncentracija, u obliku:

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

u kojem je koeficijent b rezultat konačnih dimenzija jona, a sabirak BI je linearna funkcija jonske jačine odgovoran za rast koeficijenta γ_{\pm} u oblasti visokih koncentracija. Ovaj sabirak objašnjen je kao posledica efekata „isoljavanja“. Pri velikim koncentracijama joni se međusobno istiskuju iz rastvora, „optimajući“ se za molekule rastvarača, što dovodi do pojave uvećane aktivnosti. Do sličnog izraza,

takođe s linearnim sabirkom, došao je kasnije i Gugenhajm^(12,13). S obzirom na to da $\sqrt{I} \rightarrow 0$ kad $m \rightarrow 0$, za ne suviše velike koncentracije, umesto prethodnog izraza, može da se koristi jednostavniji izraz:

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

koji se najčešće i koristi u literaturi.

Svi navedeni izrazi za zavisnost koeficijenta aktivnosti od koncentracije ukazuju da ako je $I = \text{const.}$ tada važi da je i $\gamma = \text{const.}$ Ako se u koncentrovani rastvor neke elektrolitičke komponente dodaje druga komponenta, a pri tome je koncentracija dodate komponente uvek znatno manja od polazne (100 ili više puta), aktivnost komponente u manjku je linearna funkcija koncentracije (odnosno jonske jačine), jer komponenta u višku održava stalnom jonsku jačinu rastvora, pa prema tome i stalan koeficijent aktivnosti primesne komponente. Ovaj zaključak teorije Debaj-Hikela ima veliki značaj u elektrohemijskoj kinetici i u elektroanalitičkoj hemiji i stoga će o tome biti još reči u odeljku 3.10.3 i u poglavlju V.

Neravnotežni procesi u elektrolitima

Gradijenti kao uzroci prenosa mase

Prenos mase u elektrolitima posledica je dejstva nekog od sledeća tri gradijenta kao uzroka neravnoteže:

(i) Gradijent električnog potencijala, $d\phi/dx$

Ako se ma koje dve tačke u elektrolitu nalaze na različitim električnim potencijalima, onda između njih postoji gradijent potencijala, tj. električno polje, $d\phi/dx$. Ono izaziva usmereno kretanje jona, kojim se gradijent umanjuje. Kretanje jona prouzrokovano gradijentom električnog potencijala zove se **migracija**.

(ii) Gradijent koncentracije, dc/dx

Ako između ma koje dve tačke u elektrolitu na rastojanju x postoji razlika koncentracija, a to znači i razlika aktivnosti, tada prema jednačini:

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{a} \cdot \frac{da}{dx} \neq 0$$

postoji i gradijent hemijskog potencijala. Kretanje pod uticajem gradijenta koncentracija, odnosno gradijenta hemijskog potencijala, zove se **difuzija**. Takvim kretanjem koje vodi izjednačavanju koncentracija poništava se gradijent hemijskog potencijala i ide se ka uspostavljanju ravnotežnog stanja.

(iii) Gradijent brzine, dv/dx

Ako se različiti delovi rastvora jedan u odnosu na drugi kreću različitim brzinama, onda se javlja gradijent brzine. Na primer, kad se rastvor meša mešalicom, tečnost uz mešalicu rotira brzinom mešalice dok deo uz zidove suda praktično miruje. To znači da su i joni ili molekuli rastvorenih komponenti, nošeni strujom rastvarača, u relativnom kretanju. Prenos mase kao posledica gradijenta brzine zove se **konvekcija**. Konvekcija postoji u svakoj tečnosti i bez mehaničkog mešanja. Statističke promene gustine uslovljene termičkim kretanjem molekula, izazivaju stalna relativna pomeranja delova zapremine rastvora. Ovo se zove **prirodna ili termička konvekcija** i predstavlja prirodnu osobinu tečne faze. Prirodna konvekcija izražena je u širem prostoru ako je gradijent gustine posledica trajnog gradijenta koncentracije, prouzrokovane, na primer, elektrolizom.

Kretanje mase u elektrolitu kvantitativno se može izraziti preko fluksa (J) definisanim kao:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$$

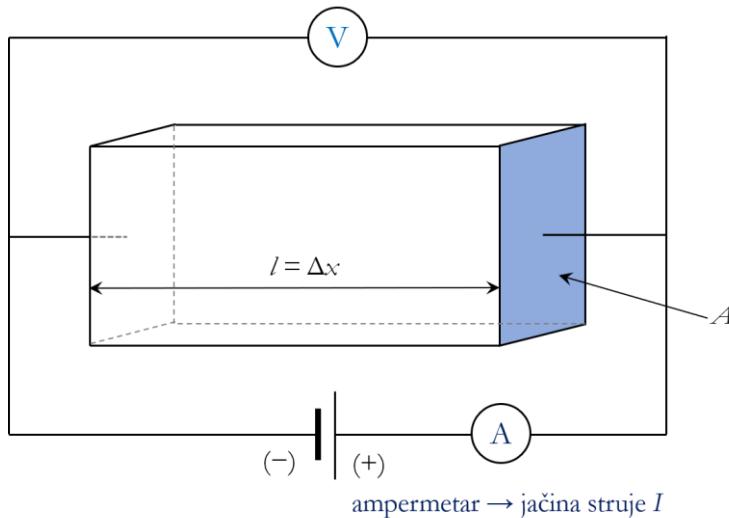
u kojoj je n broj molova, t vreme i A zamišljena površina preseka kroz elektrolit normalna na pravac kretanja. Ovako definisan fluks se definiše kao broj molova neke komponente prenet u jedinici vremena kroz jedinicu površine normalne na pravac kretanja pa ima jedinice [mol m⁻² s⁻¹].

Prenos mase pod uticajem električnog polja

Specifična električna provodljivost

Neka se neki provodni materijal geometrijski pravilnog oblika dužine $l = \Delta x$, površine poprečnog preseka A , preko metalnih ploča prislonjenih na njegove osnovice, veže za izvor jednosmernog napona $U = \Delta\phi$ (slika II.9)

voltmetar → pad potencijala $\Delta\phi$ ($\Delta\phi = U$, napon)



Slika II.9. Prikaz određivanja električnog otpora na osnovu Omovog zakona. U je napon ($\Delta\phi$), koji se meri voltmetrom V, a A je ampermetar za merenje jačine struje (I)

Ako se pomoću redno vezanog ampermetra meri jačina struje I , na osnovu Omovog zakona može da se odredi električni otpor R :

$$\frac{\Delta\phi}{I} = R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

a odavde može da se odredi specifični otpor (ρ) kao (u $[\Omega \text{ m}]$):

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

Prema ovoj jednačini, specifični električni otpor jeste električni otpor materijala jedinične površine poprečnog preseka i jedinične dužine. Recipročna vrednost specifičnog otpora predstavlja specifičnu električnu provodljivost (κ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Jedinice kojima se izražava specifična provodljivost su $[S \text{ m}^{-1}]$, gde je S simens, jednak recipročnom omu ($S = \Omega^{-1}$). U praksi se često koristi i sto puta manja jedinica provodljivosti, $[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$, odnosno $[S \text{ cm}^{-1}]$. Na osnovu prethodnih izraza sledi da je:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{A}$$

S obzirom da je provodnik pravilnog geometrijskog oblika i da se otpor može izraziti preko Omovog zakona sledi da je:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{I}{A} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta \phi} = j \cdot \frac{\Delta x}{\Delta \phi}$$

gde se sada javlja ustina struje (j), i recipročna vrednost gradijenta potencijala. Preuređivanjem gornjeg izraza sledi da je specifična provodljivost data sa:

$$\kappa = \frac{j}{\frac{\Delta \phi}{\Delta x}}$$

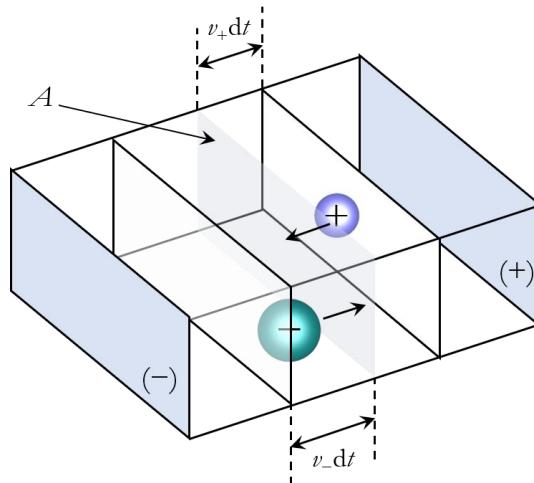
odnosno kao gustina električne struje pri jediničnom gradijentu potencijala (jediničnoj jačini električnog polja). **Tabela II.6** sadrži podatke o rasponima specifičnih provodljivosti različitih klasa materijala.

Tabela II.6. Specifična električna provodljivost različitih klasa materijala, izražena, radi poređenja, u dve vrste jedinica, $[\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}]$ i $[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$.

materijal	$\kappa / \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$	$\kappa / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
metali	$3 \times 10^4 - 10^8$	$3 \times 10^2 - 10^6$
poluprovodnici	do 3×10^4	do 3×10^2
elektroliti	do 10^3	do 10
izolatori	do 10^{-10}	do 10^{-12}

Zavisnost specifične električne provodljivosti elektrolita od koncentracije

Izraz koji povezuje specifičnu električnu provodljivost i koncentraciju elektrolita može da se izvede na primeru elektrolita u posudi, sa stalnim poprečnim presekom, koja je zatvorena paralelno postavljenim elektrodama, [slika II.10.](#)



Slika II.10. Prikaz kretanja jona u elektrolitu pod uticajem električnog polja

Kao na [slici II.9](#) elektrode su vezane za izvor jednosmernog napona $U = \Delta\varphi$. Zbog pravilnog geometrijskog oblika, linije sile električnog polja su paralelne. Zbog toga se joni kreću, statistički gledano, paralelnim putanjama: negativni ka pozitivnoj, a pozitivni ka negativnoj elektrodi. Ako se negativni joni kreću brzinom v_- , a pozitivni joni brzinom v_+ , tada će u intervalu vremena dt svih pozitivnih joni koji su se nalazili na rastojanju manjem ili jednakom $v_+ dt$, i svih negativnih joni koji su se nalazili na rastojanju manjem ili jednakom $v_- dt$, od zamišljene površine preseka A , da prođu kroz taj presek*. Broj molova katjona i anjona, koncentracije C_+ i C_- , prenetih na taj način kroz zamišljeni presek, nalazi se po jednačinama:

* U osnovi ovog izvođenja je pravilo nezavisnog putovanja jona, koje je ustanovio Kolrauš, a na osnovu eksperimentalne činjenice da je razlika molarnih provodljivosti pri beskonačnom razblaženju (videti definiciju u odeljku [2.3.1.6](#)) parova rastvora soli sa zajedničkim jonom, na primer NaCl i KCl, NaBr i KBr i NaI i KI, stalan broj. Ovo je moguće samo ako je provodljivost soli zbir nezavisnih doprinosa svakog od pojedinačnih jona.

$$dn_+ = C_+ A v_+ dt$$

za katjon, i:

$$dn_- = C_- A v_- dt$$

Pošto svaki mol jona nosi nanelektrisanje $q_i = z_i F$ kulona, množenjem broja molova sa $z_i F$, dobija se preneta količina nanelektrisanja u kulonima. Sabiranjem broja kulona prenetih katjonima i anjonima, i deljenjem sa intervalom vremena, dobija se jačina električne struje:

$$I = I_+ + I_- = \frac{dq_+}{dt} + \frac{dq_-}{dt} = |z_+|F \frac{dn_+}{dt} + |z_-|F \frac{dn_-}{dt}$$

odnosno:

$$I = |z_+|FC_+A v_+ + |z_-|FC_-A v_-$$

Kod izvođenja ove jednačine korišćena je za praksu pogodna konvencija da se brzine jona smatraju skalarnim veličinama. Zato se nanelektrisanja jona, kao veličine s predznakom, moraju da se koriste kao apsolutne vrednosti, $|z_+|$ i $|z_-|$. Gore data jednačina bi, takođe, dala ispravan rezultat za jačinu struje ako bi se i nanelektrisanja i brzine jona koristile kao veličine s predznakom. Pozitivni joni imaju pozitivnu brzinu, a negativni joni imaju suprotnu, negativnu brzinu, pa bi obe parcijalne jačine struje imale pozitivan predznak i sabirale bi se u rezultujuću jačinu struje. Ako se prethodni izraz podeli sa površinom poprečnog preseka i gradijentom električnog potencijala koji izaziva kretanje jona dobija se:

$$\frac{1}{\Delta\phi} \frac{I}{A} = |z_+|FC_+ \frac{v_+}{\Delta\phi} + |z_-|FC_- \frac{v_-}{\Delta\phi}$$

Sa leve strane znaka jednakosti prepoznajemo specifičnu provodljivost, a sa desne strane se pojavljuje brzina kretanja jona pri jediničnom gradijentu potencijala. Ova veličina se naziva **jonska pokretljivost**, i označava se sa u_i , gde je i označava jonsku vrstu:

$$u_i = \frac{v_i}{\frac{\Delta\phi}{\Delta x}}$$

Zbog konvencije po kojoj je brzina jona skalar i pokretljivost se u praksi koristi kao skalarna veličina.

Konačno, za specifičnu provodljivost elektrolita dobija se:

$$\kappa = |z_+|FC_+u_+ + |z_-|FC_-u_-$$

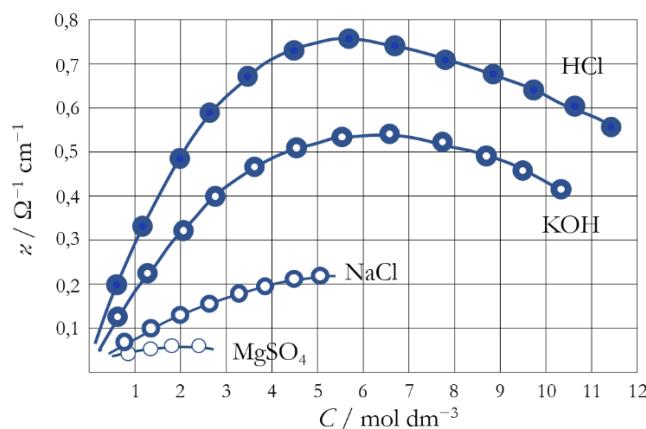
Iz ove jednačine vidi se da elektrolit ima katjonsku i anjonsku komponentu specifične provodljivosti, pa se izraz može da se uopšti na sledeći način:

$$\kappa = \sum_i \kappa_i$$

u kojem je specifična provodljivost pojedinačne i-te jonske vrste data izrazom:

$$\kappa_i = |z_i|FC_iu_i$$

Specifična provodljivost je, pri stalnim uslovima, na primer pri merenju na atmosferskom pritisku u termostatiranoj čeliji, pri malim koncentracijama, pravolinjska funkcija koncentracije, kako predviđa gore data jednačina. Pri većim koncentracijama dolazi do odstupanja od pravolinjskog toka i to, kako pokazuje [slika II.11](#), do smanjenja provodljivosti. Objašnjenje ovakvog ponašanja zavisi od prirode elektrolita, tj. da li je elektrolit potpuno ili delimično disosovan, ali i od prirode jona i rastvorljivosti jonskog jedinjenja.



Slika II.11. Zavisnosti specifične električne provodljivosti vodenih rastvora elektrolita od koncentracije

Neka ispitivani elektrolit disosuje po jednačini : $M_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightarrow \nu_+M^{z+} + \nu_-A^{z-}$. Ako se uzme **slabi elektrolit**, čiji je stepen dosocijacija $\alpha < 1$, koncentracije katjona i anjona mogu da se izraze preko polazne koncentracije elektrolita C kao $C_+ = \alpha\nu_+C$ i $C_- = \alpha\nu_-C$. Na primer, za sircetnu kiselinu, CH_3COOH , kao slabi elektrolit ($\nu_+ = \nu_- = 1$), važi $[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha C$. Kako su katjon i anjon jednom nanelektrisani sledi da je:

$$\kappa = F\alpha C(u_+ + u_-)$$

Za višeivalentne soli stehiometrijski koeficijenti mogu da budu različiti od jedinice pa su izrazi za jonske koncentracije tada složeniji nego kod jednoivalentne sircetne kiseline. Ako se jonske koncentracije unesu u izraz za provodljivost (II.62) dolazi se do izraza:

$$\kappa = F\alpha C(\nu_+|z_+|u_+ + \nu_-|z_-|u_-)$$

koji, uz uslov elektroneutralnosti elektrolita, $\nu_+|z_+| = \nu_-|z_-| = \nu_i|z_i|$, prelazi u izraz:

$$\kappa = F\alpha C\nu_i|z_i|(u_+ + u_-)$$

Kad koncentracija teži nuli, stepen disocijacije teži jedinici, $\alpha \rightarrow 1$, pa gornja jednačina postaje pravolinijska funkcija koncentracije elektrolita. Ako se, nasuprot tome, koncentracija povećava, smanjuje se α pa dolazi do krivljenja ove funkcije i usporavanja rasta provodljivosti. Međutim, kod slabih elektrolita, s obzirom da su koncentracije slobodnih jona male, možemo smatrati da nema izraženih jon-jon interakcija koje značajnije menjaju jonske pokretljivosti.

Ako je reč o **jakim elektrolitima**, onda je zbog jediničnog stepena disocijacije, uvek $C_+ = \nu_+C$ i $C_- = \nu_-C$, pa je specifična provodljivost data izrazom:

$$\kappa = FC(\nu_+|z_+|u_+ + \nu_-|z_-|u_-)$$

odnosno:

$$\kappa = FC\nu_i|z_i|(u_+ + u_-)$$

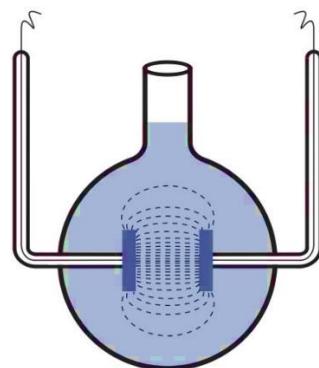
Ova jednačina predviđa pravolinijsku zavisnost specifične provodljivosti od koncentracije u celom opsegu koncentracija. Međutim, pri vrlo velikim koncentracijama ipak dolazi do odstupanja od prave

linije zbog usporavanja rasta provodljivosti. To se tumači opadanjem jonskih pokretljivosti u_+ i u_- zbog sve izraženijih međujonskih privlačenja. Zbog toga se uvodi pojam **pokretljivosti jona pri beskonačnom razblaženju**, odnosno nultoj koncentraciji, u_i^0 . Pokretljivost na sledeći način učestvuju u izrazu za početni nagib funkcije $\kappa = f(C)$:

$$\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)_{C=0} = F|z_i|v_i(u_i^0 + u_i^0)$$

Uredaj za merenje specifične električne provodljivosti

Specifična provodljivost može da se odredi ako je poznat otpor elektrolita i geometrije provodnika. Dakle prvi problem se svodi na to kako da se pouzdano izmeri samo otpor elektrolita, s obzirom da se formiranjem dve fazne granice metal|elektrolit u sistemu pojavljuju i drugi vidovi otpora ([Poglavlje 1](#)). Problem povezan sa poznavanjem geometrije provodnika je ozbiljniji, s obzirom da ako se za merenje koristi sud (koji se u slučaju merenja provodljivosti naziva **konduktometrijska čelija**) uobičajenog oblika smisao površine A nije jasan. Naime, linije sile električnog polja ne prostiru se paralelno, najkraćim putem, nego zahvataju praktično celokupnu zapreminu elektrolita kao što pokazuje [slika II.14](#). Ovo se rešava ili korišćenjem konduktometrijskih čelija posebnog oblika ili primenom relativnih merenja sa rastvorom poznate specifične provodljivosti.

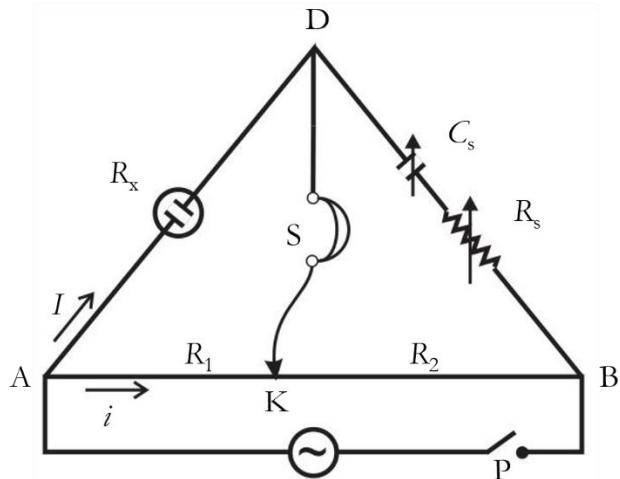


Slika II.14. Raspored linija sile električnog polja u konduktometrijskoj čeliji standardnog oblika.

Merenje otpora

Elektrolit smešten između pogodno oblikovanih elektroda predstavlja nepoznati otpornik.

Izvodi elektroda vežu se za izvode mernog instrumenta. Merni instrument je obično neka verzija Vitstonovog mosta koji se napaja naizmeničnom strujom visoke frekvencije, 1000 ili više herca ([Slika II.12](#)). Dve grane mosta su delovi otpora žičanog otpornika, na [slici II.12](#) označene sa R_1 i R_2 . Njihov odnos zavisi od položaja kliznog kontakta K. Preostale dve grane su, s jedne strane nepoznati otpor čelije sa elektrolitom, R_x , a s druge dekadna kutija standardnih otpora (R_s) vezana u red ili paralelno s dekadnom kutijom standardnih kapaciteta (C_s). Pokazivač ravnoteže mosta vezan je u dijagonalni D/K. To može da bude osciloskop, osetljivi voltmeter naizmenične struje ili telefonska slušalica.



[Slika II.12.](#) Most za merenje električne provodljivosti elektrolita naizmeničnom strujom (P – prekidač, S – indikator ravnoteže)

Merenje može da se vrši na dva načina. Kod prvog načina, ustali se položaj klizača, pa se podešavanjem R_s i C_s most dovodi u ravnotežu, tako da kroz dijagonalu D/K prestane da teče struja. Ako se koristi telefonska slušalica, prestaje da se čuje zvuk. Kod ove metode najbolje je da se klizni kontak postaviti na sredinu žičanog otpornika, tako da je $R_1 = R_2$, jer je tada relativna greška merenja najmanja. Kod drugog načina uravnovežavanje mosta otporom stalne vrednosti R_s izvodi se

pomeranjem klizača dok se ne nađe položaj kad prestaje tok struje kroz dijagonalu D/K. Ravnoteža mosta postiže se kad su potencijali tačaka D i K izjednačeni, tj. $\Delta\phi_{DK} = 0$. Iz tog uslova, na osnovu Kirhofovih pravila, sledi sistem jednačina:

$$\Delta\phi_{AD} = \Delta\phi_{AK} \quad i \quad \Delta\phi_{DB} = \Delta\phi_{KB}$$

Ako se struja ne grana kroz dijagonalu DK, to znači da kroz grane AK i KB teče struja i , a kroz grane AD i DB teče struja I . Pad napona može da se izrazi kao umnožak struje i napona, pa prethodni sistem jednačina može da se zameni sledećim $IR_x = iR_1$ i $IR_s = iR_2$. Međusobnim deljenjem ovih jednakosti, pri čemu se jačine struja krate, i preuređivanjem izraza, dobija se:

$$R_x = R_s \frac{R_1}{R_2}$$

Kad je klizač postavljen na sredini žičanog otpornika, tj. $R_1 = R_2$, dobija se jednostavno $R_x = R_s$. Dekada kapaciteta u grani standardnih otpornika potrebna je za fino podešavanje ravnoteže mosta kad kapacitivna impedansa celije pri korišćenoj frekvenciji naizmenične struje nije zanemarljiva. U početku merenja kapacitet se podesi na najveću vrednost (najmanja kapacitivna impedansa). Ako ravnoteža mosta ne može da se postigne samo sa omskom dekadom, postepenim smanjivanjem kapaciteta i podešavanjem termogenih otpora postiže se ravnoteža mosta. Most koji pored dekade termogenih otpornika sadrži i dekadu kondenzatora kao kapacitivnih otpornika može da se koristi za impedansna merenja, ako se most napaja sinusoidalnom naizmeničnom strujom promenljive frekvencije.

Razlog za primenu naizmenične struje kod merenja otpora elektrolita vidi se iz ekvivalentnog kola celije datog na [slici I.8](#). Njega čine, uz zanemarivanje otpora metalnog dela kola R_M , termogeni otpor, R_e , kinetički otpori $R_{ct,a}$ i $R_{ct,c}$ i kapacitivne impedanse $(\omega C_{dl,a})^{-1}$ i $(\omega C_{dl,c})^{-1}$. Zbog sporosti redoks procesa kinetički otpori mogu da budu vrlo veliki, dok je trenutno u interesu samo otpor elektrolita. To znači da treba da se uklone redno vezani otpori granica metal|elektrolit. Taj problem rešava se primenom naizmenične struje visoke frekvencije, s obzirom da je već i pokazano da se pri dovoljnim

vrednostima ω impedansa ćelije svodi na otpor elektrolita. Kapacitivne impedanse obe granice metal|elektrolit, pri dovoljnom porastu frekvencije postaju zanemarljivo male, pa naizmenična struja zaobilazi kinetičke otpore, krećući se kroz kapacitivnu granu i elektrolit. Na taj način ukupni otpor ćelije svodi se samo na otpor elektrolita. Jasno je da je u konduktometrijskim merenjima za poništavanje kapacitivnih impedansi potrebna tim manja frekvencija što je veći kapacitet elektroda. S obzirom na to da je kapacitet granice metal|elektrolit srazmeran stvarnoj površini, hrapavljenjem površine može da se postigne značajni porast kapaciteta. Površina platinskih elektroda, koje se najčešće koriste u konduktometriji, može da se mnogostruko uveća elektrolitičkim nanošenjem tankog sloja sunđeraste platine. Platinisanjem platine njen kapacitet raste sa oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$, kod glatke platine, na oko 1 mF cm^{-2} kod sunđeraste. Sunđerasta platina je zbog slabe refleksije svetlosti crne boje, pa se zove i platsko crno. Pri upotrebi platinisanih platinskih elektroda, za tačno merenje provodljivosti elektrolita, potrebna frekvencija nije veća od 1 kHz.

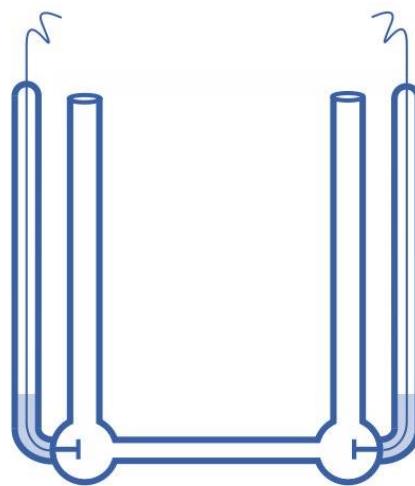
Procena frekvencije za tačno merenje elektrolitičke provodljivosti

Zadatak: Odrediti frekvenciju naizmenične struje da bi relativna greška merenja specifične provodljivosti elektrolita u ćeliji sa elektrodama od platinisane platine bila manja od 1%, ako je mereni otpor $1 \text{ k}\Omega$, a kapacitet dvojnog električnog sloja svake od elektroda po 1 mF .

Rešenje: Za merenje otpora od $1 \text{ k}\Omega$ s greškom manjom od 1%, zbirni kapacitivni otpor granica metal|elektrolit treba da je manji od 10Ω , odnosno da je otpor svake od elektroda manji od 5Ω . Pošto je kapacitivni otpor (impedansa kapacitivnog otpornika) $Z_{\text{dl}} = (\omega C_{\text{dl}})^{-1}$, za $Z_{\text{dl}} < 5 \Omega$ pri $C_{\text{dl}} = 0,001 \text{ F}$ neophodna je ugaona frekvencija veća od $(5 \Omega \times 0,001 \text{ F})^{-1} = 200 \text{ cps}$ (ciklusa po sekundi). Iz veze ugaone i linearne frekvencije, $\omega = 2\pi f$, dobija se $f > 31,8 \text{ Hz}$.

Konduktometrijska čelija

Da bi se iz izmerenog otpora dobila specifična provodljivost provodnika, potrebno je da se njegova recipročna vrednost pomnoži sa rastojanjem elektroda i podeli površinom preseka. Ovo je izvodljivo kad je elektrolit pravilnog geometrijskog oblika, pa njegova dužina i površina preseka imaju definisane vrednosti, kao u slučaju čvrstog provodnika (na [slici II.9](#)). Za tečnosti je moguće koristiti kapilarne čelije ([slika II.13](#)), kada je praktično sav otpor elektrolita skoncentrisan unutar kapilare, pa l i A predstavljaju dužinu i poprečni presek kapilare.[†]



[Slika II.13.](#) Konduktometrijska čelija kapilarne forme.

Međutim, kapilarne čelije su lomljive i nepogodne za ispiranje, pa se za merenje provodljivosti tečnosti najčešće koriste praktičnije čelije oblika datog na [slici II.14](#). U takvima čelijama, čak i ako su elektrode paralelne i imaju jednake površine, smisao površine A nije jasan. Zbog toga se kod merenja provodljivosti pribegava sledećem postupku: u konduktometrijsku čeliju sa elektrodama stavnog oblika, položaja i rastojanja, sipa se elektrolitički rastvor poznate specifične provodljivosti (κ_s) provodljivosti i izmeri otpor (R_s). Tada dolazimo do:

[†] Pomoću ovakvih čelija su dobijeni polazni podaci za provodljivost niza elektrolitičkih rastvora

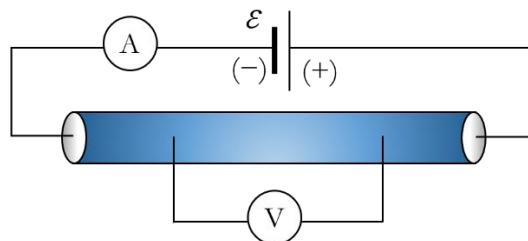
$$\kappa_s R_s = \frac{l}{A} = c$$

Nova konstanta c se naziva konstanta konduktometrijske ćelije i ima dimenzije [m^{-1}]. Ako se, zatim, u istu ćeliju sipa elektrolit nepoznate specifične provodljivosti (κ_x) i izmeri njegov otpor (R_x), sledi da je:

$$\kappa_x = \frac{c}{R_x}$$

Merenje provodljivosti elektrolita metodom četiri izvoda

Za elektrolite pravilne geometrijske forme, na primer, u vidu dugačke trake konstantnog poprečnog preseka ili tečnosti u dugačkoj cevi, provodljivost se može alternativno meriti tehnikom ilustrovanom na [slici II.15.](#)



[Slika II.15.](#) Ilustracija merenja provodljivosti metodom četiri izvoda

Pomoću stabilisanog izvora struje, čiji su izvodi vezani za krajeve provodnika, kroz provodnik se propuštati struja konstantne jačine, kontrolisane ampermeterom A. Zahvaljujući stabilnosti izvora, eventualne varijacije otpora zbog elektrolitičkih procesa na elektrodama ne utiču na jačinu struje. Znajući površinu preseka elektrolita, može se jačina struje preračunati u gustinu struje. Struja uslovjava pad potencijala duž provodnika. Između izvoda izvora struje postavljuju se izvodi voltmetara (V). Razlika potencijala izmerena voltmetrom podeljena rastojanjem između izvoda

voltmetra predstavlja gradijent potencijala. Tada specifična provodljivost može da se izračuna direktno deljenjem gustine struje sa gradijentom potencijala. Ova metoda se može koristiti i sa jednosmernom i sa naizmeničnom strujom, uz izbor odgovarajućih izvora napona i mernih instrumenata.

Prenosne osobine jona; definicija prenosnog broja

Električnu struju kroz elektrolit prenose katjoni i anjoni. Zbog različitih poluprečnika i nanelektrisanja, kao i zbog različitih energija međudejstava sa okolinom, katjoni i anjoni, u opštem slučaju, različito učestvuju u prenošenju struje kroz elektrolit. Učešće pojedine jonske vrste u prenošenju struje opisuje se prenosnim (transportnim) brojem. **Prenosni broj** definiše se kao količnik količine nanelektrisanja prenete datom jonskom vrstom i ukupne količine nanelektrisanja prenete kroz elektrolit. Na primer, za katjone važi:

$$t_+ = \frac{q_+}{\sum q_i}$$

Pošto je količina prenetog nanelektrisanja proizvod jačine struje i vremena, prenosni broj može da se izrazi i kao odnos parcijalne jonske struje i ukupne struje kroz elektrolit, jer je vremenski interval kao činilac u brojiocu isti kao u imeniocu. Iz srazmernosti jačine struje i specifične provodljivosti, sledi mogućnost da se prenosni broj predstavi i kao odnos parcijalne jonske provodljivosti i ukupne provodljivosti elektrolita:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{\kappa_+}{\kappa}$$

Iz čega zaključujemo da pomoću prenosnog broja i specifične provodljivosti elektrolita može da se izračuna parcijalna specifičana provodljivost određene jonske vrste. Ako elektrolitički rastvor sadrži so hemijske formule $M_{v_+}A_{v_-}$ koja disosuje na v_+ katjona sa nanelektrisanjem ζ^+ i na v_- anjona sa nanelektrisanjem ζ^- , izraz za prenosni broj katjona, definisan preko specifične provodljivosti, glasi:

$$t_+ = \frac{CFv_+|z_+|u_+}{\kappa}$$

Na isti način prenosni broj za anjone glasi:

$$t_- = \frac{CF\nu_- |z_-| u_-}{\kappa}$$

Otuda sledi da iz poznate specifične provodljivosti i transportnog broja može da se izračuna jonska pokretljivost date jonske vrste. Ako u rastvoru imamo samo jednu elektrolitičku komponentu, onda iz pravila elektroneutralnosti važi:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

odnosno:

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

pa je suma trnasportnih brojeva katjona i anjona jednaka 1. Imajući u vidu samu definiciju transportnog broja, jasno je da suma transportnih brojeva svih jonskih vrsta pristutnih u elektrolitu mora da bude 1:

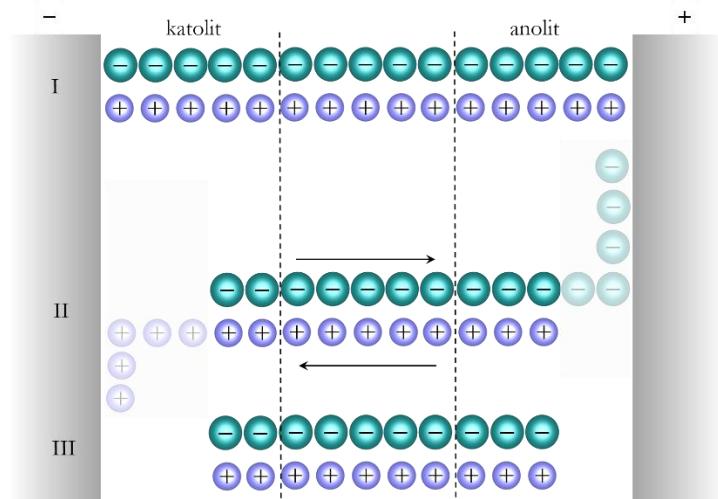
$$\sum t_i = 1$$

Metode merenja prenosnih brojeva

a) Metoda Hitorfa

Metoda Hitorfa⁽¹⁴⁾ prikazana je na [slici II.16](#), gde je shematski predstavljena elektrolitička celija podeljena poroznim pregradama na tri dela: anodni, katodni i srednji deo. Jedan par katjon-anjon na slici predstavlja jedan mol jednovalentnog elektrolita i svaki deo celije sadrži istu količinu (po 5 molova). Rastvor može da se elektrolitički razlaže ako se elektrode vežu za spoljašnji izvor struje. Neka je u početku u svakom odeljku bilo po 5 molova, tj. ukupno 15 molova u sva tri odeljka. Neka je tokom elektrolize 5F kulona prešlo sa anode na katodu. To znači da je 5 molova katjona iz katodnog odeljka i istovremeno 5 molova anjona iz anodnog odeljka uklonjeno elektrolizom. Zbirno

posmatrano, 5 molova elektrolita uklonjeno je elektrolizom. Kao rezultat elektrolize, kada se ne bi odigravali prateći migracioni procesi, u katolitu bi se pojavio višak od 5 molova katjona, a u anolitu višak od 5 molova anjona, pa bi elektrolit lokalno izgubio elektroneutralnost. Međutim, viškovi naelektrisanja se ni u jednom trenutku ne pojavljuju zbog migracije jona.



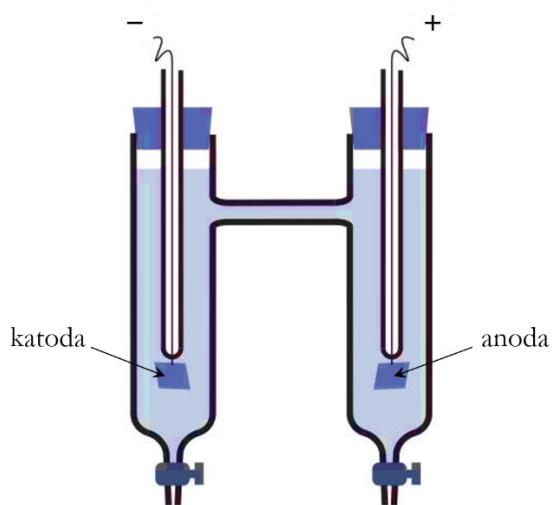
Slika II.16. Prikaz procesa u Hitorfovouj ćeliji. I – stanje pre elektrolize; II – joni uklonjeni elektrolizom III – stanje posle elektrolize

Pretpostavimo da je prenosni broj katjona $t_+ = 2/5$, a anjona $t_- = 3/5$. U skladu s veličinom prenosnih brojeva, tokom elektrolize u katolit iz anolita, preko srednjeg dela, stiže 2 mola katjona, a iz katolita u anolit odlazi 3 mola anjona. Elektrolit, zbog toga, ostaje elektroneutralan, ali se na kraju elektrolize u različitim delovima ćelije pojavljuju različite koncentracije. Od ukupnog smanjenja broja molova elektrolita (5 molova), veće smanjenje (3 mola) pojavljuje se u onom delu (katolitu) u kojem se manjak jona sporije nadoknađuje, jer se elektrolizom troši sporiji ion. Pošto je za svaki mol supstancije vezano ζF kulona nanelektrisanja, iz navedenih srazmernosti, merenjem smanjenja broja molova u katolitu i u anolitu, mogu da se odrede prenosni brojevi:

$$t_+ = \frac{q_+}{\sum q_i} = \frac{\text{smanjenje broja molova u anodnom odeljku}}{\text{ukupno smanjenje broja molova u elektrolitu}} = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_a + \Delta n_k}$$

$$t_- = \frac{q_-}{\sum q_i} = \frac{\text{smanjenje broja molova u katodnom odeljku}}{\text{ukupno smanjenje broja molova u elektrolitu}} = \frac{\Delta n_k}{\Delta n_a + \Delta n_k}$$

To je osnova Hitorfove metode. Elektrolitička celija za merenje prenosnih brojeva po ovoj metodi sastoji se iz dva odeljka, katodnog i anodnog, u obliku cevi sa slavinama, međusobno povezanih pomoću cevi koja predstavlja srednji odeljak ([slika II.17](#)).



[Slika II.17.](#) Celija za merenje transportnih brojeva po metodi Hitorfa

Celija se pre elektrolize napuni elektrolitom poznate koncentracije, pa se u elektrodne odeljke urone elektrode povezane u kolo jednosmerne struje. Količina struje utrošena u elektrolizi meri se kulometrom. Posle određenog vremena elektrolize, katodni i anodni deo ispuste se kroz slavine i kvantitativno se analiziraju. Smanjenje broja molova u katodnom i u anodnom odeljku određuje se na sledeći način: Pre elektrolize n_e' molova elektrolita bilo je rastvoren u n_{H_2O} molova vode. Posle elektrolize hemijska analiza pokazuje sledeće rezultate:

anolit:

n_e' - molova elektrolita

katolit:

n_{H_2O}'' - molova elektrolita

$n'_{\text{H}_2\text{O}}$ - molova vode

$n''_{\text{H}_2\text{O}}$ - molova vode

Iz toga sledi:

$$\Delta n_a = n_e - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n'_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot n'_e \quad i \quad \Delta n_k = n_e - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n''_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot n''_e$$

Činioci $n_{\text{H}_2\text{O}}/n'_{\text{H}_2\text{O}}$ i $n_{\text{H}_2\text{O}}/n''_{\text{H}_2\text{O}}$ uvode se da bi se broj molova elektrolita posle elektrolize računao po istom broju molova vode u kojem se, pre elektrolize, nalazilo n_e molova elektrolita. U ovom eksperimentu, proces elektrolize ne sme da traje suviše dugo, da se pad koncentracije u katodnom i u anodnom odeljku ne proširi difuzijom do srednjeg dela, da ne dođe do delimičnog difuzionog ujednačavanja koncentracija katodnog i anodnog odeljka. Promena koncentracije nastala difuzijom predstavljala bi eksperimentalnu grešku merenja prenosnih brojeva.

b) Metoda pokretne granice

Metodom pokretne granice mogu da se odrede i prenosni brojevi i jonske pokretljivosti. Uređaj za merenje sastoji se od dugačke vertikalne cevi ispunjene rasvorom elektrolita poznate koncentracije ([slika II.18](#)). Donji kraj cevi zatvoren je metalom koji može da se anodno rastvara pri prolasku struje i čiji katjoni su manje pokretni od katjona elektrolita u cevi. Ovaj metal veže se kao anoda za spoljašnji izvor stabilne jednosmerne struje. Važno je, takođe, i da rastvor soli koja nastaje rastvaranjem anode ima veću gustinu od gustine prvobitnog elektrolita. Uslovi za oštrinu pokretne granice biće objašnjeni u nastavku. Elektroda koja se postavlja na gornju stranu cevi veže se kao katoda. Katoda je sačinjena od materijala koji pri prolasku struje ne menja hemijski sastav elektrolita. Sve ove zahteve zadovoljavaju razblaženi rastvor HCl kao elektrolit, kadmijum (ili na primer bakar) kao metal anode i srebro prekriveno nerastvornim AgCl kao katoda. Zbog toga je metoda prikazana na ovom primeru. S obzirom da u toku eksperimenta H^+ joni iz HCl migriraju od anode lokalno raste pH. Ovo je moguće uočiti ako se u elektrolitički rastvor, na početku eksperimenta, doda malo kiselo-

bazni indikator, na primer metiloranž, koji polazni kiseli rastvor boji crveno. Porastom pH menja se boja rastvora i u ekperimentu se upravo prati granica između dva različito obojena dela rastvora.

Neka je A poprečni presek cevi i neka kroz cev teče struja jačine I u toku vremena t . Zapaža se da pri prolasku struje iznad anode, zbog anodnog rastvaranja kadmijuma, nastaje sloj bledo žutog rastvora, čija količina vremenom raste i potiskuje naviše ružičasti rastvor HCl. Boja pokazuje da je rastvor neutralan. Za to vreme na katodi se razlaže AgCl po jednačini $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Količina katodno razvijenih Cl^- jona, po Faradejevim zakonima, odgovara količini koja je utrošena za građenje CdCl_2 . Granica između žutog, neutralnog, i crvenog, kiselog rastvora, vrlo je oštra. Brzina pomeranja ove granice može da se izmeri ako se na cevi sa elektrolitom ucrtaju dve oznake na tačno određenom rastojanju l , pa se izmeri vreme t za koje granica prevali ovo rastojanje, iz čega se dobija brzinu pokretne granice. Pomeranje granice znači pomeranje H^+ jona i njihovu zamenu Cd^{2+} jonima, tj. rastvor HCl biva zamenjen rastvorom CdCl_2 .

Za posmatrano vreme t zapremina nastalog rastvora CdCl_2 je $V = l \times A$. Ako je njegova koncentracija C_{CdCl_2} , broj molova CdCl_2 prenet kroz presek koji odgovara donjoj oznaci je $n = C_{\text{CdCl}_2} \times l \times A$. Pošto je broj molova kadmijumovih jona jednak broju molova soli, prenosni broj jona Cd^{2+} može da se izračuna po jednačini:

$$t_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{2FC_{\text{CdCl}_2} \ell A}{It} = \frac{2FC_{\text{CdCl}_2} A}{I} \nu$$

Za isto vreme t preneta je ista zapremina rastvora HCl kroz presek cevi označen gornjom oznakom, pa za prenosni broj katjona vodonika važi izraz:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{FC_{\text{HCl}} \ell A}{It} = \frac{FC_{\text{HCl}} A}{I} \nu$$

Kod izračunavanja prenosnog broj jona Cd^{2+} postoji eksperimentalna poteškoća jer je koncentracija CdCl_2 koji nastaje iznad anode nepoznata. Ona može da se odredi izvlačenjem uzorka ovog rastvora tankom dugačkom pipetom i njegovom analizom. Druga mogućnost je da se praćenjem nastale

zapremine rastvora CdCl_2 u toku eksperimenta odredi količina nastalih Cd^{2+} jona, što je podložno eksperimentalnog grešci. Međutim, ako se određuje samo prenosni broj jona polaznog rastvora, analiza nastalog anodnog rastvora nije obavezna.

Kao što je na početku pomenuto, ova metoda može da se iskoristi i za određivanje jonskih pokretljivosti. Na osnovu veze između jonske pokretljivosti i gradijenta potencijala i veze između specifične provodljivosti i gradijenta potencijala, kada se izjednači gradijen potencijala dobijen iz ove dve veze, sledi da je:

$$\frac{u_i}{v_i} = \frac{\kappa}{j} = \frac{\kappa}{I} A$$

odnosno uopšteno:

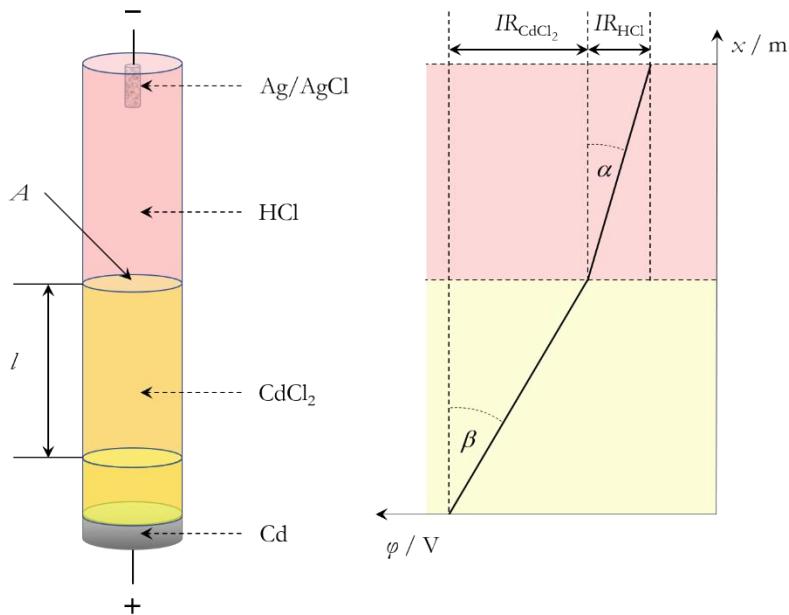
$$u_i = \frac{\kappa}{j} v_i$$

gde je κ specifična provodljivost elektrolita u kome je posmatrani ion, j gustina struje, a v_i brzina kretanja jona, koja je jednaka sa brzinom kretanja granice u smeru u kojem se kreće ispitivani ion.

Stoga, sledi da je:

$$u_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{\kappa_{\text{CdCl}_2} A}{I} v \quad \text{i} \quad u_{\text{H}^+} = \frac{\kappa_{\text{HCl}} A}{I} v$$

Unošenjem opštih umesto brojnih vrednosti, ovi izrazi mogu da se pretvore u opšte izraze za određivanje prenosnih brojeva i pokretljivosti jona ovom metodom:



Slika II.18. Prikaz metode pokretne granice za određivanje prenosnih brojeva

Uslovi za oštinu pokretne granice

Da bi granica između dva elektrolita kod metode pokretne granice bila oštra, navedeno je da elektrolit koji se koristi mora da ima pokretnije katjone od onih koji nastaju rastvaranjem anode. Taj uslov, pošto je anjon zajednički, znači da korišćeni elektrolit ima veću provodljivost od elektrolita koji nastaje iznad anode. Objasnjenje ovog uslova prikazuje **slika II.18**. Neka se osa x poklapa sa zamišljenom središnjom osom cevi ispunjenom elektrolitom. Pad potencijala između katode i anode, duž ose x , može da se podeli na pad potencijala kroz rastvor HCl i pad potencijala kroz rastvor CdCl_2 . Kroz celu cev teče struja iste jačine. Otpor rastvora HCl je R_{HCl} a otpor rastvora CdCl_2 je R_{CdCl_2} . Pad potencijala kroz kiselinu iznosi IR_{HCl} , a kroz CdCl_2 je IR_{CdCl_2} . Pod uslovom da su oba rastvora homogena, gradijenti potencijala, odnosno jačine električnih polja, duž oba rastvora su:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{\text{HCl}} \quad \text{i} \quad \operatorname{tg} \beta = \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{\text{CdCl}_2}$$

pri čemu je gradijent kroz rastvor HCl, zbog manjeg otpora, manji od gradijenta kroz rastvor CdCl₂.

Ako H⁺ joni zaostanu ispod granice, jače polje u donjem rastvoru, kao pokretljivije jone, brzo će da ih izbaci u gornji rastvor. Ako se manje pokretni Cd²⁺ joni difuzijom popnu iznad granice dva rastvora, zalaze u oblast slabijeg električnog polja, u kojem im je brzina još manja i granica ih pristiže. Na taj način granica dva elektrolitička rastvora održava se oštrom. Dodatni uslov jeste da donji rastvor ima veću gustinu od gornjeg jer u suprotnom dolazi do mešanja rastvora zbog gravitacionog dejstva.

Metoda koja se zasniva na aditivnosti provodljivosti

Vrlo često u praksi nisu ispunjeni uslovi za primenu prethodno pomenutih eksperimentalnih metoda merenja prenosnih brojeva. To je slučaj kad ispitivano jedinjenje ne može da se podvrgne elektrolizi u datom rastvaraču (na primer, sam rastvarač ima niži napon razlaganja). Metode pokretne granice često ne može da se primeni zato što je ispitivanom elektrolitu nemoguće naći pogodnan pomoćni elektrolita (koji se dobija anodnim rastvaranjem). Računska metoda, koja se zasniva na aditivnosti provodljivosti, izraženoj jednačinama (II.62) i (II.63), primenljiva je u najvećem broju slučajeva koji se pojavljuju u praksi.

Metoda može da se primeni u svom izvornom obliku, tako što se sintetiše sočiji katjon i anjon imaju slične strukture i radijuse, pa zbog toga imaju jednake pokretljivosti i prenosne brojeve. Primer za takve soli su tetrafenilamonijum-tetrafenilborat ili tetraizoamilamonijum-tetraizoamilborat. Prenosne osobine jona ovih soli određuju prvenstveno voluminozne fenil- odnosno amil-grupe, dok se uticaj njima zaklonjenih malih središnjih atoma azota i bora praktično i ne oseća. Katjonima i anjonima soli ovakvog tipa pripisuje se specifična provodljivost jednak polovini provodljivosti soli. Sledi da su i njihove pokretljivosti međusobno jednake. Ako se sintetiše so u kojoj kao katjon učestvuje tetraalkilamonijum-jon i anjon nepoznatih elektroprovodnih karakteristika, i izmeri provodljivost, nepoznata provodljivost i pokretljivost anjona može da se izračuna na osnovu jednačine (II.66).

Moguće su kombinacije i anjona izvorne soli sa katjonima nepoznatih elektroprovodnih karakteristika. Kada su na taj način formirane tablice jonskih pokretljivosti, pravilo aditivnosti provodljivosti može da se primeni na ma koju so u kojoj su karakteristike jednoga jona nepoznate, a drugoga poznate. Naime, ako se izmeri provodljivost soli, i pokretljivost jedne jonske vrste očita u tablicama, pokretljivost druge jonske vrste može da se izračuna na osnovu jednačine (II.66). Kao polazni podaci za izračunavanje jonskih provodljivosti i pokretljivosti na osnovu pravila aditivnosti provodljivosti, mogu normalno da se koriste i podaci o jonskim provodljivostima i pokretljivostima dobijeni Hitorfovom metodom ili metodom pokretnе granice.

Rezultati eksperimentalnih merenja prenosnih brojeva i jonskih pokretljivosti

Tabela II.7 prikazuje prenosne brojeve katjona nekih jedinjenja u vodenim rastvorima u zavisnosti od koncentracije. Prenosni broj anjona može da se nađe iz aditivnosti prenosnih brojeva. Kod elektrolita koji su u tabeli označeni jače osenčenim poljima, prenosni brojevi katjona i anjona su skoro jednak, odnosno približno po 0,5. Iz tabele dalje sledi da prenosni brojevi istih jona u različitim elektrolitima nisu jednak. Upoređivanje prenosnih brojeva Cl^- jona u HCl i u NaCl to potvrđuje. Vidi se da se prenosni brojevi vrlo malo menjaju s promenom koncentracije. Može da se proceni da se sa udvostručavanjem koncentracije prenosni broj menja za svega oko 0,1 %.

Tabela II.7. Prenosni brojevi **katjona** (t_+) u vodenim rastvorima na 25°C u zavisnosti od koncentracije, transportni broj anjona je $1-t_+$.

Elektrolit	$C / \text{mol dm}^{-3}$			
	0,01	0,05	0,1	0,2
HCl	0,8251	0,8292	0,8314	0,8337
NaCl	0,3918	0,3876	0,3854	0,3821

KCl	0,4902	0,4899	0,4898	0,4894
NH₄Cl	0,4907	0,4905	0,4907	0,4911
KNO₃	0,5084	0,5093	0,5103	0,5120
Na₂SO₄	0,3848	0,3829	0,3828	0,3828
K₂SO₄	0,4829	0,4870	0,4890	0,4910

Jonska pokretljivost je opštija odlika jona od prenosnog broja. Njena brojna vrednost ne zavisi od prirode jedinjenja iz kojeg posmatrani jon potiče, što ne važi za prenosni broj. U **tabeli II.8** date su jonske pokretljivosti nekih jonskih vrsta u vodenim rastvorima. Pošto pokretljivost može da se menja s promenom koncentracije, vrednosti u tabeli odnose se na beskonačno razblaženje. Posebno su istanuti H⁺ i OH⁻ jon koji imaju za red veličine veće jonske pokretljivosti od ostalih jona.

Tabela II. 8. Jonske pokretljivosti u vodenim rastvorima pri beskonačnom razblaženju na 25 °C.

katjon	$u^0 / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$	anjon	$u^0 / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
H ⁺	$3,625 \cdot 10^{-7}$	OH ⁻	$2,05 \cdot 10^{-7}$
K ⁺	$7,62 \cdot 10^{-8}$	Cl ⁻	$7,91 \cdot 10^{-8}$
Na ⁺	$5,193 \cdot 10^{-8}$	Br ⁻	$8,13 \cdot 10^{-8}$
Li ⁺	$4,01 \cdot 10^{-8}$	I ⁻	$7,9 \cdot 10^{-8}$
NH ₄ ⁺	$7,61 \cdot 10^{-8}$	NO ₃ ⁻	$7,4 \cdot 10^{-8}$

Molarna provodljivost elektrolita - definicija

Molarna provodljivost (λ) jonskog jedinjenja definiše se kao odnos specifične provodljivosti (χ) i koncentracije (C):

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}$$

Jedinice u kojima se izražava molarna provodljivost su $[\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}]$. Molarna provodljivost brojno je jednak recipročnoj vrednosti električnog otpora zapreme rastvora u kojoj se nalazi 1 mol rastvorene elektrolitičke komponente, kad je elektrolit smešten između paralelnih elektroda odgovarajuće površine na jediničnom međusobnom odstojanju. Ako je, na primer, koncentracija rastvora $0,1 mol m^{-3}$, ukupna zapremina rastvora u kojem se nalazi 1 mol je $10 m^3$, pa bi elektrode na međusobnom rastojanju od 1 m, za ovu količinu elektrolita, morale da imaju površinu $10 m^2$.

Primer izračunavanja molarne provodljivosti

Zadatak: Izračunati molarnu provodljivost rastvora NaCl koncentracije $0,1 mol dm^{-3}$ čija je specifična provodljivost $1,667 \Omega^{-1} m^{-1}$ ($0,01667 \Omega^{-1} cm^{-1}$).

Rešenje: Deljenjem specifične provodljivosti sa koncentracijom dobija se:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \frac{1,667 \Omega^{-1} m^{-1}}{0,1 mol dm^{-3} \times 1000} = 0,01667 \Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$$

U ovoj jednačini koncentracija je pomnožena sa 1000, da bi bila izražena u jedinicama $[mol m^{-3}]$. U praksi se molarna provodljivost često izražava i u dimenzijama $[\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}]$. Ove dimenzije dobijaju se ako se specifična provodljivost izrazi u $[\Omega^{-1} cm^{-1}]$, a koncentracija u $[mol cm^{-3}]$. Stoga, molarna provodljivost ispitvanog elektrolita je $166,7 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$. Upoređivanjem ovih rezultata vidi se da se prelazak iz jedinica $[\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}]$ u jedinice $[\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}]$ ostvaruje množenjem sa 10^4 .

Za upoređivanje osobina različitih elektrolita molarna provodljivost je pogodnija od specifične provodljivosti jer se upoređuje provodljivost iste količine elektrolitičke komponente od 1 mola.

Deljenjem izraza za specifičnu provodljivost jakog elektrolita sa koncentracijom jonskog jedinjenja dobija se:

$$\frac{\kappa}{C} = \lambda = F\nu_+|z_+|u_+ + F\nu_-|z_-|u_-$$

sledi:

$$\lambda = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$$

gde su:

$$\lambda_+ = F|z_+|u_+ \quad i \quad \lambda_- = F|z_-|u_-$$

Ove veličine su pojedinačne molarne provodljivosti katjona i anjona. Iz jednačine (II.78) vidi se da je molarna provodljivost elektrolita zbir pojedinačnih molarnih provodljivosti pojedinih jonskih vrsta pomnoženih odgovarajućim brojem molova.

Molarna provodljivost jona može da se poveže s prenosnim brojem. S obzirom da je transportni broj jednak količniku jonske pokretljivosti postmatranog jona i sume jonskih pokretljivosti katjona i anjona, uz uslov elektroneutralnosti jonskog jedinjenja dobija se (za katjon):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\nu_+\lambda_+}{\lambda}$$

Na osnovu ove jednakosti za elektrolitički rastvor sa jednom jonskom komponentom može da se napiše:

$$\lambda_+ = \frac{1}{\nu_+} t_+ \lambda \quad i \quad \lambda_- = \frac{1}{\nu_-} t_- \lambda$$

Na primer, molarna provodljivost Cl^- jona u rastvoru CaCl_2 je:

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{\nu_{\text{Cl}^-}} t_{\text{Cl}^-} \lambda$$

S obzirom da, prema definiciji, molaru provodljivost dobijamo tako što specifičnu provodljivost podelimo sa koncentracijom, a da se ni u gore izvedenim izrazima ne javlja C, mogli

bismo da pretpostavimo da je molarna provodljivost nezavisna od koncentracije. To nije slučaj, kao što može da se vidi na osnovu podataka datih u **tabeli II.9**.

Tabela II.9. Specifične i molarne provodljivosti vodenih rastvora KCl na 25 °C

C / mol m ⁻³	$\kappa / \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$	$\lambda / \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
10 ³	11,19	0,01119
10 ²	1,289	0,01289
10	0,1413	0,01413
1	0,01269	0,01469
10 ⁻¹	0,001489	0,01489

Zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije

Prema izrazima izvedenim u prethodnom delu, molarna provodljivost ne zavisi od koncentracije. Međutim, iz **tabele II.9**, za rastvor KCl vidi se da postoji zavisnost od koncentracije, mada ne u značajnoj meri. Prema podacima iz **tabele II.10**, i neki drugi elektroliti se slično ponašaju. Ima, međutim, primera kao što je sirćetna kiselina gde je ova zavisnost mnogo izraženija.

Tabela II.10. Molarne provodljivosti ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) vodenih rastvora nekih elektrolita na 25°C. Prvi red predstavlja molarnu provodljivost pri beskonačnom razblaženju ($C \rightarrow 0$).

C / mol dm ⁻³	$\lambda / \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$				
	NaCl	NaI	HCl	CH ₃ COONa	CH ₃ COOH
0,0000	0,0126	0,0127	0,0426	0,0091	0,0390
0,0005	0,0124	0,0125	0,0423	0,0089	0,00677

0,001	0,01237	0,0124	0,0421	0,00885	0,00492
0,005	0,0121	0,0121	0,0416	0,00857	0,00229
0,010	0,0118	0,0119	0,0407	0,0084	0,00163

Molarna provodljivost, uopšte uzev, **raste sa smanjenjem koncentracije**. Soli, neorganske kiseline i baze spadaju u jake elektrolite i kod njih ovaj rast očigledno nije značajan. Značajna promena postoji kod sirćetne kiseline koja je slab elektrolit. Ovi primeri pokazuju dvojaku zavisnost molarne provodljivosti od koncentracije, od kojih se jedna odnosi na slabe, a druga na jake elektrolite.

a) Slabi elektroliti

Kod slabih elektrolita postoji značajna zavisnost stepena disocijacije od koncentracije. Stepen disocijacije blizak je nuli pri normalnim koncentracijama i teži jedinici kad koncentracija teži nuli (beskonačno razblaženje). Zbog slabo izraženih jon-jon međudejstava pri svim koncentracijama, jonske pokretljivosti α_+ i α_- jednake su pokretljivostima pri beskonačnom razblaženju. Deljenjem izraza za specifičnu provodljivost slabog elektrolita sa koncentracijom, dobija se:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = F\alpha(\nu_+|z_+|u_+^0 + \nu_-|z_-|u_-^0)$$

Kad koncentracija spadne na nulu stepen disocijacije postaje jednak jedinici, pa je **molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju (λ_0)** data izrazom:

$$\lambda_0 = F(\nu_+|z_+|u_+^0 + \nu_-|z_-|u_-^0)$$

Deljenjem prethodna dva izraza dobija se da je stepen disocijacije:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

Izrazita zavisnost λ od C u slučaju slabih elektrilita zapravo potiče od zavisnosti α od C . Neka posmatrani elektrolit disosuje po jednačini $MA \rightarrow M^+ + A^-$ (na primer, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$). Izraz za kostantu disocijacije tada glasi:

$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{C - [\text{M}^+]}$$

gde je C stehiometrijska koncentracija elektrolita, a imenilac $C - [\text{M}^+]$ predstavlja koncentraciju nedisosovanog elektrolita, tj. polaznu stehiometrijsku koncentraciju umanjenu za koncentraciju disosovanih molekula. Koncentracija katjona i anjona može da se izrazi pomoću stehiometrijske koncentracije i stepena disocijacije: $[\text{A}^-] = \alpha C$ i $[\text{M}^+] = \alpha C$. Unošenjem ovih izraza u izraz za konstantu disocijacije dobija se:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Ukoliko je koncentracija C relativno visoko, stepen disocijacije je blizak nuli, pa je:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Odatle sledi da pri visokim koncentracijama slabog elektrolita molarna provodljivost opada proporcionalno sa $C^{-1/2}$. Ova zavisnost važi u oblasti koja je daleko od beskonačnog razblaženja, pa je ekstrapolacija na nullu koncentraciju daje nepouzdane rezultate za molarnu provodljivost pri beskonačnom razblaženju. Zbog toga se pribegava sledećem postupku, koga su koristili Arenijus i Ostvald još 1887-1888 godine^(15,16). Ukoliko se izraz za konstantu disocijacije slabog elektrolita raspiše i unese izraz za stepen disocijacije preko molarnih provodljivosti dobija se:

$$K \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 C$$

koji preuređivanjem daje:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_0^2 K} \cdot C \lambda$$

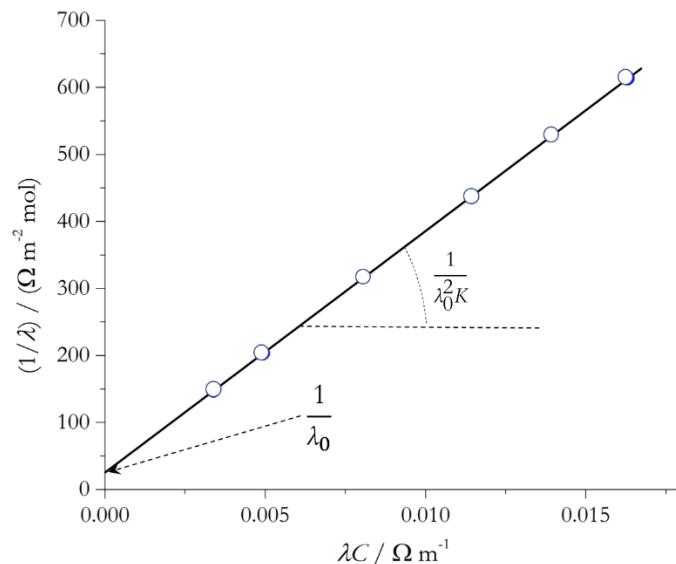
Ova jednačina se zove **Ostvaldov zakon razblaženja**. Prema toj jednačini, kao u primeru na [slici II.19](#),

zavisnost $\lambda^{-1} = f(\lambda C)$ je pravolinijska, s nagibom $\frac{1}{\lambda_0^2 K}$ u odnosu na osu λC i odsečkom $\frac{1}{\lambda_0}$ na osi

$\frac{1}{\lambda}$. Iz ova dva podatka, očitana sa grafika, može da se izračuna molarna provodljivost pri beskonačnom

razblaženju λ_0 , ali i konstanta disocijacije K . Ova metoda je zbog toga istovremeno konduktometrijski način određivanja konstante disocijacije.

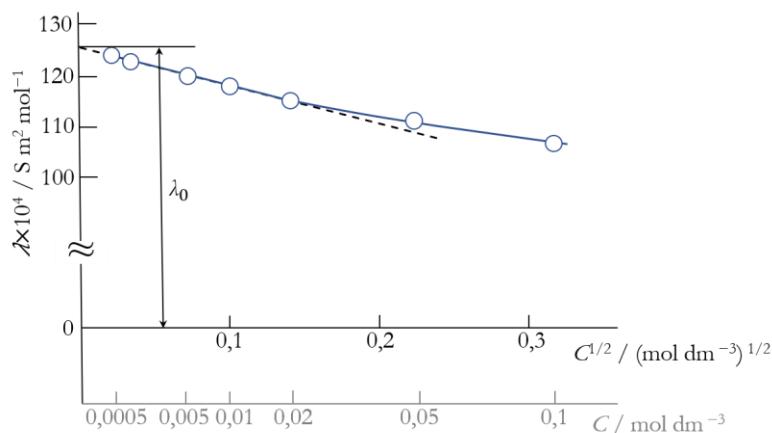
Molarne provodljivosti slabih elektrolita pri beskonačnom razblaženju mnogo se jednostavnije određuju na osnovu pravila nezavisnog putovanja jona, sabiranjem pojedinačnih jonskih provodljivosti jona u sastavu elektrolita, pošto se takvi podaci dobiju iz merenja provodljivosti i prenosnih brojeva jakih elektrolita.



Slika II.19. Zavisnost $1/\lambda = f(\lambda C)$ rastvora sirćetne kiseline.

b) Jaki elektroliti

Još 1897. Kolraus⁽¹⁷⁾ je eksperimentalno pokazao da razblaženi rastvori elektrolita koji dobro provode električnu struju ne slede Osvaldov zakon razblaženja, nego pravolinjiski tok pokazuje funkcija $\lambda = f(C^{1/2})$. Tok funkcije se mogao prikazati formulom $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{C}$, pa je njenom ekstrapolacijom do $C = 0$ lako i sa velikom tačnošću mogla da se odredi vrednost λ_0 (**slika II.20**). Ovakav tip zavisnosti provodljivosti od koncentracije naziva se u literaturi **pravilo drugog korena**.



Slika II.20. Molarna provodljivost vodenog rastvora NaCl na 25 °C u funkciji drugog korena koncentracije (isprediana linija). Donja skala prikazuje linearnu skalu koncentracija. Odstupanja pravila drugog korena od eksperimentalnih tačaka javljaju se za koncentracije iznad 0,1 mol dm⁻³.

Suštinsku razliku između jakih elektrolita, koji slede Kolraušovo pravilo drugog korena, na primer rastvora KCl i NaCl u vodi, i slabih elektrolita koji slede Ostvaldov zakon razblaženja, na primer rastvora sircetne kiseline u vodi, pravilno je objasnio Bjerum 1908. godine⁽¹⁸⁾. Bjerum je objavio da je kod prvih konstanta elektrolitičke disocijacije beskonačno velika, a kod drugih konačan broj.

Kod jakih elektrolita uvek je $\alpha = 1$, pa je molarna provodljivost data je sa:

$$\lambda = F[\nu_+|z_+|u_+ + \nu_-|z_-|u_-]$$

ili pri beskonačnom razblaženju, po jednačini (II.83):

$$\lambda_0 = F[\nu_+|z_+|u_+^0 + \nu_-|z_-|u_-^0]$$

Stoga, λ može da se menja pri promeni koncentracije jedino zato što pokretljivost zavisi od koncentracije. Onzager⁽¹⁹⁾ je 1930. godine teorijski izveo pravolinijušku zavisnost $\lambda=f(C^{1/2})$. Njegovo objašnjenje se zasniva na predpostavci jonske atmosfere u jakim elektrolitimima.

Ako je rastvor beskonačno razblažen, nema jon-jon međudejstava, tj. nema jonskih atmosfera.

Pokretljivost jona je tada najveća i molarna provodljivost ima najveću vrednost, za $v_+ = v_- = 1$:

$$\lambda_0 = F|z_+|u_+^0 + F|z_-|u_-^0$$

U koncentrovanim rastvorima postoje jon-jon međudejstva i oko svakog jona stvara se jonska atmosfera od suprotno nanelektrisanih jona. Kad se elektrolit nađe u električnom polju, odnosno ako gradijent potencijala nije jednak nuli, joni se pokreću kako bi poništili gradijent potencijala. U tom kretanju svaki jon vuče sa sobom jonsku atmosferu, pa je njegov poluprečnik efektivno veći od kristalografskog radijusa. Njegova brzina, na osnovu Stoksove jednačine za silu viskoznog trenja, manja je nego u beskonačno razblaženom rastvoru. Pošto ovo kretanje jonskih aglomeracija podseća na kretanje koloidnih čestica u električnom polju koje se zove elektroforeza, usporavajuće dejstvo zbog uvećanog efektivnog radijusa nazvano je **elektroforetski uticaj**. Električno polje povlači jonsku atmosferu u suprotnom smeru od smera kretanja središnjeg jona. Pri kretanju jona jonska atmosfera je asimetrična, tj. razvučena je u pravcu kretanja jona. U tom procesu jonska atmosfera nastoji da vrati, tj. da relaksira, stanje sferne simetrije. Relaksacija jonske atmosfere utiče na dodatno smanjenje jonske pokretljivosti. **Elektroforetski i relaksacioni uticaji** koji slede iz Debaj-Hikelovog shvatanja jonske atmosfere, mogu da se unesu u izraz za provodljivost kao dva negativna sabirka koji umanjuju pokretljivost jona pri beskonačnom razblaženju, u_i^0 :

$$\lambda = F|z_+|(u_+^0 - u_+^{ef} - u_+^r) + F|z_-|(u_-^0 - u_-^{ef} - u_-^r)$$

gde su:

$$u_+^0 - u_+^{ef} - u_+^r = u_+ \quad \text{i} \quad u_-^0 - u_-^{ef} - u_-^r = u_-$$

Ovaj izraz može da se preuredi na sledeći način:

$$\lambda = [F|z_+|u_+^0 + F|z_-|u_-^0] - [F|z_+|u_+^{ef} + F|z_-|u_-^{ef}] - [F|z_+|u_+^r + F|z_-|u_-^r]$$

tako da molarna provodljivost elektrolita date koncentracije može da se izrazi kao molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, umanjena za dva negativna sabirka koji potiču od dva pomenuta uticaja:

$$\lambda = \lambda_0 - (\lambda^{ef} + \lambda^r)$$

Prvi korekcionи član, λ^{ef} , može da se proceni na osnovu Stoksove jednačine za viskoznu silu. Kada se ion kreće ujednačeno brzinom v , to znači da je pokretačka sila električnog polja izjednačena s viskoznom silom:

$$F_q = F_\eta$$

Kako su sila elektrostatičkog privlačenja F_q i viskozna sila F_η date izrazima:

$$F_q = z_i e \frac{d\phi}{dx} \quad i \quad F_\eta = 6\pi\eta r_i v$$

njihovim izjednačavanjem dobija se:

$$z_i e \frac{d\phi}{dx} = 6\pi\eta r_i v$$

a deljenjem ove jednačine gradijentom električnog potencijala, imajući u vidu definiciju jonske pokretljivosti, dobija se:

$$z_i e = 6\pi\eta r_i u_i^{ef}$$

gde je u_i^{ef} pokretljivost jona zajedno sa okružujućom jonskom atmosferom. Ako se radi lakšeg računanja pretpostavi da je $|z_+| = |z_-| = z$ i za radijus jona uzme debajevsko rastojanje, r_D , dobija se:

$$u_i^{ef} = \frac{z_i e}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT} z^2 C}$$

u kojem se, umesto označke jonske jačine, nalazi izraz:

$$I = \sum_i \frac{1}{2} z_i^2 C = z^2 C$$

pa stoga gustina ne figuriše. Ovaj izraz može da se preuredi na sledeći način:

$$u^{ef} = \frac{z^2 e F}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{2}{\epsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

i u konkretnom slučaju isti izraz važi i za katjon i za anjon. Dalje, pokretljivost se prevodi u molarnu provodljivost množenjem sa ζF , i ako se dobijena vrednost pomnoži sa dva zbog toga što u provodljivosti učestvuju katjoni i anjoni, dolazi se do vrednosti prvog korekcionog člana koji se odnosi na elektroforetski uticaj:

$$\lambda^{ef} = \frac{z^3 e F}{3\pi\eta} \cdot \left(\frac{2}{\epsilon RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}} = A \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

Konstanta A uzimu u obzir tip elektrolita, parametre rastvarača i temepraturu. Drugi korekcioni član za vrednosti molarne provodljivosti zbog relaksacionog uticaja je daleko složenije izvesti, pa je zbog toga on, za obe jonske vrste zajedno, ovde dat samo u konačnom obliku:

$$\lambda^r = \left[\frac{f z^3 e F}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \right] C^{\frac{1}{2}} = B \cdot \lambda_0 \cdot C^{\frac{1}{2}}$$

gde je f konstanta koja zavisi od tipa elektrolita i za 1-1 elektrolite iznosi 0,586. Ovaj korekcioni član takođe zavisi od drugog korena iz koncentracije, a kao činilac sadrži i λ_0 . Konstanta B uzima u obzir prirodu elektrolita, rastvarača i temepraturu. Kombinovanjem dobijenih korekcionih članova dobija se:

$$\lambda = \lambda_0 - \left[\underbrace{\frac{z^3 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}}}_A + \underbrace{\frac{f z^3 e F}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0}_B \right] C^{\frac{1}{2}}$$

Ova jednačina naziva se **Debaj-Hikel-Onzagerova jednačina**. Oblik dobijene jednačine isti je kao oblik koji je eksperimentalno našao Kolrauš ($\lambda = \lambda_0 - b \sqrt{C}$), gde je konstanta b jednaka sumi u srednjoj zagradi ($b = A + B \lambda_0$). Važenje jednačine (II.89) se proverava izračunavanjem sabiraka A i $B\lambda_0$ koji ulaze u izraz za njen nagib b , i upoređivanjem izračunatog sa eksperimentalno određenim nagibom.

Rezultati izračunavanja za neke rastvarače dati su u [tabeli II.11](#). Brojne vrednosti u [tabeli II.11](#) daju provodljivost u jedinicama $[S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$ ako je koncentracija u jedinicama mol dm^{-3} (molarna koncentracija), a B se množi sa λ_0 izraženom u jedinicama $[S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$.

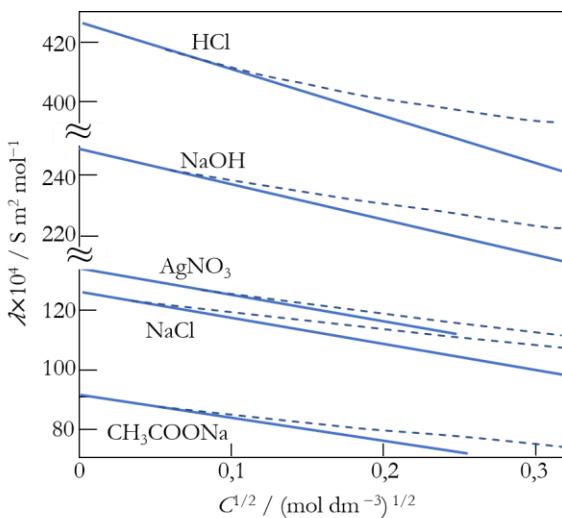
Tabela II.11. Koeficijenti Debaj-Hikel-Onzagerove jednačine za elektrolite tipa 1-1 na 25 °C

Rastvarač	$A / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$	$B / \text{M}^{-1/2}$
Voda	60,2	0,229
Metanol	156,1	0,923
Propanol	32,8	1,63

Na [slici II.21](#) dati su uporedo dijagrami dobijeni računski i eksperimentalno za neke vodene rastvore jakih elektrolita. Slaganja su dobra za razblažene rastvore, do koncentracija od oko 0,01 M, do kojih obično važe rezultati Debaj-Hikelove teorije. U primerima datim na slici vidi se da na višim koncentracijama dolazi do odstupanja eksperimentalnih vrednosti od teorijski predviđenog toka. Odstupanja eksperimentalnih vrednosti provodljivosti u odnosu na teorijski očekivane u oblasti viših koncentracija u slučaju jakih elektrolita u rastvaračima visoke dielektrične konstante po pravilu su pozitivna. Da bi se ovakva odstupanja matematički opisala i Debaj-Hikel-Onzager jednačina time prilagodila za oblast viših koncentracija, dodaje joj se član koji je linerana funkcija koncentracije, tako da ona poprima oblik:

$$\lambda = \lambda_0 - bC^{\frac{1}{2}} + cC$$

gde je c empirijska konstanta.



Slika II.21. Zavisnost $\lambda = f(C^{1/2})$ za vodene rastvore nekih elekrolita na 25 °C (isprekidane linije). Prave linije dobijene su računski po Debaj-Hikel-Onzagerovoj jednačini. Odstupanja teorije od eksperimentalnih podataka se javlja pri koncentracijama većim od 0,1 mol dm⁻³, što je približno gornja granica primenljivosti Debaj-Hikelove teorije.

Uticaj jonskih asocijacija na provodljivost jakih elektrolita

Jaki elektroliti u rastvorima niže dielektrične permitivnosti u oblasti manjih koncentracija često pokazuju brži pad provodljivosti nego što predviđa jednačina Onzagera. Bjerum je 1926. ponudio objašnjenje za negativna odstupanja od jednačine Onzagera.⁽¹⁹⁾ On je uvideo da su polazne pretpostavke Debaj-Hikelove teorije pri porastu koncentracije i smanjenju dielektrične konstante manje primenjive. Naime, pri porastu koncentracije dolazi do sparivanja katjona i anjona u jonske parove, što onemogućuje njihovo učešće u provodljivosti. Spareni joni su parovi anjon-katjon koji su se približili na rastojanje manje od nekog kritičnog rastojanja, koje predstavlja jedan od parametara posmatranog rastvora. Sparivanje jona, pored elektroforetskog i relaksacionog efekta, dodatno smanjuje provodljivost elektrolita. Osim toga mora da se uzme u obzir promena koeficijenata aktivnosti sa koncentracijom. Uticaji jonskih asocijacija i jonskih aktivnosti na provodljivost mogli su da se uvedu preko konstante disocijacije jonskih parova koja je, za binarni elektrolit, izražena u obliku:

$$K = \frac{\alpha^2 f_{\pm} C}{1 - \alpha}$$

gde je C koncentracija, α stepen disocijacije jonskih parova i f_{\pm} srednji jonski koeficijent aktivnosti za koncentraciju izraženu kao molaritet (koji može da se izračuna iz Debaj-Hikelovog zakona). Stepen disocijacije predstavlja odnos broja nesparenih jona i broja ukupno prisutnih molekula. Bjerum je dao i teorijsku procenu vrednosti konstante disocijacije:

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left(\frac{|z_i z_j| e^2}{\varepsilon k T} \right) \int_2^b e^y y^{-4} dy$$

gde je

$$y = -\frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon k T r}$$

funkcija međujonskog rastojanja r , a b je dato sa:

$$b = \frac{|z_i z_j| e^2}{\varepsilon k T a}$$

gde je a radijus jona, a određeni integral u gornjoj jednačini može da se nađe kao tabelarna vrednost parametra y .

Šidlovski⁽²⁰⁾ je 1938. godine dao prilično jednostavnu konduktometrijsku metodu za određivanje λ_0 i K . Ona se zasniva na jednačini Onzagera koja je izmenjena unošenjem stepena disocijacije, na sledeći način:

$$\lambda = \alpha \lambda_0 - B \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right) (\alpha C)^{1/2}$$

Unošenjem konstante disocijacije jonskih parova prema izrazu koji je dao Bjerum, posle preuređivanja, dobija se:

$$\frac{1}{\lambda S(g)} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{C \lambda f_{\pm}^2 K}{\lambda_0^2} S(g)$$

$S(g)$ je skraćeni izraz za sledeću funkciju:

$$S(g) = \left\{ \frac{g}{2} + \left[1 + \frac{g^2}{4} \right]^{1/2} \right\}^2$$

u kojoj je promenljiva z funkcija koncentracije i molarne provodljivosti i ima oblik:

$$g = \frac{B}{\lambda_0^{3/2}} (C\lambda)^{1/2}$$

Polazna približna vrednost λ_0 potrebna za crtanje grafika ili dobijanje tabele $S(g) = f(C)$ pomoću parametra g može da se nađe u obliku za koji je Šidlovski našao da se vrlo malo menja s koncentracijom:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda + A\sqrt{C}}{1 - B\sqrt{C}}$$

gde se za konstante A i B primenjuju vrednosti koje slede iz Debaj-Hikel-Onzagerove jednačine. Primenom ove teorije moguće je grafičkim putem doći do vrednosti konstante disocijacije jonskih parova. Grem, Kel i Gordon su ovaj postupak primenili za ispitivanje zavisnosti molarne provodljivosti od koncentracije LiCl, NaCl i KCl u etanolu⁽²¹⁾.

Fuos i Kraus su u nizu radova⁽²²⁻²⁴⁾ koristili izmenjenu funkciju raspodele jona u elektrolitičkim rastvorima, koja uzima u obzir i uticaj stvaranja jonskih parova, ali i pozitivna odstupanja provodljivosti u oblasti viših koncentracija. Oni su za molarnu provodljivost jakih elektrolita predložili sledeći izraz:

$$\lambda = \lambda_0 - B(\alpha C)^{1/2} + E(\alpha C)\log(\alpha C) + J_1(\alpha C) - K(\alpha C)f_{\pm}^2$$

Konstanta B istog je porekla kao i konstanta b u Kolrauševom zakonu, odnosno Debaj-Hikel-Onzagerovoj jednačini, dok su E i J nove funkcije parametara sistema, a način njihovog izračunavanja dat je u originalnoj literaturi.⁽²²⁻²⁴⁾ Kod primene ove jednačine konstanta disocijacije K računa se po jednačini Bjeruma ili se određuje po postupku Šidlovskog na osnovu eksperimentalnih parova vrednosti $S(g) = f(C)$. Polazna vrednost λ_0 dobija se po gornjoj jednačini Šidlovskog. Potom, iterativnom metodom najmanjih kvadrata tada se dolazi do najbolje vrednosti λ_0 . Zbog većeg broja parametara,

primena gornje jednačine bila je praktično nemoguća do pojave prvih elektronskih računara. Tada je Kej⁽²⁵⁾ objavio prvu verziju programa za izračunavanje provodljivosti u zavisnosti od koncentracije pomoću jednačina navedenih oblika. Opširni revijski pregled literature o istorijskom razvoju teorije provodljivosti jakih elektrolita dao je Žistis⁽²⁶⁾, uključujući i vlastiti doprinos usavršavanju teorije Fuosa i Krausa.

Zavisnost provodljivosti od temperature, radiusa jona, viskoznosti sredine i prirode elektrolita

a) Zavisnost provodljivosti od temperature

Za razliku od elektronskih provodnika (metala), provodljivost elektrolita **raste s porastom temperature**. U nekom malo temperaturskom intervalu ΔT oko posmatrane temperature T ta zavisnost može da se prikaže polinomom:

$$\lambda = \lambda_T(1 + \alpha\Delta T + \beta(\Delta T^2))$$

gde je λ_T molarna provodljivost posmatranoj temperaturi. Međutim, ova funkcionalna zavisnost ne govori ništa o prirodi odnosno mehanizmu jonske provodljivosti. Jasno je da u elektrolitima prilikom uspostavljanja električnog polja dolazi do kretanja jona. S obzirom da u tečnoj fazi postoji lokalna uređenost, premeštanje jona sa jednog ravnotežnog položaja u drugi zahteva reorganizaciju molekula rastvarača koji okružuju jon. U slučaju čvrstih elektrolita, kretanje vakancija ili jona takođe zahteva određenu reorganizaciju okolnih jona u kristalnoj rešetci pre uspostavljanja sledećeg ravnotežnog stanja. Stoga, provodljivost se može shvati i kao proces koji zahteva energiju aktivacije za prelazak jona iz polaznog u novo ravnotežno stanje. Zbog toga zavisnost molarne provodljivosti od temperature može da se predstavi funkcijom Arenijusovog tipa:

$$\lambda = A e^{-\frac{E_\lambda}{RT}}$$

Energija aktivacije za proces provođenja, E_A , ne menja se mnogo s porastom temperature. Zbog toga, za male intervale temperatura, zavisnost $\ln \lambda = f(T^{-1})$ predstavlja pravu, a njen nagib ima vrednost $-E_A/R$. Ova jednačina primenjiva je za sve elektrolite u određenom opsegu temperatura. Izrazite promene nagiba funkcije $\ln \lambda = f(T^{-1})$ kod čvrtih elektrolita su jasna indikacija fazne transformacije, ili prelaska iz jedne u drugu kristalnu formu ili topljenje.

Zavisnost provodljivosti od kristalografskog radijusa jona

Zavisnost provodljivosti od kristalografskog radijusa jona može da se nađe iz uslova da je, pri ujednačenom kretanju jona pod uticajem gradijenta potencijala, električna sila uravnotežena silom trenja. Ako se sila trenja izrazi Stoksovom jednačinom, u kojoj su kristalografski radijus, r_i i brzina jona v , pa se dobijena jednakost podeli gradijentom električnog polja (videti određivanje η u prethodnom odeljku), dobija se:

$$z_i e = 6\pi r_i \eta u_i$$

odnosno:

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi \eta r_i}$$

Ova jednačina predviđa da je, pri stalnom koeficijentu viskoznosti sredine, jonska pokretljivost obrnuto сразмерno jonskom radijusu. Međutim, ako se provodljivosti iz [tabele II.8](#) predstave u zavisnosti od kristalografskog radijusa, kao što je to učinjeno u [tabeli II.12](#), primećuje se da očekivana pravilnost ne postoji. Polazeći od Li^+ kao jona s najmanjim radijusom, pokretljivost, suprotno očekivanju, raste s povećanjem radijusa. H_3O^+ (hidronijum jon - oblik u kojem postoji vodonični ion u vodenom rastvoru) ima isti radius kao K^+ , ali za red veličine veću pokretljivost. Zapravo, proton u vodi gradi niz kompleksnih struktura sa okolnim molekulima, pa je izrazita pokretljivost na prvi pogled iznađujuća. Za niz katjona alkalnih metala [tabela II.12](#) pokazuje da za izračunavanje jonske

pokretljivosti u vodenim rastvorima nisu primenjivi kristalografski radijusi. Moraju da se primenjuju **radijusi hidratisanih jona**, podrazumevajući da je radius hidratisanog jona obrnuto srazmeran kristalografskom radiusu (ili generalno radijusi solvatisanog jona). Uz ovu pretpostavku gornja jednačina koristi se kao jedna od metoda za određivanje radiusa solvatisanih jona u elektrolitičkim rastvorima. Međutim, velika pokretljivost hidronijum jona, a to važi i za hidroksilni jon, nikako ne može da se uskladi sa datom jednačinom. Očigledno je da se kretanje hidronijum i hidroksilnog jona ne odigrava po istom mehanizmu po kojem se kreću ostali joni. O tome će biti još reči u narednom tekstu.

Tabela II.12. Pokretljivosti jona u vodenim rastvorima na 25 °C u zavisnosti od kristalografskog radiusa (r_i) i radiusa hidratisanog jona ($r_{i,hid}$)

jon	r_i / nm	$r_{i,hid} / \text{nm}$	$u^0 / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
H_3O^+	0,133	0,280	$3,625 \times 10^{-7}$
Li^+	0,06	0,382	$4,01 \times 10^{-8}$
Na^+	0,095	0,352	$5,193 \times 10^{-8}$
K^+	0,133	0,331	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	0,148	0,331	$7,61 \times 10^{-8}$
Cl^-	0,181	0,332	$7,91 \times 10^{-8}$
OH^-	0,176	0,300	$2,05 \times 10^{-7}$

c) Zavisnost provodljivosti od viskoznosti sredine

Prema jednačinama izvedenim u prethodnom odeljku, pokretljivost je obrnuto srazmerna koeficijentu viskoznosti sredine. S obzirom da je molarna provodljivost pojedinačne jonske vrste direktno povezana sa jonskom pokretljivošću, sledi da je:

$$\lambda_i = F|z_i|u_i = \frac{Fz_i^2 e}{6\pi\eta r_i}$$

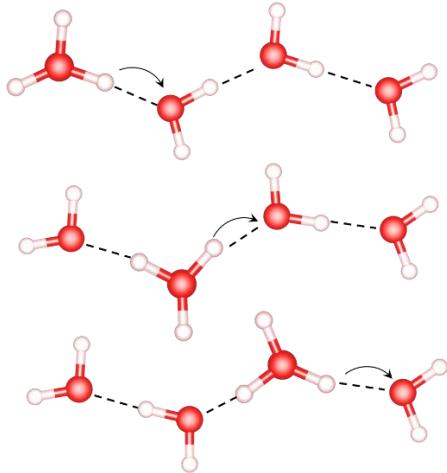
pa prema tome isto važi i za molarnu provodljivost datog jonskog jedinjenja. U različitim sredinama sve veličine su stalne, osim dinamičkog koeficijenta viskoznosti, pa sledi da je:

$$\lambda \cdot \eta = \text{const.}$$

Ova jednačina zove se **Valdenovo pravilo**⁽²⁷⁾ i uglavnom se potvrđuje u praksi.

Anomalna provodljivost vodenih rastvora kiselina i baza

Joni H^+ i OH^- imaju pokretljivosti za red veličine veće od ostalih jona sličnih radijusa ([tabela II.12](#)). Jake neorganske kiseline i baze zbog toga pokazuju upadljivo veće molarne provodljivosti od ostalih jonskih jedinjenja. Bernal i Fowler⁽²⁸⁾ su anomalnu pokretljivost H_3O^+ jona objasnili **štafetnim mehanizmom** kretanja H^+ jona kroz vodič rastvor. Trenutno je u literaturi korišćen i naziv **Grotus mehanizam ili strukturalna difuzija**. U vodenim rastvorima hidratisani proton se najčešće razmatra u formi hidronijum jona, ali se zapravo formiraju znatno komplikovanije strukture poznate kao Zundel jon ($H_5O_2^+$) i Eigen jon ($H_9O_5^+$ ili $(H_3O)^+(H_2O)_3$). Ove strukture se formiraju nizom voodničnih veza što znači da su atomi kiseonika iz susednih molekula vode poravnati, a proton može direktno da se razmeni između ovih molekula, čime dolazi do kretanja H^+ u elektrolitičkom rastvoru. Posmatrajući uprošćeno, kretanje se svodi na izmenu protona između jona H_3O^+ i susednog molekula H_2O , pretežno u smeru privlačnog dejstva električnog polja ([slika II.NEW3](#)). Na ovaj način joni se ne kreću na klasični način, dugim putanjama, i zbog toga trpe daleko manje usporavajuće dejstvo viskoznosti sredine. Sličan mehanizam provodljivosti može da se pripiše i hidroksilnom jonu u vodenom rastvoru, od čega potiče prilično visoka provodljivost jakih neorganskih baza.



Slika II.NEW3. Štafetni mehanizam provođenja H_3O^+ jona

Spori stupanj ovih procesa, koji zahteva energiju aktivacije, može da bude samo preskakanje protona, ali i rotiranje molekula vode do položaja pogodnog za primanje protona. Eksperimentalno ne može da se odredi koji je od ova dva uticaja preovlađujući. U svakom slučaju, velika pokretljivost pokazuje da je energija aktivacije ove vrste kretanja daleko manja od energije aktivacije za izmenu ravnotežnog položaja pri kretanju jona na klasičan način, kretanjem kroz rastvor na velikim rastojanjima.

Primena konduktometrije

Prema izrazima koji su izvedeni do sada, specifična provodljivost zavisi od koncentracije, pa na osnovu merenja provodljivosti može da se prati promena koncentracije jonskih vrsta u rastvoru, ako se, na primer tokom neke hemijske reakcije, javlja promena hemijsog sastava. Za jako razblažene rastvore, ako poznajemo hemijski sastav, jonske porekltljivosti se mogu smatrati jednakim jonskim pokretljivostima pri beskonačnom razblaženju, pa u tom slučaju na osnovu merenja provodljivosti možemo da odredimo koncentracije jonskih vrsta.

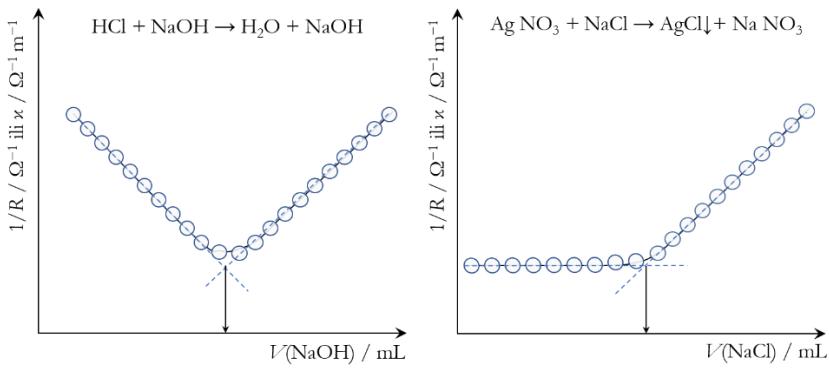
a) Primena u analitičke svrhe

Merenjem provodljivosti mogu da se određuju koncentracije baze ili kiseline konduktometrijskom titracijom. Završna tačka titracije, umesto pomoću klasičnog indikatora, određuje se praćenjem provodljivosti rastvora tokom titracije.

Primer: titracija HCl pomoću NaOH

Aparatura je identična sa onom za klasičnu titraciju, s tim da nema bojenog indikatora nego se u rastvor uranjuju elektrode za konduktometrijsko merenje ili sonda konduktometra. Meri se ili otpor rastvora ili direktno specifična provodljivost, a titraciona kriva je zavisnost recipročne vrednosti otpora ili specifične provodljivosti od zapremine dodatog titracionog sredstva. Na početku titracije u rastvoru se nalazi ekvivalentni broj brzih H^+ i sporih Cl^- jona ([videti tabelu II.8](#)). Kao titraciono sredstvo dodaje se dodaje se rastvor NaOH. NaOH disosuje na Na^+ i OH^- , od kojih su prvi relativno spori, dok su hidroksidni joni izuzetno pokretni. OH^- joni reaguju sa H^+ i daju nedisosovane molekule H_2O , a u rastvoru ostaju Na^+ i Cl^- joni. Provodljivost rastvora opada jer se tako u analiziranom rastvoru brzi joni H^+ zamenjuju sporim Na^+ jonima. Kad se pređe završna tačka titracije, daljim dodavanjem NaOH raste koncentracija brzih OH^- jona, pa provodljivost brzo raste. Iz preseka opadajućeg i rastućeg dela titracione krive određuje se završna tačka titracije ([slika II.22](#)).

Konduktometrijski mogu da se izvode i drugi tipovi titracija, kao na primer taložna titracija $AgNO_3 + NaCl \rightarrow Na^+ + NO_3^- + AgCl \downarrow$, za koju inače nema pogodnog hemijskog indikatora. U početku titracije Ag^+ joni se uklanjaju, ali se pri tome zamenjuju jonima Na^+ slične pokretljivosti, pa se provodljivost rastvora ne menja. Posle završne tačke u rastvoru nema više Ag^+ jona. Daljim dodavanjem rastvora NaCl raste koncentracije NaCl i provodljivost linearno raste. Završna tačka dobija se kao presek polaznog horizontalnog i završnog linearne rastućeg dela funkcije $\chi = f(V_{NaCl})$ ([slika II.22](#)).



Slika II.22. Titraciona kriva konduktometrijske titracije jake kiseline jakom bazom (levo) i titraciona kriva za taložnu titraciju Ag^+ sa Cl^- . Titraciona kriva je provodljivost (ili recipročna vrednost otpora) u funkciji broja mililitara titracionog sredstva, a završna tačka titracije se određuje u preseku dva linearne dela pre i nakon završne tačke.

b) Konduktometrijsko određivanje jonskog proizvoda vode

Jonski proizvod vode je po definiciji proizvod ravnotežnih koncentracija vodoničnih i hidroksilnih jona u čistoj vodi, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Disocijacija H_2O je slabo izražena ali je, uprkos tome, provodljivost vode eksperimentalno merljiva veličina. Na osnovu izraza za specifičnu provodljivost, uz napomenu da je koncentracija disosovanih molekula jednaka je koncentraciji katjona i anjona $C = C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$, sledi:

$$\kappa = FC(u_{\text{H}^+}^0 + u_{\text{OH}^-}^0)$$

U ovoj jednačini ne javljaju se valencija i stehiometrijski broj jona jer su jednaki jedinici. Iz prethodne jednačine sledi da je koncentracija disosovanih molekula, odnosno koncentracija katjona ili anjona:

$$C = \frac{\kappa}{F(u_{\text{H}^+}^0 + u_{\text{OH}^-}^0)}$$

Za određivanje koncentracije slobodnih jona prema ovoj jednačini potrebno je da se eksperimentalno izmeri specifična provodljivost κ dobro prečišćene vode. Merenjem prenosnih brojeva ili jonskih pokretljivosti u rastvorima kiselina i baza nekom od standardnih metoda (Hitrofova ili metoda pokretne granice) odrede se $u_{\text{H}^+}^0$ i $u_{\text{OH}^-}^0$. Provodljivost najčistije vode na 25°C je

$5,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, dok su podaci za jonske pokretljivosti vodoničnog i hidroksilnog jona na istoj temperaturi date u [tabeli II.8](#). Unošenjem ovih vrednosti u poslednju jednačinu dobija se da je $C = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, a kvadrat ove vrednosti daje $K_w = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. Ako se sve potrebne veličine izmere na više temperaturu može da se dobije funkcionalna zavisnost jonskog proizvoda vode od temperature. [Tabela II.12](#) prikazuje jonski proizvod vode na nekoliko temperatura.

Tabela II.12. Vrednosti jonskog proizvoda vode na nekoliko različitih temperatura

$\theta / ^\circ\text{C}$	$K_w \times 10^{14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$
0	0,113
10	0,292
25	1,00
40	2,917
50	5,475

c) Merenje proizvoda rastvorljivosti teško rastvorne soli

Proizvod rastvorljivosti definiše se kao proizvod jonskih koncentracija stepenovanih vlastitim stehiometrijskim koeficijentima, u zasićenom rastvoru teško rastvorne soli. Zbog male rastvorljivosti reč je o vrlo malim koncentracijama, pa su jonske pokretljivosti jednakе onima pri beskonačnom razblaženju. Merenjem specifične provodljivosti zasićenog rastvora na datoј temperaturi može da se vrlo tačno meri koncentracija rastvorene soli ako je ona potpuno disosovana i da se nađu tablični podaci za jonske pokretljivosti. Koncentracija soli data je sa:

$$C = \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{\kappa}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}$$

Na osnovu hemijskog sastava i koncentracije soli lako se izračunaju koncentracije katjona i anjona. Iz tih podataka izračunava se proizvod rastvorljivosti. Ako je merena vrednost specifične provodljivosti vrlo mala ona mora da se popravi zbog učešća samog rastvarača u provodljivosti rastvora.

Primer određivanja proizvoda rastvorljivosti:

Merenjem provodljivosti zasićenog rastvora AgCl nađeno je da je specifična provodljivost $\kappa = 1,865 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Iz tablica su nađene molarne provodljivosti λ_{Ag^+} i λ_{Cl^-} jona pa je izračunata molarna provodljivost AgCl:

$$\lambda_{\text{Ag}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 0,01383 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{m}^2$$

Sledi da je koncentracija AgCl u zasićenom rastvoru iznosi:

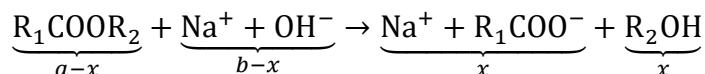
$$C = \frac{\kappa}{\lambda_0} = \frac{(1,865 - 0,055) \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}}{0,01383 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{m}^2} = 1,31 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} = 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

gde je $5,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ popravka zbog provodljivosti vode. Koncentracija soli upravo je jedna sa $[\text{Ag}^+]$ i $[\text{Cl}^-]$. Otuda je proizvod rastvorljivosti L_{AgCl} :

$$L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,72 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6}$$

d) Ispitivanje kinetike hemijske reakcije

Kinetika hemijske reakcije može da se ispituje konduktometrijski, ako u hemijskoj reakciji nastaju ili se troše joni. Primena ove metode prikazana je na primeru hidrolize estra:



Polazna smeša je voden i rastvor sa a mol dm^{-3} estra i b mol dm^{-3} NaOH. Kad se iz estra i NaOH nagradi x mol dm^{-3} natrijumove soli kiseline, onda u rastvoru ostaje $(a-x)$ mol dm^{-3} estra i $(b-x)$ mol dm^{-3} NaOH. Brzina ove reakcije data je izrazom:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

gde je k konstanta brzine. Specifična provodljivost polazne smeše je, određena brojem molova NaOH kao jedine elektrolitičke komponente:

$$\kappa_{t=0} = b(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$$

Posle izvesnog vremena t , provodljivost je određena koncentracijama i molarnim provodljivostima svih elektrolitičkih učesnika u reakciji:

$$\kappa_t = b\lambda_{\text{Na}^+} + (b-x)\lambda_{\text{OH}^-} + x\lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-}$$

ili

$$\kappa_t = b(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) - x(\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-})$$

Pošto je prvi sabirak s desne strane ove jednačine jednak $\kappa_{t=0}$, a zbir u zagradi drugog sabirka stalan i različit od nule, može da se piše:

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{R}_1\text{COO}^-}} = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\text{const.}}$$

Prvi izvod x po t predstavlja brzinu reakcije:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\text{const.}} \frac{d\kappa_t}{dt}$$

pa sledi da je brzina reakcije u bilo kom trenutku njenog odigravanja srazmerna negativnom nagibu funkcije $\kappa_t = f(t)$ u posmatranom trenutku.

Prenos mase zbog gradijenta koncentracije

Do uspostavljanja koncentracionog gradijenta u elektrolitičkim rastvorima dolazi iz više razloga. Na primer, unošenjem čvrste jonske soli u rastvarač dolazi do njenog rastvaranja. Dok traje rastvaranje, koncentracija rastvora uz površinu čvrste faze stalno je veća nego u dubini rastvora. Zbog toga postoji stalno kretanje mase rastvorene supstance ka dubini rastvora. Drugi primer jeste

odigravanje elektrolize u elektrohemijskoj ćeliji. Ako je struja elektrolize dovoljno velika, sloj elektrolita uz površinu elektrode stalno je siromašniji vrstom koja se tokom elektrolize troši, pa se vrsta koja se troši kreće iz dubine rastvora ka površini elektrode

Koncentracija neke hemijske vrste u rastvoru, preko njene aktivnosti, $\alpha = f(C)$, određuje njenu parcijalnu molarnu slobodnu energiju (hemijski potencijal):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \alpha_i$$

Ako je koncentracija i-te komponente u dve tačke elektrolita različita, različiti su i hemijski potencijali iste vrste, μ , pa postoji gradijent hemijskog potencijala te komponente. Kvantitativna veza između gradijenta hemijskog potencijala i gradijenta koncentracije može da se nađe diferenciranjem hemijskog potencijala po rastojanju:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = RT \frac{d \ln \alpha_i}{dx} = \frac{RT}{\alpha_i} \frac{da_i}{dx}$$

U uslovima stalne jonske jačine, kad su prema stalni i koeficijenti aktivnosti, ovi mogu da se krate, pa prethodna jednačina dobija sledeći oblik:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = RT \frac{d \ln \alpha_i}{dx} = \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx}$$

Zakoni difuzije

Zakoni difuzije matematički opisuju tok mase usled gradijenta koncentracije. Matematičke forme prvenstveno zavise od toga da li je difuzija stacionarna ili ne, odnosno da li tokom vremena dolazi do promene koncentracionalih gradijenata. Pored toga, oblik jednačina zavisi i od toga kakva je geometrija prostornih domena u kojima dolazi do difuzije.

Stacionarna difuzija

Ako se u rastvoru uspostavi koncentracioni gradijent neke i-te komponente koji se ne menja s vremenom, javlja se i tok mase srazmeran gradijentu, koji takođe ne zavisi od vremena:

$$J_{i,d} = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$

Ova jednačina u literaturi, prema autoru, nosi naziv **I Fikov zakon**. I Fikov zakon je inicijalno postuliran, a u literaturi se mogu naći primeri izvođenja koji su bazirani na analizi verovatnoće prenosa mase u uslovima stacionarnog koncentracionog gradijenta. Protok mase uslovljen stacionarnim gradijentom koncentracije zove se **stacionarna difuzija**, jer se odigrava u stacionarnim, vremenski nepromenljivim uslovima. Negativni predznak s desne strane jednačine znači da je protok usmeren suprotno od gradijenta, tj. supstancija se kreće u smeru opadajuće koncentracije. Konstanta srazmernosti D_i zove se **difuzioni koeficijent** posmatrane vrste. Dimenzije difuzionog koeficijenta mogu da se izvedu iz odnosa dimenzija toka mase i koncentracionog gradijenta i date su sa $[m^2 s^{-1}]$. Makroskopski posmatrano, difuzioni koeficijent može da se definiše kao broj molova i-te vrste koji za jedinično vreme (1 s) prođe kroz zamišljenu površinu u elektrolitu jedinične veličine ($1 m^2$) normalnu na smer toka mase, u uslovima jediničnog gradijenta koncentracije. Drugim rečima, difuzioni koeficijent jednak je fluksu pri jediničnom gradijentu koncentracije.

Ako se koncentracioni gradijent izrazi preko gradijenta hemijskog potencijala, dobija se sledeći izraz za difuzioni tok mase:

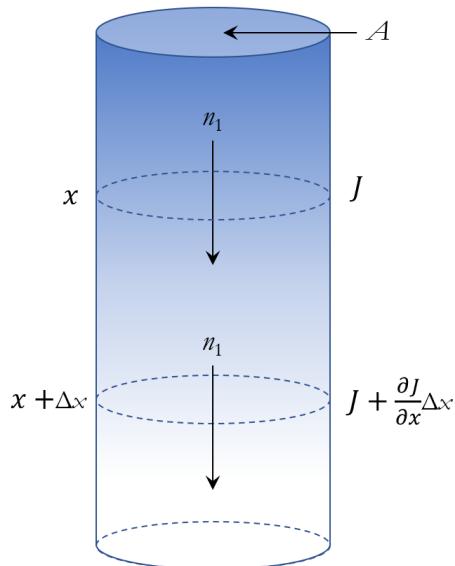
$$J_{i,d} = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}$$

Na osnovu ove jednačine vidi se da glavni uzrok prenosa mase, u stvari, razlika parcijalnih molarnih slobodnih energija posmatrane komponente u dve različite tačke rastvora.

Nestacionarna difuzija

U praksi se koncentracioni gradijent često menja sa vremenom. Primer za to može da bude elektroliza strujom promenljive jačine. Komponenta koja se troši elektrolizom, vremenom menja odnos koncentracija pri elektrodi i u dubini rastvora. Ako je **koncentracioni gradijent funkcija vremena** difuzija se odigrava u nestacionarnim uslovima i zbog toga se zove **nestacionarna difuzija**. Do jednačine koja povezuje koncentraciju, vreme i prostornu koordinatu u uslovima nestacionarne difuzije može da se dođe na sledeći način.

Posmatrajmo cev jediničnog poprečnog preseka A ispunjenu rastvorom u kojem se odigrava nestacionarna difuzija usmerena duž ose cevi ([slika II.23](#)).



[Slika II.23.](#) Prikaz planarne nestacionarne difuzije

Kroz površinu preseka u položaju x tok mase je J , a kroz površinu preseka u položaju $x+\Delta x$ tok je $J+\Delta J$. Protoci su različiti u dva različita položaja zbog nestacionarne prirode procesa. Broj molova koji u intervalu vremena dt kroz površinu preseka u položaju x , uđe u posmatranu zapreminu

$A\Delta x$, na osnovu definicije fluksa, iznosi $n_1 = J A dt$. Broj molova koji napuštaju posmatranu zapreminu kroz površinu preseka u položaju $x + \Delta x$ za isti vremenski interval iznosi:

$$n_2 = \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) A \Delta t$$

Razlika $n_1 - n_2$ predstavlja višak broja molova koji se nakupi u posmatranoj zapremini $A\Delta x$ za vreme Δt :

$$n_1 - n_2 = \Delta C A \Delta x = J A dt - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) A dt$$

Sređivanjem ove jednačine, prelaskom na infinitezimalne promene koncentracije, dobija se **jednačina kontinuiteta**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

Dalje, kako je iz zakona stacionarne difuzije prvi izvod fluksa po prostornoj koordinati:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

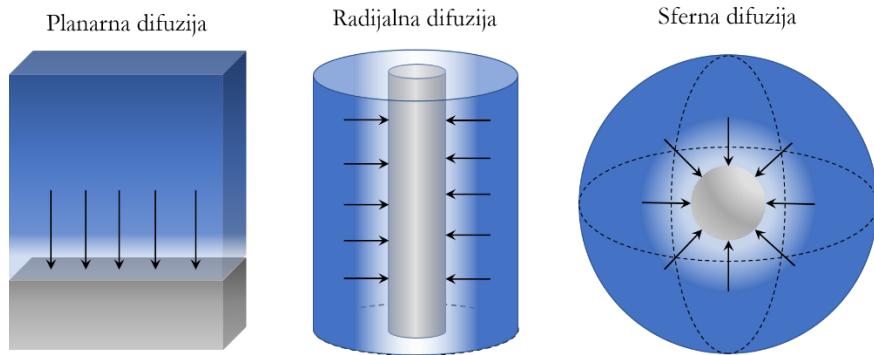
kombinovanjem ove dve jednačine dobija se se **jednačina nestacionarne difuzije**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

To je parcijalna diferencijalna jednačina drugog reda. Ova jednačina se u literaturi zove i **II Fikov zakon**.

Planarna, radijalna i sferna difuzija

Ako je koncentracija neke komponente neujednačena duž jedne, dve ili duž sve tri prostorne koordinate, koncentracioni gradijent je usmeren ka jednoj, dve ili ka sve tri prostorne dimenzije ([slika II.NEW4](#)).



Slika II.NEW4. Planarna, radikalna i sferna difuzija (shematski prikaz). Gradijent boje prikazuje gradijent koncentracije difundujuće vrste.

Tada se govori o planarnoj, radikalnoj (aksijalnoj, cilindričnoj) ili o sfernoj difuziji. Prethodno izvedena jednačina za nestacionarnu difuziju posmatra promenu koncentracionih gradijenata duž samo jedna prostorne koordinate, dok su duž ostalih prostornih koordinata koncentracioni gradijenti konstanti u vremenu, pa se ovaj tip difuzije naziva **planarna difuzija**. Planarna difuzija može da se dešava ako se koncentracioni gradijent ostvaruje elektrodnom reakcijom. Uslov za planarnu difuziju je da površina elektrode bude ravna i 100 puta veća od debljine sloja elektrolita unutar kojeg se ostvaruje koncentracioni gradijent. Ako je elektroda u obliku žice čiji je poluprečnik približno jednak debljini sloja elektrolita unutar kojeg se ostvaruje razlika koncentracija, a dužina veća bar 100 puta, difuzija je **radikalnog tipa**. Kod radikalne nestacionarne difuzije važi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right)$$

Najzad, ako je površina elektrode sferna, s poluprečnikom bar 100 puta manjim od debljine do koje se prostire razlika koncentracija, difuzija može da se opiše jednačinom **sferne difuzije**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right)$$

Primer primene jednačine nestacionarne difuzije

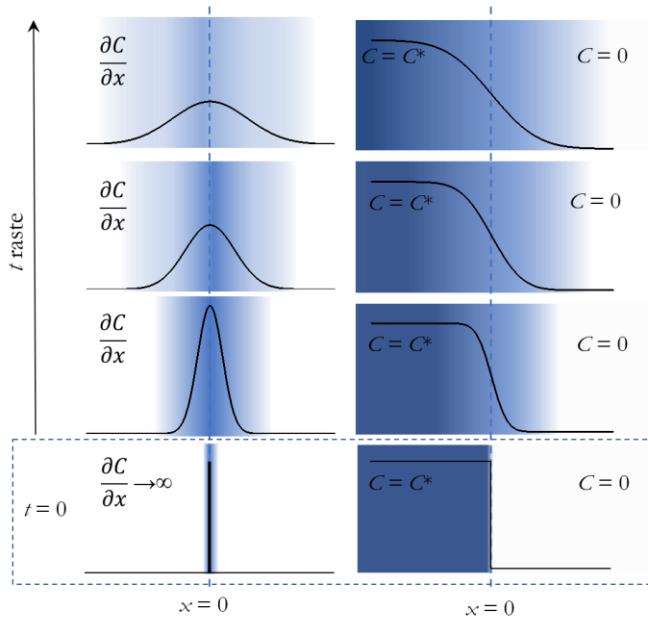
U zamišljenom eksperimentu, u dugačku epruvetu s rastvorom na koncentracije C^* u momentu $t=0$, sipa se čisti rastvarač ($C=0$), tako da granica rastvarač|rastvor ostane oštra. Neka se x -osa koordinatnog sistema u kom posmatramo difuziju poklapa sa osom epruvete i neka je položaj granice rastvarač|rastvor označen sa x_0 . Neka za tačku u rastvoru važi $x < 0$, a za tačku u rastvaraču važi $x > 0$. U ovom eksperimentu, zbog razlike koncentracija dolazi do kretanja rastvorene supstancije iz oblasti rastvora u oblast rastvarača kroz granicu ove dve oblasti, planarnom difuzijom. U ma kojoj tački u posmatranom sistemu, koncentracija je, očigledno, funkcija položaja x i vremena t : $C=f(x,t)$. Zbog toga se raspodela koncentracija duž ose x menja s vremenom i u dvodimenzionom koordinatnom sistemu $C=f(x)$ može da se prikaže samo za neko dato vreme t . Na [slici II.24](#) prikazani su ovi dijagrami za početno vreme $t=0$ i za neko vreme $t>0$. Vrednosti tekućih koordinata C , t i x koje opisuju stanje sistema zovu se granični uslovi. Tako u polaznom momentu, kad je granica dve tečnosti tek uspostavljena, važi:

- (i) $t = 0$
- (ii) $C = 0$ za $x > 0$
- (iii) $C = C^*$ za $x < 0$

Na [slici II.24](#) prikazana je ova situacija (posebno naznačeni slučaj $t = 0$). Zbog koncentracionog gradijenta koji je za $t=0$ u položaju $x=0$ beskonačno veliki (jer se promena koncentracije dešava na beskonačno malom rastojanju), dolazi do brzog prenosa mase iz oblasti rastvora u oblast rastvarača, pa se u nekom trenutku, $t>0$, stanje sistema opisuje sledećim graničnim uslovima:

- (i) $t > 0$
- (ii) $C \rightarrow C^*$ za $x \rightarrow -\infty$
- (iii) $C \rightarrow 0$ za $x \rightarrow +\infty$

Uslov (i) za $t>0$ implicitno podrazumeva da je rastvor beskonačno veliki izvor posmatrane vrste i da će na beskonačnoj udaljenosti od granice sa rastvaračem koncentracija ostati C^* .



Slika II.24. Zavisnost koncentracionog gradijenta i koncentracije i od rastojanja kod jednodimenzione nestacionarne difuzije (duž x -ose). U trenutku $t = 0$ koncentracioni gradijent je beskonačan i postoji jasna granica između rastvora i rastvarača u ravni $x = 0$. Gradijent boje upravo prikazuje prostorne domene u kojima se prostire koncentracioni gradijent.

Rešavanje jednačine nestacionarne difuzije za date granične uslove, klasičnim metodama ili metodom Laplasovih transformacija ([Prilog I](#)) daje sledeći rezultat:

$$C = \frac{C^*}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right)$$

Drugi sabirak u zagradi zove se Gausov integral greške. U njemu se javlja funkcija normalne raspodele slučajne veličine y :

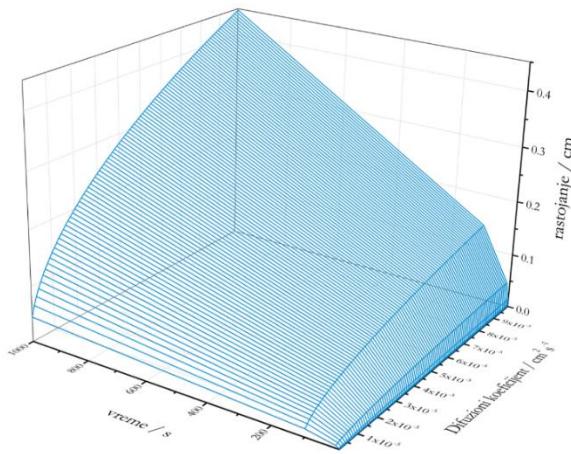
$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}}$$

što govori da difuzija podleže zakonima verovatnoće. Rešenje jednačine nestacionarne difuzije povezuje koncentraciju difundujuće supstancije sa rastojanjem i vremenom. Njen grafički prikaz, za različita vremena, predstavljen je drugom kolonom na [slici II.24](#). Prvi parcijalni izvor zavisnosti C od

prostorne koordinate i vremena po prostornoj koordinati daje koncentracioni gradijent koji je takođe funkcija t i x :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C^*}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

Grafički prikaz ove funkcije su zvonaste krive na [slici II.24](#), leva kolona za $t > 0$. U matematičkom smislu, to je Gausova (normalna) raspodela. U skladu s tim, veličina $(2DT)^{1/2}$ predstavlja poluširinu krive, odnosno rastojanje u odnosu na $x=0$ unutar kojeg se nalazi 68% supstancije koja difunduje. Prema dobijenoj jednačini, što je difuzioni koeficijent D veći tim se maksimum koncentracionog gradijenta, koji leži na $x=0$, brže smanjuje s vremenom. Takođe, treba primetiti da koncentracioni gradijenti opadaju sa vremenom. Kada $t \rightarrow \infty$ koncentracioni gradijent teži nuli. Jasno je da $\Delta x = (2DT)^{1/2}$ predstavlja veličinu kojom je moguće problžno proceniti prostorni domen u kom se prostire koncentracioni gradijent za posmatrani jednodimenzionalni slučaj, tj. prostornu evoluciju koncentracionog gradijenta ([slika II.NEW5](#)). Iako se na osnovu teorijskih razmatranja može очekivati da se koncentracioni gradijenti prošire na velike udaljenosti kada $t \rightarrow \infty$, to u praksi nije slučaj zbog prirodne konvekcije.



Slika II.NEW5. Prostorni domen koncentracionog gradijenta u zavisnosti od difuzionog koeficijenta i proteklog vremena (računato za $t = 0,01; 0,1, 1, 10, 100$ i 1000 s). Diguzioni koeficijent u ovom proračunu je uzimao vrednosti od 10^{-6} do $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Prema tabeli II.NEW1, difuzioni koeficijenti većine (neorganskih) jonskih vrsta su reda $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, osim za H^+ i OH^- ion za koje su znatno veći. Ovo je ponašanje koje smo već videli kod razmatranja migracionih svojstava, a uskoro će biti pokazano da su mobilnost, odnosno molarna provodljivost jona i difuzioni koeficijenti povezani.

Tabela II.NEW1. Difuzioni koeficijenti odabranih jonskih vrsta (D_i) za jonskim pokretljivostima pri beskonačnom razblaženju (u_i^0)

jon	$D_i / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$u_i^0 / \text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
H_3O^+	$9,31 \times 10^{-5}$	$3,625 \times 10^{-7}$
Li^+	$1,03 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-8}$
Na^+	$1,33 \times 10^{-5}$	$5,193 \times 10^{-8}$
K^+	$1,96 \times 10^{-5}$	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$1,96 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-8}$
Cl^-	$2,03 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-8}$
OH^-	$5,28 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-7}$

Ukupni tok mase u rastvoru elektrolita - Nernst-Plankova jednačina

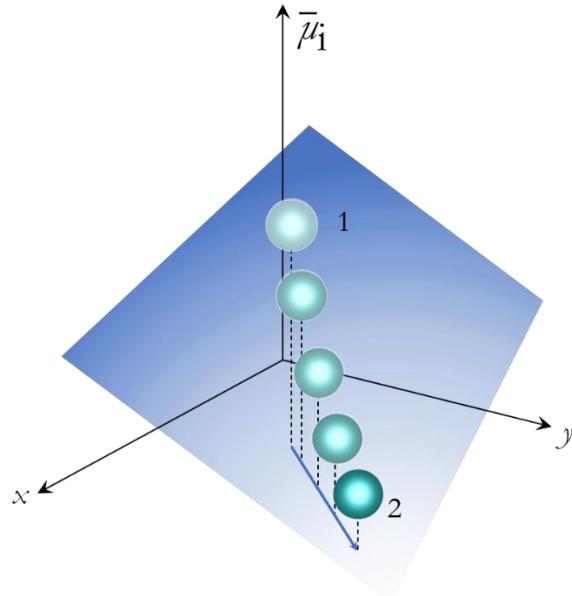
Kao što je već razmatrano, slobodna energija rastvora jednaka je zbiru parcijalnih slobodnih energija komponenti. Doprinos i-te komponente slobodnoj energiji po molu rastvora je **parcijalna molarna slobodna energija ili hemijski potencijal date komponente**. Dok je hemijski potencijal je na stalnoj temperaturi i pritisku funkcija samo aktivnosti:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a_i$$

Međutim, u [Poglavlju I](#) je istaknuto da za jonske vrste moramo da uzmemmo u obzir i dodatni energetski član $z_i F \varphi$, pa je za nanelektrisane vrste pri opisu termodinamike pogodnije koristiti elektrohemski potencijal, koji je i opšta veličina od hemijskog potencijala. Ukupna parcijalna molarna slobodna energija neke jonske vrste u rastvoru je zbir hemijskog potencijala i električne potencijalne energije, a naziv elektrohemski potencijal potiče od Gugenhajma⁽²⁹⁾. Izraz za elektrohemski potencijal vrste i, po jednom molu, dat je:

$$\mu_0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi = \bar{\mu}_i$$

gde je φ unutrašnji potencijal faze. U fazi koja ima slobodna nanelektrisanja, unutrašnji potencijal je konstantan ako ne postoji spoljašnje generisano električno polje. Naime, ako bi spontano došlo do pojave gradijenta potencijala to bi izazvalo usmereni tok nanelektrisanja, odnosno električnu struju. Na ovaj način došlo bi do narušavanja zakona o očuvanju energije. Na primer, ako je u pitanju elektrolitički rastvor između dve metalne ploče, potencijal rastvora je konstantan (ali neodređen do na konstantu, s obzirom da nije podložan merenju). Promene potencijala dešavaju se na granicama faza. Ako se metalni izvodi vežu na izvor jednosmernog napona u elektrolitu se formira električno polje, odnosno gradijent potencijala. To znači da će u različitim tačkama rastvora elektrohemski potencijal vrste i da se razlikuje. Ako pored toga teku i elektrolitički procesi u kojima se ista vrsta troši ili nastaje, onda će doći i do promene hemijskog sastava rastvora. Nastali gradijent potencijala i koncentracije, izazvaće, zajednički, tok mase. Ukidan tok mase možemo da posmatramo i kao posledicu gradijenta elektrohemskog potencijala posmatrane vrste. Tok mase kroz elektrolit usmeren je ka oblasti manjeg elektrohemskog potencijala ([slika II.25](#)) i javlja se sve dok postoji dati gradijent.



Slika II.25. Dvodimenzionalni prikaz toka mase kroz elektrolit niz gradijent elektrohemijiskog potencijala od tačke 1 do tačke 2. Projekcija putanje posmatrane čestice data je u xy -ravni.

Tok mase (fluks) prouzrokovani zbirnim gradijentom elektrohemijiskog potencijala srazmeran je tom gradijentu, pa može da se piše:

$$J_i = k \frac{d\bar{\mu}_i}{dx}$$

Izvod elektrohemijiskog potencijala po prostornoj koordinati je:

$$\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = RT \frac{d(\ln a_i)}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{a_i} \frac{da_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx}$$

Pošto je koeficijent aktivnosti funkcija koncentracije, uz uslov da je $f = \text{const.}$ (koeficijent aktivnosti u molarnu koncentraciju), prethodna jednačina dobija sledeći oblik:

$$\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx}$$

Ako gornju jednačinu pomnožimo sa k , da bismo dobili fluks vrste i , sledi:

$$J_i = k \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx} + kz_i F \frac{d\phi}{dx}$$

U prvom sabirku sa desne strane gornje jednačine prepoznaje se difuzioni tok mase, pa poređenjem sa I Fikovim zakonom zaključujemo da je:

$$k = -\frac{D_i C_i}{RT}$$

Konačno za tok mase zbog gradijenta elektrohemiskog potencijala dobijamo:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

Dok prvi sabirak s desne strane predstavlja **difuzioni tok mase**, drugi sabirak predstavlja tok zbog gradijenta električnog potencijala, odnosno **migracioni tok**. Njihov zbir je ukupni tok mase:

$$J_i = J_{i,\text{dif}} + J_{i,\text{mig}}$$

Prethodne dve jednačine predstavljaju skraćene oblike **Nernst-Plankove jednačine**.⁽³⁰⁾ Ako (mešanjem ili elektrolizom) u rastvoru nastaje i **konvekcioni tok**, jednačina toka sadrži tri sbirka. To je potpuni oblik Nernst-Plankove jednačine:

$$J_i = J_{i,\text{dif}} + J_{i,\text{mig}} + J_{i,\text{kon}}$$

Sam konvekcioni tok izražava se jednačinom $J_{i,k} = v C_i$ [mol s⁻¹ m⁻²], gde je v brzina kretanja elementa zapremine elektrolita čija je koncentracija C . Sama prirodna konvekcija ne proizvodi značajni tok mase, pa se kod nemešanog rastvora najčešće primenjuje samo skraćeni oblik Nernst-Plankove jednačine.

Zavisnost difuzionog koeficijenta od koncentracije

Pri prethodnom izvođenju Nernst-Plankove jednačine pretpostavljeno je da je koeficijent aktivnosti difundujuće vrste nezavisan od koncentracije, pa je aktivnost zamjenjena koncentracijom. Strogo gledano, ovo je tačno samo u slučaju rastvora kod kojih je koeficijent aktivnosti jediničan. Kako u realnim rastvorima, u uslovima koncentracionalnih gradijenta, dolazi i do lokalne varijacije koeficijenta aktivnosti (prema Debaj-Hikelovom zakona) u opštem slučaju važi:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{a_i} \frac{da_i}{dx} = -D_i C_i \frac{d \ln a_i}{dx}$$

Dalje sledi:

$$J_i = -D_i C_i \left(\frac{d \ln f_i}{d C_i} \frac{d C_i}{d x} + \frac{1}{C_i} \frac{d C_i}{d x} \right)$$

Ako se ispred zagrada izvuče gradijent koncentracije dobija se:

$$J_i = -D_i \frac{d C_i}{d x} \left(1 + C_i \frac{d \ln f_i}{d C_i} \right)$$

Poređenjem dobijene jednačine sa I Fikovim zakonom sledi da je difuzioni koeficijent u realnom rastvoru:

$$D_{i,r} = D_i \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln C_i} \right)$$

u kojoj je D_i vrednost difuzionog koeficijenta kad je koeficijent aktivnosti jednak jedinici. S obzirom da koeficijenti individualnih jonskih vrsta ne mogu da se mere, ova jednačina ne može direktno da se proveri, ali se može pokazati da za srednji difuzioni koeficijent binarnog elektrolita važi:

$$D_{\pm,r} = D_{\pm} \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln C} \right)$$

gde je D_{\pm} :

$$D_{\pm} = \frac{(v_+ + v_-) D_+ D_-}{v_+ D_+ + v_- D_-}$$

Korišćenjem proširenog Debaj-Hikelovog zakona moguće je dalje analizirati zavisnost difuzionog koeficijenta od koncentracije, ali to za dalja razmatranja nije od suštinskog značaja.

Veza između difuzionog koeficijenta, pokretljivosti i molarne provodljivosti jona

Nernst-Plankova jednačina omogućuje da se uspostavi veza između difuzionog koeficijenta, jonske pokretljivosti i individualnih provodljivosti jonskih vrsta. Tok (fluks) i-te vrste, J_i , po definiciji je broj molova te vrste prenetih u jedinici vremena kroz jediničnu površinu preseka elektrolita normalnu na pravac toka. Kod jonske vrste čije je nanelektrisanje ζe jedan mol nosi količinu nanelektrisanja koja iznosi ζF (sa predznakom). Proizvod $\zeta F J_i$ jednak je količini nanelektrisanja koji u jedinici vremena protekne kroz jediničnu površinu preseka elektrolita normalno na tu površinu. To je,

po definiciji, gustina električne struje. Prema tome, ako se Nernst-Plankova jednačina za tok mase i-te vrste pomnoži sa $\tilde{z}_i F$, dobija se izraz za gustinu parcijalne jonske struje (koju prenosi vrsta i):

$$z_i F J_i = z_i F J_{i,\text{dif}} + z_i F J_{i,\text{mig}}$$

odnosno:

$$j_i = j_{i,\text{dif}} + j_{i,\text{mig}}$$

Imajući u vidu izraze za difuzioni i migracioni tok mase sledi:

$$j_{i,\text{dif}} = -z_i F D_i \frac{dC_i}{dx}$$

i

$$j_{i,\text{mig}} = -\frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

Parcijalna gustina difuzione i migracione struje i-te jonske vrste imaju predznak koji zavisi od kombinacije predznaka \tilde{z}_i i predznaka odgovarajućeg gradijenta. U gornjoj jednačini za gustinu migracione struje \tilde{z}_i se javlja kao kvadrat, pa je predznak gustine struje uvek suprotan predznaku gradijenta potencijala, odnosno odgovara smeru električnog polja. Ovo je u skladu sa tim da je po konvenciji smer električne struje suprotan smeru kretanja elektrona (negativnih nanelektrisanja) u kolu.

Imajući u vidu sliku II.NEW5, koncentracioni gradijenti se i nakon dugog trajanja elektrohemijske reakcije ili formiranja kontakta dva elektrolita različite koncentracije prostiru na relativno malim domenima, maksimalno delovima centimetra. To znači da u jednoj elektrohemijskoj celiji u dubini elektolita dominira migracioni tok. Stoga ukupna struja je data sa (uz izostavljanje predznaka s obzirom da je to samo pitanje konvencije):

$$j = j_{\text{mig}} = \sum_i \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

Ako se ova jednačina podeli sa gradijentom potencijala, desna strana je upravo jednaka specifičnoj provodljivosti rastvora. S obzirom da je specifična provodljivost rastvora suma individualnih provodljivosti pojedinačnih jonskih vrsta, sledi da je:

$$\kappa_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i$$

S obzirom da se specifična provodljivost može izraziti preko molarne provodljivosti, odnosno jonske pokretljivosti, dobija se:

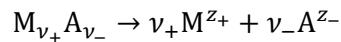
$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i$$

odnosno:

$$u_i = \frac{|z_i| F}{RT} D_i$$

Poslednja dobijena jednačina u literaturi se sreće pod nazivom **Ajnštajn-Šmolukovski jednačina**. Dobijen jednačine ukazuju da su jonska pokretljivost, kao parametar migracionog prenosa mase i difuzioni koeficijent, kao činilac difuzionog prenosa, uzajamno zavisne i direktno srazmerne veličine. To znači, da eksperimentalnim određivanjem bilo kojeg od ovih parametara, vrednost drugog može da se izračuna.

Jednačina koja povezuje pojedinačnu molarnu provodljivost neke jonske vrste i njen difuzioni koeficijent, može da se upotrebni da se nađe veza između zbirne molarne provodljivosti jonskog jedinjenja i difuzionih koeficijenata pojedinačnih jonskih vrsta. Za so koja disosuje po jednačini:



molarna provodljivost je data izrazom:

$$\lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- = \nu_+ \frac{z_+^2 F^2}{RT} D_+ + \nu_- \frac{z_-^2 F^2}{RT} D_-$$

Daljim preuređivanjem dobija se:

$$\lambda = \frac{F^2}{RT} (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-)$$

Ova jednačina se u literaturi naziva Nernst-Ajnštajnova jednačina i tipično se primenjuje samo za uslov beskonačnog razblaženja, kada uticaj jon-jon interakcija na jonske pokretljivosti mogu da se isključe.

Pojava razlike potencijala na kontaktu dve tečne faze

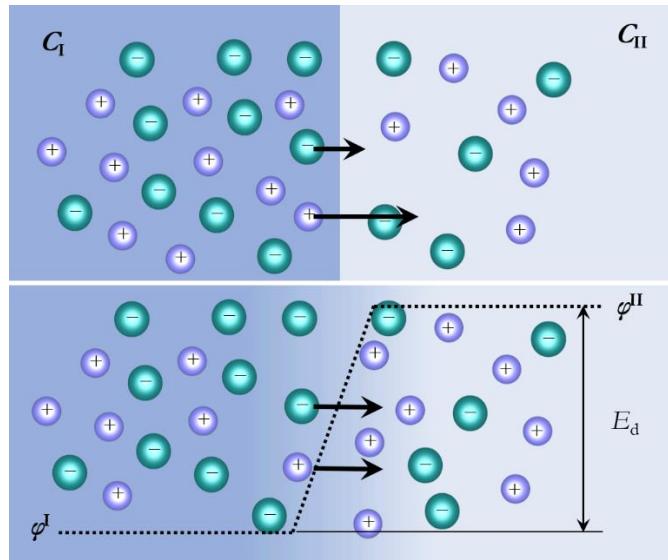
Formiranje kontakta dva elektrolitička rastvora je svakodnevna praksa u elektrohemiskoj laboratoriji, na primer prilikom korišćenja sonog mosta ([slika I.4](#)). Ovakav kontakt se u elektrohemiji zove **tečni kontakt**, a na ovom kontaktu se uspotavlja **potencijal tečnog kontakta**.[‡] Razlika potencijala koja se u ovom slučaju javlja nije termodinamičkog dipa, odnos ovaj potencijal nije ravnotežni. On potiče od različitih pokretljivosti jona u dve tečne faze. Može da se javi u slučajevima kontakta dva elektrolita istog hemijskog sastava, ali različite koncentracije (na primer dva rastvora HCl), dva elektrolita iste koncentracije ali različitog hemijskog sastava (na primer kontakt HCl i LiCl iste koncentracije), ili uopšteno na kontaktu dva rastvora različitih sastava i koncentracija. S obzirom da poreklo ove razlike potencijala leži u difuziji, često se naziva i **difuzioni potencijal**.

Difuzioni potencijal

Uzork difuzionog potencijala su različite pokretljivosti katjona i anjona u dve faze koje su dovedene u kontakt. Nernst-Plankova jednačina omogućuje da se u jednostavnijim slučajevima kvantitativno predviđi vrednost difuzionog potencijala. Posmatrajmo dva elektrolitička rastvora istog sastava, ali različite koncentracije, koje razdvaja zamišljena granica dodira ([slika II.26](#)). Neka je $C_{II} < C_I$, tj. srednji broj katjona i anjona manji je u jednom nego u drugom delu rastvora. Ako postoji razlika koncentracija,

[‡] Pravilnije bi bilo reći pad potencijala na tečnom kontaktu, ali je u engleskoj literaturi ustaljen termin „liquid junction“ i „liquid junction potential“. Ovi termini su čak usvojeni i od strane IUPAC-a.

postoji i razlika aktivnosti ($\alpha = f(C)$). Pretpostavimo da je $D_+ > D_-$. Zbog razlike u koncentracijama dolazi do difuzije usmerene od koncentrovanijeg (C_I) ka manje koncentrovanom (C_{II}) rastvoru. Kako je pretpostavljeno da je $D_+ > D_-$ i zbog toga je $u_+ > u_-$, pri difuziji katjoni prednjače u odnosu na anjone. To znači da se na granici dva rastvora razdvajaju naelektrisanja, pa se pojavljuje razlika potencijala. Oblast manje koncentracije dobija znak potencijala katjona, tj. postaje pozitivna, a oblast veće koncentracije postaje negativna. Faze koje sadrže pokretna naelektrisanja raspoređena po zapremini, u odsustvu spoljašnjeg izvora električnog polja, imaju ujednačen potencijal po čitavoj zapremini, jer se eventualni gradijenti potencijala brzo poništavaju preraspodelom naelektrisanja. Zbog toga se gradijent potencijala prostire samo u tankom graničnom sloju, na mestu dodira dva elektrolita, dok su potencijali unutar rastvora stalni, kao što pokazuje [slika II.26](#).



[Slika II.26.](#) Prikaz razdvajanja naelektrisanja na granici dva rastvora različitih koncentracija. Na početku difuzionog mešanja katjoni prednjače anjonima, što rezultuje pojmom razlike potencijala između faze I i II. Kao rezultat, električno polje ujednačava brzine toka katjona i anjona.

Razlika potencijala koja se javlja na granici dva elektrolita u procesu difuzionog ujednačavanja koncentracija ne može da raste do beskonačnosti, pošto električno polje koje pri tome nastaje ubrzava

kretanje anjona, a usporava kretanje katjona. Razdvajanje naelektrisanja napreduje dok se ne ujednače brzine katjona i anjona. Tada se uspostavlja stacionarno (ne ravnotežno) stanje, pa katjoni i anjoni, iako u proseku razdvojeni, imaju identične tokove mase. Uspostavaljena razlika potencijala (difuzioni potencijal) jednaka je $\phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}}$ ([slika II.26](#)) i označava se sa E_{dif} .

Izjednačeni tokovi mase katjona i anjona mogu da se iskažu na sledeći način:

$$-\frac{D_+ C_+}{RT} \left(RT \frac{d \ln a_+}{dx} \right) - \frac{D_+ C_+}{RT} z_+ F \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_x = -\frac{D_- C_-}{RT} \left(RT \frac{d \ln a_-}{dx} \right) - \frac{D_- C_-}{RT} z_- F \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_x$$

Zamenom difuzionog koeficijenta pokretljivošću po Ajnštajn-Šmolukovski jednačini, dobija se:

$$-\frac{RT}{|z_+|F} u_+ C_+ \frac{d \ln a_+}{dx} - u_+ C_+ \frac{d\phi}{dx} = -\frac{RT}{|z_-|F} u_- C_- \frac{d \ln a_-}{dx} + u_- C_- \frac{d\phi}{dx}$$

Migracioni tok anjona na desnoj strani jednačine je dobio pozitivan predznak stoga je $z_- / |z_-| = -1$. Ako se, radi pojednostavljenja daljeg računanja, prepostavi da je $|z_+| = |z_-| = z$, $C_+ = C_- = C$ i $a_+ = a_- = a_{\pm}$, i gornja jednačina preuređi uz te izmene, dobija se:

$$\frac{RT}{zF} (u_- - u_+) d \ln a_{\pm} = (u_- + u_+) d\phi$$

Integraljenjem ove jednačine dobija se:

$$\frac{RT}{zF} (u_- - u_+) \int_{a_{\pm,1}}^{a_{\pm,2}} d \ln a_{\pm} = (u_- + u_+) \int_{\phi^{\text{I}}}^{\phi^{\text{II}}} d\phi$$

i konačno:

$$E_{\text{dif}} = \phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

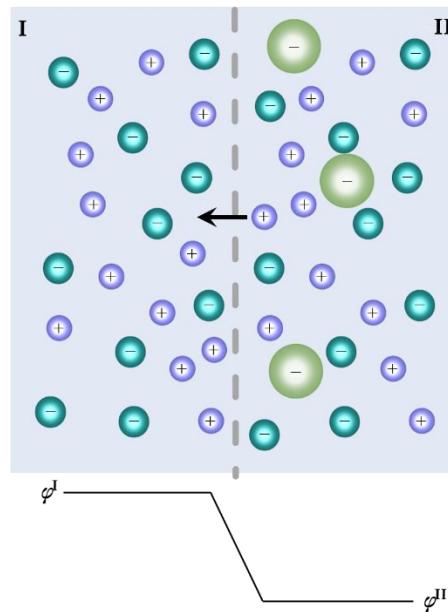
Prema ovoj jednačini difuzioni potencijal jednak je nuli u dva slučaja: (i) kad je $t_+ = t_- = 0,5$ ili (ii) kad je $t_+ = t_- = 0$. Prvi slučaj sreće se u praksi kod rastvora elektrolita naznačenih u [tabeli II.7](#) kao elektrolita sa bliskim prenosnim brojevima anjona i katjona. Drugi slučaj javlja se na granici dva rastvora različitih koncentracija elektrolita ma kog odnosa prenosnih brojeva katjona i anjona, pod uslovom da je u velikom višku prisutan inertan elektrolit, jednake koncentracije u oba rastvora. Naime,

tada su udeli prenosnih brojeva jona posmatranog elektrolita svedeni na nulu, pošto sav migracioni prenos preuzima koncentrovani inertni elektrolit (o ovome će biti još reči u nastavku). Ovde se difuzioni potencijali poništavaju zbog jednakih aktivnosti sa obe strane granice dodira one hemijske vrste koja je odgovorna za migracionu struju, tj. vrste koja je u velikom višku, odnosno jednakih srednjih jonskih aktivnosti, s obzirom da je su one upravo određene visokom koncentracijom inertnog elektrolita. Ako posmatrani sistem sadrži granicu dva elektrolita različitog hemijskog sastava, izraz za uspostavljeni difuzioni potencijal je složeniji, jer uključuje uticaj aktivnosti svake od komponenti rastvora, ali je uzrok difuzionog potencijala isti kao i u opisanom slučaju. Vrednosti E_{dif} mogu lako da se procene iz gornje jednačine, i zaključuje se da tipično imaju vrednosti koje su desetine mV. Iako deluju zanemarljivo, greške zbog pojave difuzionog potencijala mogu biti značajne kod potenciometrijskih merenja ([Poglavlje III](#)).

Membranski potencijal

Ako su dva elektrolička rastvora razdvojena polupropustljivom membranom koja ne dozvoljava prolaz neke od prisutnih jonskih vrsta, proces difuzionog ujednačavanja koncentracija kroz membranu dovodi do stacionarne razlike električnih potencijala između ova dva rastvora. Razlika potencijala između rastvora razdvojenih membranom, koja je rezultat nejednakе propustljivosti membrane za različite jonske vrste zove se **membranski potencijal**. Ćelijske opne živil organizama imaju, između ostalog i ulogu polupropustljivih membrana. Neka, na primer, rastvor I i II, u dve susedne ćelije, sadrže NaCl koji disosuje na jone Na^+ i Cl^- . Neka samo jedan od njih, na primer rastvor II, sadrži još i natrijumovu so neke aminokiseline, koja disosuje na jone Na^+ i velike koloidne anjone X^- , za koje je ćelijska membrana nepropusna ([slika II.27](#)). Ako su u početku koncentracije NaCl sa obe strane membrane iste (što nije bitno za ovo razmatranje), unošenje NaX u rastvor II remeti koncentraciju ravnotežu. U procesu ujednačavanja koncentracija, u rastvor I pređe neka količina

jona Na^+ , ali X^- joni ne mogu da ih prate, jer je membrana nepropusna za X^- jone. Posle uspostavljanja stacionarnog stanja, sa strane membrane koja je u dodiru s rastvorom I nalazi se višak katjona, a sa strane koja je u dodiru s rastvorom II koncentrisan je višak anjona. Time je kroz membranu uspostavljen gradijent potencijala. Taj gradijent potencijala sprečava dalje razdvajanje naelektrisanja.



Slika II.27. Prikaz nastajanja razlike potencijala na krajevima polupropustljive membrane (membranskog potencijala). Membrana je nepropusna za velike anjone u rastvoru II.

Uspostavljeno stacionarno stanje uslovljava da je rastvor I na pozitivnijem potencijalu u odnosu na rastvor II. Naelektrisanja uz membranu ne remete elektroneutralnost u dubinama oba rastvora, što se izražava jednakostima:

$$C_{\text{Na}^+}^{\text{I}} = C_{\text{Cl}^-}^{\text{I}}$$

i

$$C_{\text{Na}^+}^{\text{II}} = C_{\text{Cl}^-}^{\text{II}} + C_{\text{X}^-}$$

Za natrijumove katjone i za hloridne anjone, posle uspostavljanja stacionarnog stanja, važi jednakost elektrohemiskih potencijala u oba rastvora:

$$\mu_{\text{Na}^+}^{\text{I}} + F\phi^{\text{I}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{II}} + F\phi^{\text{II}} \quad \text{i} \quad \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{I}} - F\phi^{\text{I}} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{II}} - F\phi^{\text{II}}$$

gde su ϕ^{I} i ϕ^{II} potencijali odgovarajućih rastvora. Ako se na levu stranu prebace sabirci koji sadrže potencijale, jednačina podeli sa F i hemijski potencijali izraze u punom obliku kao funkcije aktivnosti, iz ovih jednačina se dobija:

$$\Delta\phi = \phi^{\text{II}} - \phi^{\text{I}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{I}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{II}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^{\text{II}}}{a_{\text{Cl}^-}^{\text{I}}}$$

Dakle, pad napona kroz polupropustljivu membranu srazmeran je logaritmu odnosa aktivnosti jona iste vrste u dva susedna rastvora razdvojena membranom.

Poznato je da neke organske smole imaju jonoizmenjivačka svojstva. Takve smole mogu da se dobiju polimerizacijom nezasićenih kiselina, kao što je, na primer, akrilna kiselina. Prilikom polimerizacije, od velikog broja jedinki monomera nastaju veliki molekuli poliakrilne kiseline, s mnoštvom funkcionalnih karboksilnih grupa sa izmenjivim protonima. Ovako dobijeni polimer je nerastvoran u vodi. Ako se folija polimera uroni u vodu, protoni sa karboksilnih grupa prelaze u rastvor, a ostaju negativno nanelektrisani nerastvorni polianjoni. Zbog viška negativnog nanelektrisanja u polimeru, na granici polimer|rastvor nastaje gradijent potencijala koji sprečava dalji odlazak katjona u rastvor ([slika II.28](#)).

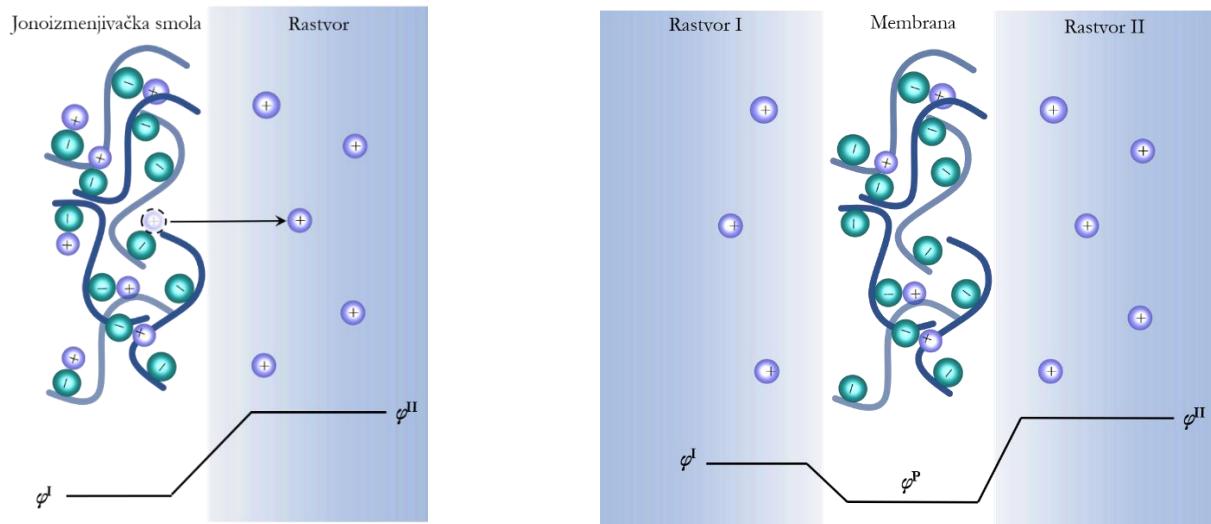
Slično razmatranje uz uslov da su jednaki elektrohemski potencijali katjona u polimeru (P) i u vodenom rastvoru (II), omogućuje da se odredi pad potencijala kroz granicu polimer|rastvor. Određivanje je olakšano jer se javlja difuzija samo jedne jonske vrste:

$$\Delta\phi = \phi^{\text{II}} - \phi^{\text{P}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^{\text{P}}}{a_{H^+}^{\text{II}}}$$

Ako jonoizmenjivačka smola sa izmenjivim protonom, oblikovana kao neporozna folija, razdvaja dva vodena rastvora različite kiselosti, koncentrovani (I) i razblaženi (II) rastvor, između njih se uspostavlja razlika potencijala:

$$\Delta\phi = \phi^{II} - \phi^I = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^I}{a_{H^+}^{II}}$$

dobijena kao razlika dva izraza koja daju pad potencijala na kontaktu polimer|rastvor (pri čemu se gubi član ϕ^P). Razlika potencijala kroz membranu ili na granici membrana|rastvor, nastala zbog razlike aktivnosti jonskih vrsta zove se **membranski ili Donanov potencijal**.⁽³¹⁾



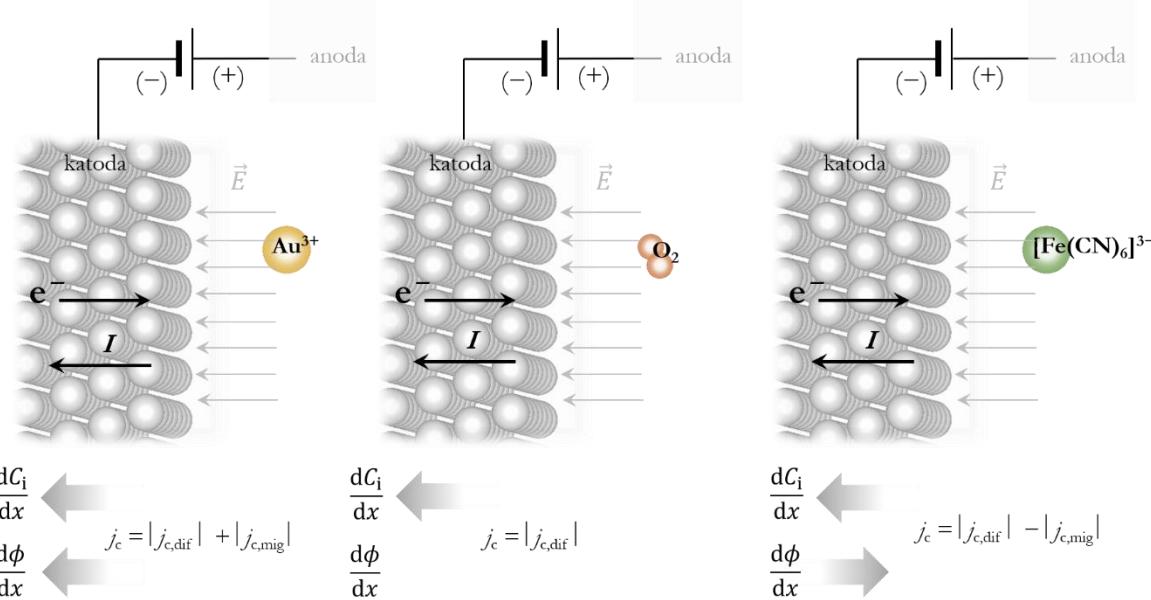
Slika II.28. Prikaz membranskog potencijala na granici jonoizmenjivačka smola|rastvor (levo) i uspostavljanja razlike potencijala između dva rastvora razdvojenih jonoizmenjivačkom membranom (desno)

Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvalitativno razmatranje

Kad se u nekoj elektrohemiskoj ćeliji odigrava elektroliza, na elektrodama se neke hemijske vrste troše, a druge nastaju. Ako prirodna ili veštačka konvekcija ne obezbeđuju dovoljni dotok mase, prielektrodni sloj elektrolita osiromašuje vrstom koja se troši. Tako nastali gradijent koncentracije izaziva difuziju ove vrste iz dubine elektrolita ka elektrodi. Međutim, ako je supstanca koja učestvuje u elektrodoj reakciji neka jonska vrsta, na nju deluje i električno polje oko elektrode. Gradijent

električnog potencijala daje nanelektrisanim česticama dodatno ubrzanje. U praksi se ovo kombinovano dejstvo gradijenta koncentracije i električnog potencijala ostvaruje na tri načina, što je pokazano sledećim primerima ([slika II.29](#)). Kako bismo izbegli brigu oko konvencija znaka struje koristićemo apsolutne vrednosti.



Slika II.29. Difuzione i migracione struje pri redukciji različitih hemijskih vrsta. Prikazan je smer električne struje tokom elektrolize, smer električnog polja i smer toka mase usled gradijenta koncentracije (koji uzorkuje difuzioni tok) i gradijenta potencijala (koji uzrokuje migracioni tok). Važno je imati u vidu da su **oba gradijenta usmerena od površine metala**, a ukupna struja teče nasuprot gradijenta potencijala.

U **prvom** slučaju razmotrićemo razelektrisavanje jona Au^{3+} na katodi ([slika II.29](#) levo). S obzirom da su ovi joni pozitivno nanelektrisani na njih deluje električno polje i usmerava ih ka negativno nanelektrisanoj katodi. Dalje, kako se joni zlata troše elektrodnom reakcijom njihova koncentracija u prielektrodnom sloju je manja nego u dubini rastvora. U oblasti u kojoj postoji koncentracioni gradijent, dodatni tok jona Au^{3+} ka katodi javlja se i zbog difuzije. Stoga, smer migracione i difuzione

struje je isti kao smer ukupne struje kroz sistem pa je ukupna struja $j_c = |j_{c,\text{dif}}| + |j_{c,\text{mig}}|$ („c“ u indeksu naznačava da je struja katodna).

U **drugom** slučaju razmotrimo redukciju nenaelektrisanog molekula O_2 . On ne može da učestvuje u migracionoj struci s obzirom da na njega ne deluje električno polje (ali koristiti Ajnštajn-Šmolukovski jednačinu u ovom slučaju i zaključiti da je difuzioni koeficijent O_2 jednak sa nulom bilo bi pogrešno). Ova reakcija je moguća ako se O_2 rastvorí u nekom elektrolitičkom rastvoru tako da migracionu struju nose joni elektrolitičke vrste. Ako se reakcija odigrava kao što je prikano na [slici II.29](#) (sredina), postoji koncentracioni gradijent O_2 u prielektrodnom sloju koji će izazvati difuzioni tok molekula kiseonika ka katodi. Smer kretanja molekula O_2 je isti kao smer ukupne struje, pa u ovom slučaju važi $j_c = |j_{c,\text{dif}}|$.

U **trećem** slučaju razmotrićemo redukciju rastvora $K_3[Fe(CN)]_3$. Uz korišćenje Pt kao metalnog izvode ion $[Fe(CN)]_3^{3-}$ se redukuje do $[Fe(CN)]_3^{4-}$ (oksidoredukciona elektroda). S obzirom da je $[Fe(CN)]_3^{3-}$ negativno nenaelektrisan, na njega električno polje u elektrolitu deluje tako da ga usmerava od katode. Međutim, zbog osiromašenja elektrolita uz katodu dolazi do difuzije kompleksnih anjona $[Fe(CN)]_3^{3-}$ iz dubine rastvora ka katodi. Stoga, ukupna katodna struja predstavlja razliku difuzione i migracione struje: $j_c = |j_{c,\text{dif}}| - |j_{c,\text{mig}}|$.

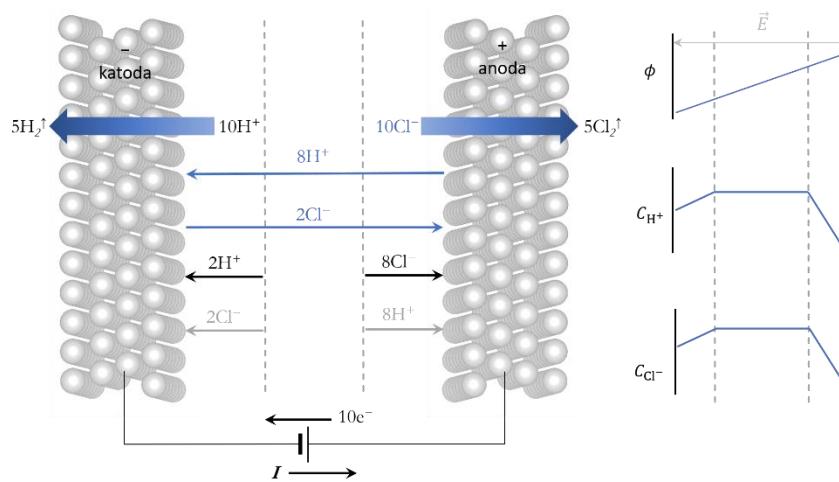
Kvantitativno razmatranje

Prethodno opisana kvalitativna slika pokazuje da struja elektrolize može da bude jednaka samo difuzionoj struci, kao i zbiru ili razlici difuzione i migracione struje. U narednim primerima daju se kvantitativni odnosi između difuzione i migracione struje.

Neka se u elektrolitičkoj celiji između dve platinske folije nalazi rastvor HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Ako se pomoću spoljašnjeg izvora na folije Pt dovede jednosmerni napon veći od napona razlaganja HCl (o naponu razlaganja biće više reči u [Poglavlju III](#)), počinje njen elektrolitičko

razlaganje. Katodna reakcija je redukcija $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, a anodna reakcija je oksidacija $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{e}^-$. Iz podataka o jonskim pokretljivostima u [tabeli II.8](#), može se izračunati specifična provodljivost, a potom i tačne vrednosti prenosnih brojeva H^+ i Cl^- jona u rastvoru HCl. Radi lakšeg računanja u narednoj analizi njihove vrednosti zaokružene su na 0,8 i 0,2.

Prepostavimo da je elektroliza trajala onoliko vremena koliko je potrebno da, kao na [slici II.30](#), 10 elektrona pređe kroz metalni deo kola sa anode na katodu.



Slika II.30. Prikaz difuzionih i migracionih procesa kod elektrolize rastvora HCl. Vertikalne linije označavaju prostor do kog se prostire koncentracioni gradijent u prielektrodnom sliju. Sa desne strane slike dati su približni profili potencijala i koncentracije H^+ i Cl^- jona.

Jačina struje je tada jednaka količniku $10e/t$. Pošto je reč o kružnom toku struje kroz nerazgranato električno kolo, jačina struje jednaka je u svim delovima kola: kako u metalnom delu sistema tako i u elektrolitu, na katodi i na anodi, pa je svejedno da li se izražava kao jačina struje kroz metalni deo, kroz elektrolit, kao katodna ili kao anodna struja. Prema tome, količini nanelektrisanja prenetoj kroz metalnu fazu mora da odgovara količina nanelektrisanja preneta kroz elektrolit. Iz odnosa prenosnih brojeva sledi da je 8 jona vodonika stiglo migracijom do katode, a 2 jona hlorova do anode. H^+ joni se kreću niz gradijent potencijala u celiji a, Cl^- uz gradijent ([slika II.30](#) desno). To odgovara toku od deset nanelektrisanja elektrona kroz elektrolit od katode ka anodi i u skladu je sa zahtevom da

je jačina struje kroz elektrolit jednaka jačini struje kroz metalni deo kola. Na osnovu iste jačine struje moglo bi da se kaže i da je 10 H^+ jona redukovano na katodi. Jačina struje pokazuje, takođe, da je 10 Cl^- jona oksidovano na anodi. Imajući u vidu razmatranje koje je dato prilikom opisa Hitorfove metode za merenje transportnih brojeva, jasno je da je rastvor uz katodu osiromašio sa za ukupno 2 H^+ i 2 Cl^- jona. S obzirom da je pokretljivost anjona znatno manje, rastvor uz anodu je osiromašio za 8 H^+ i 8 Cl^- jona. Ovo rezultuje pojavom koncentracionalih gradijenata u oba dela rastvora. S obzirom da je u katodnom delu promena koncentracije manja nego u anodnom, to će i koncentracioni gradijent oba jona biti manji. Zapravo, ako se prepostavi da se koncentracioni gradijenti prostiru na isto rastojanje u oba dela rastvora (za dati jon), koncentracioni gradijent uz katodu je upravo 4 puta manji nego uz anodu. Ako se uspostavi konstantna struja elektrolize, migracijom će u jedinici vremena na katodu dolaziti 8 H^+ jona, pa dva 2 H^+ jona mora da dođe difuzijom (da bi se razelektrisalo ukupno 10 H^+ jona). S obzirom da iz katodnog dela migracijom u isto vreme odlazi 2 Cl^- jona, zbog uslova elektroneutralnosti, dizufijom (koja je posledica koncentracionog gradijenta, [slika II.30](#) desno), dolazi 2 Cl^- jona. Isto razmatranje može da se uradi i za anodni deo. Kako migracijom dolazi 2 Cl^- jona, da bi se održala konstantna struja difuzijom dolazi još 8 Cl^- jona, koji su praćeni sa 8 H^+ jona. Četiri puta veći difuzioni tok na anodi je upravo u vezi sa četiri puta većim koncentracionim gradijentom koji je posledica većeg osiromašenja anodnog dela zbog migracionog prenosa.

U ovom konkretnom slučaju bitno je primetiti da je difuzioni tok anjona i katjona ka anodi, odnosno katodi, međusobno jednak. Međutim, kako se transportni brojevi odnose kao i jonske pokretljivosti, a time i difuzioni koeficijenti, postavlja se pitanje kako to spori Cl^- joni mogu da se kreću istom brzinom kao i brzi H^+ joni. Odgovor leži u [slici II.NEW5](#). Naime, kako Cl^- ion ima manji difuzioni koeficijent od H^+ jona, koncentracioni gradijent će se prostirati na manjem rastojanju, to jest za istu promenu koncentracije biće utoliko veći, pa će time kompenzovati manju vrednost difuzionog koeficijenta. Rastojanje od elektrode na kom se prostire koncentracioni gradijent neke vrste

naziva se **debljina difuzionog sloja** i jasno je da njegova veličina zavisi od konkretne elektroaktine vrste. Na ovu temu vratićemo se u [Poglavlju V.](#)

Sumirajući razmatranja data gore, zaključujemo da struja kroz elektrolitičku ćeliju (struja elektrolize), posle deljenja sa površinom elektroda, može da se izrazi kao katodna ili kao anodna gustina struje (uzimajući u obzir samo absolutne vrednosti):

$$J = J_c = J_{+,mig} + J_{+,dif}$$

ili

$$J = J_a = J_{-,mig} + J_{-,dif}$$

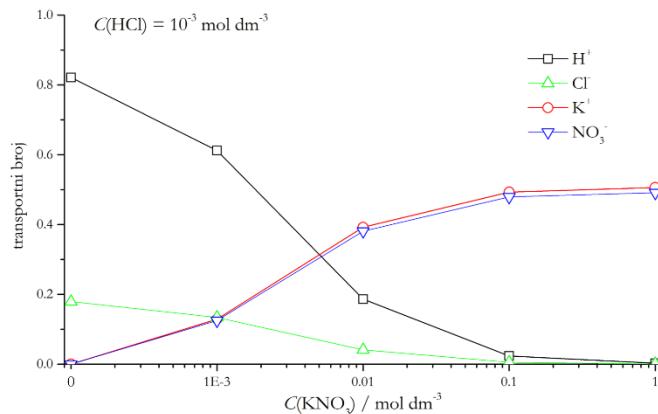
Pošto katodni i anodni procesi, kao i migracioni procesi u elektrolitu predstavljaju redno vezane elemente otpora električnog kola, jačinu struje uglavnom određuje onaj proces koji predstavlja najveći električni otpor.

Ovo je slučaj kad je jedini nosilac struje kroz elektrolit hemijska vrsta koja učestvuje u elektrodnim reakcijama. Posmatrajmo sada slučaj, prikazan na [slici II.31](#). Osim vrste koja učestvuje u elektrodnim reakcijama, na primer HCl, prisutan je i neki inertni elektrolit, na primer, KNO₃ znatno veće koncentracije. Neka se pored 10⁻³ mol dm⁻³ HCl u rastvoru nalazi 100 puta koncentrovaniji rastvor KNO₃, koncentracije 0,1 mol dm⁻³. U [tabeli II.8](#) mogu da se nađu podaci za jonske pokretljivosti, $\mu_{H^+} = 3,62 \cdot 10^{-7}$, $\mu_{Cl^-} = 7,91 \cdot 10^{-8}$, $\mu_{K^+} = 7,62 \cdot 10^{-8}$ i $\mu_{NO_3^-} = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$. Pošto je za oba elektrolita $\tilde{\zeta}_+ = |\tilde{\zeta}_-| = 1$, i $\nu_+ = \nu_- = 1$ izraz za prenosni broj ma koje od prisutnih jonskih vrsta (t_i), dat je sa:

$$t_i = \frac{C_i u_i}{\sum_i C_i u_i}$$

Ako se izračunaju transportni brojevi za prisutne jonske vrste, držeći koncentraciju HCl konstantnom, a povećavajući koncentraciju KNO₃, vidi se da pri dovoljno velikoj koncentraciji KNO₃ transportni brojevi H⁺ i Cl⁻ jona postaju zanemarljivo mali ([slika II.NEW6](#)). Pri koncentraciji KNO₃ od 0,1 mol

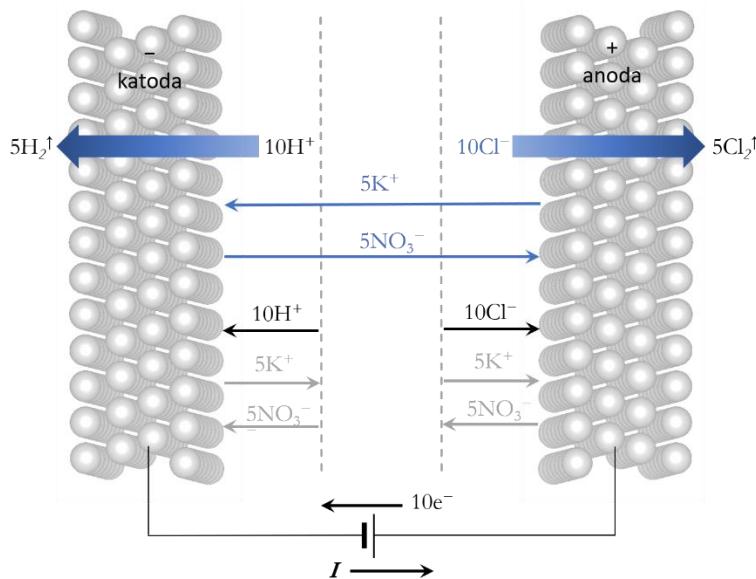
dm^{-3} prenosni brojevi nitratnog i kalijumovog jona, čiji je zbir praktično jednak jedinici, zbog slične pokretljivosti mogu da se smatraju međusobno jednakim, odnosno $t_{\text{H}^+} = t_{\text{NO}_3^-} = 0,5$.



Slika II.NEW6. Zavisnost transportnih brojeva jona prisutnih u rastvoru HCl sa dodatkom KNO₃. Koncentracija HCl je konstantna i iznosi 10^{-3} mol dm⁻³, dok se koncentracija KNO₃ menja od 0 do 1 mol dm⁻³.

Neka je kao i u prethodnom slučaju za posmatrano vreme elektrolize 10 elektrona prešlo kroz metalni deo kola sa anode na katodu (slika II.31). Kao rezultat na katodi izdvojilo 5 molekula H₂, a na anodi 5 molekula Cl₂. KNO₃ ne učestvuje u elektrodnim reakcijama, ali je prema vrednostima prenosnih brojeva praktično jedini nosilac migracione struje kroz elektrolit. Prenošenju 10 e⁻ kroz metalni deo kola odgovara, zbog jednakih prenosnih brojeva, prenošenje 5 K⁺ jona ka katodi i 5 NO₃⁻ jona ka anodi. Ako bismo „zamrzli“ posmatranu elektrolitičku ćeliju u ovom trenutku zatekli bismo katodni deo osiromašen za 10 H⁺ jona i 5 NO₃⁻ jona, dok je rastvor obogaćen sa 5 K⁺ jona. S obzirom da je katodnom delu preostalo 10 Cl⁻ jona iz HCl, sa aspekta elektroneutralnosti sve bi bilo u redu. Međutim, jasno je da se javljaju koncentracioni gradijenti H⁺, K⁺ i NO₃⁻ jona. Slična situacija je i na anodi. Ako se elektroliza odvija pri konstantnoj struci, H⁺ joni moraju da dolaze do katode konstantnom brzinom, a kako ne učestvuju u migracionom prenosu zaključujemo da se kreću isključivo difuzijom. Međutim, imajući u vidu migracioni tok, očekivali bismo da se koncentracija K⁺

i NO_3^- jona nastavi povećavati, odnosno smanjivati. To se ne dešava jer koncentracioni gradijent na svakih 5 K^+ dovedenih migracijom vratи isti broj jona u centralni deo difuzijom. Slično, svakih 5 NO_3^- jona koji su odvedeni iz katodnog dela migracijom, nadoknadi se difuzijom iz dubine elektrolita. Isto razmatranje može da se uradi za anodni deo, a balans nanelektrisanja predstavljen je na [slici II.31](#). Na ovaj način održava se konstantna koncentracija KNO_3 u dubini elektrolita, a elektroliza teče sve dok u rastvoru ima HCl .



[Slika II.31.](#) Prikaz difuzionih i migracionih procesa kod elektrolize rastvora HCl u prisustvu velikog viška inertnog elektrolita KNO_3

Ukupna struja elektrolize jednaka je samo difuzionim doprinosima vrste koja podleže elektrolizi:

$$j = j_c = j_{\text{H}^+, \text{dif}}$$

za katodu, odnosno za anodu:

$$j = j_c = j_{\text{Cl}^-, \text{dif}}$$

Jačina struje može da se izrazi i kao zbir parcijalnih migracionih struja inertnog elektrolita:

$$j = j_{\text{K}^+, \text{mig}} + j_{\text{Cl}^-, \text{mig}} = t_{\text{K}^+}j + t_{\text{Cl}^-}j$$

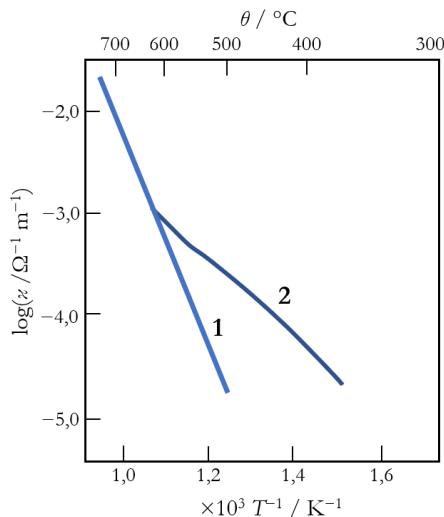
Kao i u prethodnom slučaju na jačinu struje najviše utiče onaj proces koji se pojavljuje kao najveći otpor, s obzirom da su svi navedeni procesi redni elementi kola. Ovde treba primetiti da kada je tok elektroaktivne vrste kontrolisan samo difuzijom možemo doći do situacije u kojoj je koncentracija elektroaktivne vrste u prielektrodnom sloju svedena na nulu. Kako prirodna konvekcija ne dozvoljava da se koncentracioni gradijenti prošire na beskonačnu usaljenost od elektrode, u ovom slučaju se postiže maksimalni stacionarni koncentracioni gradijent. Tada će brzina elektrolize da bude određena samo difuzijom (najsporije) elektroaktivne vrste ka elektrodi i to odgovara maksimalnoj struci koja može da se postigne pri datim uslovima. Kako je ova struja određena samo brzinom difuzije, naziva se **granična difuziona struja**.

Prethodno opisani slučaj elektrolize u elektrohemiji se naziva **elektroliza u prisustvu viška inertnog elektrolita**. Inertni elektrolit tada prenosi ukupnu migracionu struju. Jonska vrsta koja svojim elektrodnim reakcijama omogućuje tok struje kroz granice metal/elektrolit, kreće se samo pod uticajem koncentracionog gradijenta. Prema tome, kad se pomoću viška inertnog elektrolita prenosni brojevi elektroaktivnih vrsta svedu na nulu, gradijent električnog potencijala za njih prestaje da predstavlja pokretačku silu. Tada se one u elektrolizi ponašaju kao elektroneutralni elektroaktivni sastojci (na primer, kao O_2 na [slici II.29](#)).

Električna provodljivost nevodenih elektrolita

Provodljivost čvrstih elektrolita

Električna provodljivost čvrstih elektrolita zavisi od vrste defektnosti kristalne rešetke i od koncentracije nosilaca struje. [Slika II.32](#) pokazuje provodljivosti dva uzorka čvrstog KCl, dobijena u različitim uslovima kristalizacije, u koordinatama $\log \kappa = f(1/T)$.



Slika II.32. Specifična provodljivost čvrstog KCl u funkciji T^{-1} : čisti kristali KCl (1) i kristali KCl s primesama SrCl_2 , molskog udela $3,5 \times 10^{-5}$ (2).

Idealni kristal ima nemerljivo malu provodljivost na sobnoj temperaturi. Tek na temperaturi od nekoliko stotina stepeni dobijaju se merljive vrednosti provodljivosti. Zavisnost $\log \kappa = f(1/T)$ je pravolinjska u velikom intervalu temperatura što znači da može da se opiše jednačinom Arenijusovog tipa:

$$\kappa = A e^{\frac{E_\kappa}{RT}}$$

u kojoj E_κ predstavlja energiju aktivacije za provodljivost, srazmernu nagibu prave prema osi recipročne temperature. Rast provodljivosti s temperaturom može da se objasni porastom broja jona aktiviranih na skokove u frenkelovske i šotkijevske šupljine i porastom broja defekata Šotkijevog tipa uslovljenih termičkim širenjem kristala. Kristali koji sadrže primesne defekte imaju povećanu provodljivost u nisko-temperaturskom delu, srazmernu višku primesnih nad sopstvenim defektima. Međutim, s porastom temperature, učešće sve brojnijih Šotkijevih defekata u provodljivosti postepeno prevazilazi učešće primesnih defekata čija je koncentracija stalna, pa provodljivost različitih uzoraka prelazi u zajednički tok.

Kao i kod tečnih elektrolita, specifična provodljivost čvrstih elektrolita je funkcija koncentracije pokretnih nosilaca nanelektrisanja:

$$\kappa = \sum |z_i| F C_i u_i$$

a veza između koncentracije pokretnih nosilaca struje, provodljivosti i difuzionog koeficijenta data je jednačinom:

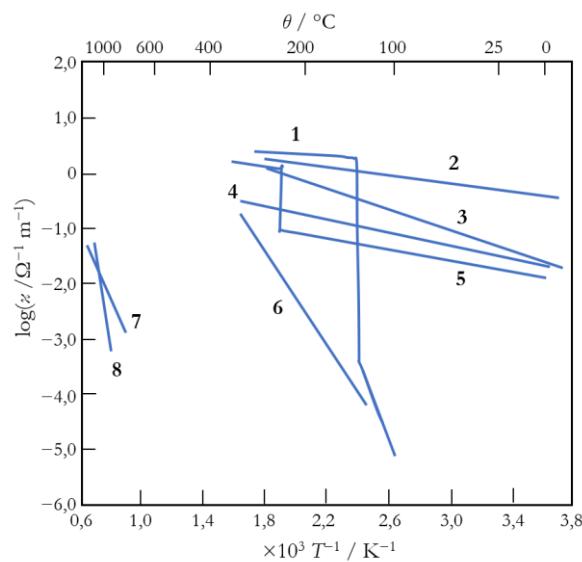
$$\frac{\kappa_i}{D_i} = \frac{z_i^2 F^2 C_i}{RT}$$

ili:

$$\frac{\kappa_i}{D_i} = \frac{z_i^2 e^2 N_i}{kT}$$

gde je C_i broj molova, a N_i broj nosilaca struje u jedinici zapremine.

Slika II.33 prikazuje temperaturske zavisnosti provodljivosti nekih čvrstih elektrolita. Oni elektroliti koji, zahvaljujući strukturnoj defektnosti, na sobnoj temperaturi imaju provodljivost veću od $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, uz vrlo malu energiju aktivacije provodljivosti, reda 10 kJ mol^{-1} , zovu se **superjonski provodnici**.

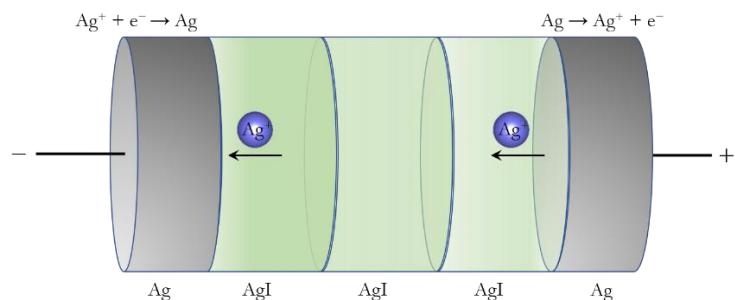


Slika II.33. Specifična električna provodljivost čvrstih elektrolita: AgI (1), Ag₄RbI₅ (2), Ag₆I₄WO₄ (3), Na- β -Al₂O₃ (4), Ag₃SI (5), AgBr (6), ZrO₂+15 mol.% CaO (7) i CaF₂ (8).

Prenosni brojevi u čvrstima elektrolitima

Kod tečnih elektrolita katjoni i anjoni obično imaju slične pokretljivosti, pa su im slični i prenosni brojevi. U čvrstima elektrolitima, zbog značajne zavisnosti pokretljivosti od kristalografskog radiusa jona ili od prirode strukturne defektnosti, prenosni broj jedne od jonskih vrsta, češće katjona, obično je jednak jedinici. Zbog toga su čvrsti elektroliti najčešće takozvani **unipolarni provodnici**.

Prenosni brojevi jona u čvrstima elektrolitima, kao i u rastvorima, mogu da se mere na više načina. Ovde je, na primeru AgI, opisana direktna gravimetrijska metoda poznata po njenom autoru kao metoda Tubanta.⁽³²⁾ Ovu metodu prikazuje **slika II.34**. Tri tablete AgI načinjene presovanjem praha odmerene mase, stegnute su između folija metalnog srebra, takođe prethodno izmerene mase. Kroz sistem se neko vreme propušta jednosmerna struja, koja se meri kulometrom. Srebrna folija vezana kao anoda se rastvara, a na foliji vezanoj kao katoda izdvaja se elementarno srebro. Posle prekidanja struje meri se promena mase svake od metalnih folija i tableta elektrolita.



Slika II.34. Ilustracija Tubantove metode merenja transportnih brojeva u čvrstima elektrolitima

Porast mase katode jednak je smanjenju mase anode nezavisno od veličine prenosnih brojeva, a obe ove veličine srazmerne su prema Faradejevim zakonima protekloj količini struje. Merenje ovih promena služi samo kao provera podataka iz kulometrije. Prenosni brojevi mogu da se odrede samo iz promene mase tableta elektrolita. Da su samo katjoni nosioci struje ($t_+ = 1$), svi katjoni dobijeni rastvaranjem anode bili bi preneti do katode na kojoj bi se redukovali do srebra. Masa svih tableta elektrolita ostala bi nepromenjena. To znači da je odnos porasta broja molova anodnog odeljka i porasta broja molova srebra na katodi (odnosno broja molova elektrona proteklih u toku elektrolize) jednak nuli. Uz pretpostavku da su samo anjoni nosioci struje ($t_- = 1$), katjoni srebra nastali rastvaranjem anode, budući nepokretni, ostali bi na mestu nastajanja. On bi bili neutralisani unutar faze AgI anjonima pristiglim iz tablete elektrolita uz katodu. Višak katjona koji bi se time pojavio u katodnom odeljku bi se redukovao na katodi. Na taj način bi tableta AgI uz katodu izgubila onoliko mase za koliko bi porasla masa tablete uz anodu. Odnos porasta broja molova tablete uz anodu i porasta broja molova srebra na katodi jednak je u ovom slučaju jedinici. Iz ova dva primera vidi se da je odnos promene broja molova elektrolita uz anodu (Δn_a) prema promeni broja molova katode (Δn_c) jednak prenosnom broju anjona. Koristeći Faradejeve zakone elektrolize, to može da se izrazi u opštem obliku jednačinom:

$$t_- = \frac{\Delta n_a}{\Delta n_c} = \frac{\frac{\Delta m_a}{M_e}}{\frac{It}{zF}}$$

gde je I jačina struje, a t vreme elektrolize, M_e relativna molekulska masa elektrolita, a Δm_a promena mase anodnog odeljka elektrolita.

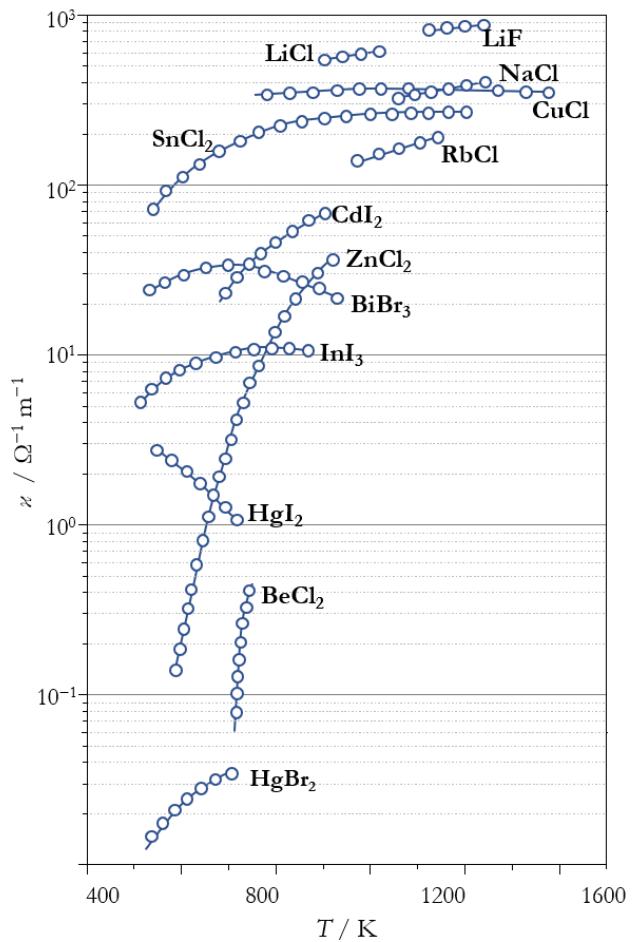
U **tabeli II.14** navedeni su neki unipolarni čvrsti elektroliti uz označene temperature ili temperaturske intervale u kojima važi unipolarnost.

Tabela II.14. Čvrsti elektroliti sa unipolarnom provodljivošću i temperaturski intervali u kojima se ona javlja

$t_+ = 1$		$t_- = 1$	
so	$T / {}^\circ\text{C}$	so	$T / {}^\circ\text{C}$
NaCl	< 400	BaF₂	500
KCl	< 400	BaBr₂	250 - 350
NaF	< 400	PbBr₂	250 - 365
AgCl	350	BaCl₂	400 - 700
AgI	25 - 560	PbF₂	200
CuI	400 - 500		
Cu₂S	≈ 200		

Provodljivost rastopa soli

Kad se so istopi sve njene čestice postaju veoma pokretljive, kao one u tečnom stanju. Provodljivost rastopa soli, pre svega, zavisi od koncentracije jona, koja zavisi od udela jonske veze. Tipično jonske soli, na primer, halogenidi alkalnih i zemnoalkalnih metala imaju velike provodljivosti. Soli sa velikim udelom kovalentne veze imaju male provodljivosti zbog male koncentracije jona, uslovljene malim stepenom autodisocijacije. Jonska jedinjenja, uz to, imaju i veće temperature topljenja. [Slika II.35^{\(33\)}](#) prikazuje ovu šarolikost osobina.



Slika II.35. Specifična električna provodljivost jednokomponentnih rastopa soli u funkciji temperature

Ako neki metal gradi soli različite valentnosti, so niže valentnosti imaju jače izraženi jonski karakter, pa zbog toga i veću provodljivost. Ovo je slučaj kod, na primer, soli žive, bizmuta i kalaja. Vrsta hemijske veze zavisi od položaja elementa koji gradi jedinjenje u Periodnom sistemu. Međumolekulske sile, takođe, utiču na provodljivost rastopa. Tako rastopi berilijum-hlorida i cink-hlorida, neposredno iznad tačke topljenja, imaju izuzetno veliki porast provodljivosti pri porastu temperature (**slika II.35**). Posle rastapanja ova jedinjenja ne prelaze odmah u sistem nezavisnih molekula, već najpre u vrlo viskoznu tečnost s velikim stepenom asocijacija molekula. Nagli rast provodljivosti potiče od naglog opadanja

viskoznosti zbog smanjenja srednjih dimenzijskih molekulskih aglomeracija. Neki rastopi, s druge strane, pokazuju maksimum provodljivosti na dovoljno visokim temperaturama, ali s daljim porastom temperature provodljivost opada. Ovo je posledica smanjenja stepena disocijacije zbog približavanja kritičnoj temperaturi. Na kritičnoj temperaturi tečnost postaje para u kojoj je elektrolitička disocijacija nemoguća. Jonska jedinjenja imaju vrlo visoke kritične temperature, pa im je maksimum provodljivosti na temperaturama na kojima su merenja provodljivosti teško ostvarljiva.

[Slika II.35](#) pokazuje da se kod HgI_2 , odmah posle topljenja, provodljivost smanjuje s porastom temperature. To pokazuje da je za ovu so temperatura topljenja veća od temperature maksimuma provodljivosti. Objašnjenje uzroka temperaturskog maksimuma provodljivosti dobija se proučavanjem dejstva pritiska na provodljivost. Ako se primenom pritiska spreči termičko širenje rastopa, tj. ako se obezbedi uslov konstantne zapremine, provodljivost pokazuje jednolični rast s porastom temperature.

Molarna provodljivost rastopa soli može da se izračuna iz specifične provodljivosti po jednačini:

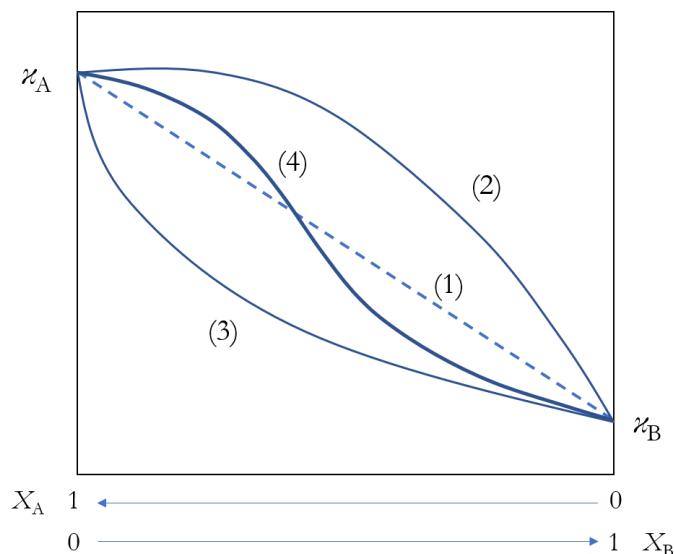
$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{C}$$

u kojoj je V molarna zapremina (povezana s gustinom i molarnom masom po jednačini $V = M / \rho$), a C je molarna koncentracija u $[\text{mol m}^{-3}]$.

Pojam prenosnih brojeva u rastopima soli je problematičan, jer ne postoji referentni sistem, kao što je voda u vodenim rastvorima, u odnosu na koji bi se posmatralo kretanje jona. Ipak, postoje publikovani radovi u kojima autori tvrde da su pronašli metode i merili prenosne brojeve u rastopima soli. Te metode zasnivaju se na nastajanju razlike nivoa između katodnog i anodnog prostora spojenih kapilarnim cevčicama, koje omogućuju elektrolitički kontakt i tok struje, ali, po zakonu spojenih sudova, ne dozvoljavaju brzo izjednačavanje nivoa tokom odigravanja elektrolize.

Provodljivost dvokomponentnih rastopa

Jedna od odlika rastopa jeste da se mešaju u svim odnosima, a retko kad grade parcijalno mešljive tečnosti. Provodljivost zavisi od pojedinačnih osobina svake komponente kao i od njihovog molskog odnosa. Pri stalnoj temperaturi binarne smeše pokazuju četiri tipa ponašanja: (1) aditivnost, kad važi jednačina $\kappa = X_A \kappa_A + X_B \kappa_B$ (provodljivost se linearno menja s promenom molskog sastava, od čiste jedne do čiste druge komponente); (2) pozitivna odstupanja od aditivnosti, koja mogu da budu i tolika da izoterma provodljivosti pri nekom molskom sastavu ima maksimum; (3) negativna odstupanja od aditivnosti, koja mogu da budu i tolika da izoterma pri nekom molskom sastavu pokazuje minimum i (4) pozitivna i negativna odstupanja od aditivnosti. Ovi slučajevi grafički su prikazani na **slici II.36.**



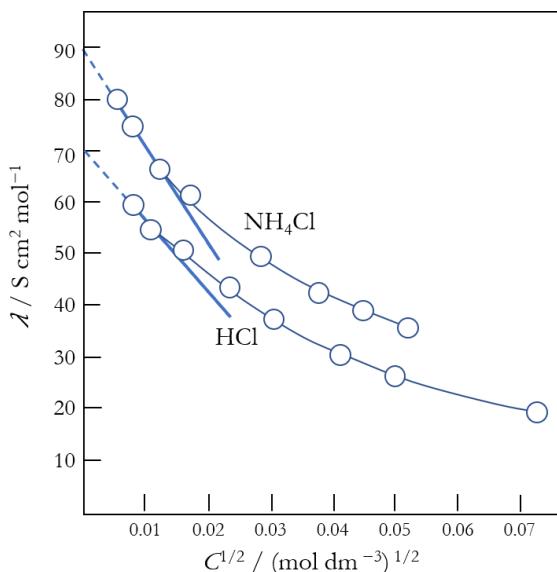
Slika II.36. Tipični oblici izotermi provodljivost-sastav binarnih sistema rastopa soli: aditivnost (1), pozitivno odstupanje (2), negativno odstupanje (3) i mešovito odstupanje (4) od aditivnosti

Aditivno ponašanje se najčešće sreće u praksi. Obično se sreću manja ili veća pozitivna ili negativna odstupanja. Pozitivna odstupanja znače da je u smeši disocijacija jača ili da su jon-jon međudejstva manja, nego u zasebnim komponentama. Negativna odstupanja znače da je u smeši jon-

jon međudejstvo jače ili da je stepen disocijacije manji nego u čistim komponentama. Jedinstveni tip ponašanja pokazuju smeše komponenti sličnih osobina, na primer smeša dve jonske soli. Pozitivna i negativna odstupanja pokazuju smeše komponenti različitih osobina, na primer kada je jedna so izrazito kovalentnog karaktera u odnosu na drugu.⁽³⁵⁾ Binarni rastopi u kojima je jedna komponenta izrazito kovalentna so, neznatne provodljivosti, a druga komponenta je jonskog karaktera, u teorijskom smislu ne razlikuju se od vodenih rastvora elektrolita i mogu da se teorijski razmatraju na isti način kao i vodeni rastvor.

Provodljivost elektrolitičkih rastvora u aprotičnim rastvaračima

Aprotični rastvarači, od kojih su neki pomenuti u [tabeli II.1](#), kao i voda, mogu da se koriste za pravljenje elektrolitičkih rastvora. Rastvori sa aprotičnim rastvaračima imaju u proseku za red veličine manje provodljivosti, kako specifične tako i molarne, u onosu na vodene rastvore istih koncentracija. To u isto vreme znači manje difuzione koeficijente i jonske pokretljivosti. Ovo je uslovljeno bilo većim viskoznostima, bilo većim radijusima solvatnog omotača, ili sa oba ova faktora istovremeno. Druga opšta odlika, jače izražen stepen jon-jon međudejstva, posledica je u proseku nižih vrednosti dielektričnih propustljivosti do izrazitijih jonskih asocijacija, zbog čega je Kolrauševa zavisnost tipa $\lambda = f(C^{1/2})$ krivolinijska skoro do nulte koncentracije ([slika II.37](#)). Važno je napomenuti da u najvećem broju aprotičnih rastvarača (alkoholi su izuzetak) nema vodoničnih veza. Zbog toga u njima nema anomalne provodljivosti jakih kiselina i jakih baza. Sve ovo prikazuje [slika II.37](#), na kojoj je data zavisnost provodljivosti hlorovodonika i amonijumhlorida u dimetilformamidu u koordinatama $\lambda = f(C^{1/2})$.⁽³⁶⁾ Zbog složene zavisnosti od koncentracije, molarna provodljivost jakih elektrolita u aprotičnim rastvaračima u literaturi se opisuje uglavnom jednačinama sličnim onima koje se koriste za opis vodenih elektrilitičkih rastvora jako visokih koncentracija.



Slika II.37. Zavisnost molarne provodljivosti od korena koncentracije HCl i NH₄Cl u *n,n*-dimetilformamidu na 20 °C.

Elektrohemijska ispitivanja u aprotičnim rastvaračima značajna su prvenstveno zbog razvoja litijumskih baterija. Izvesni broj aprotičnih sistema rastvarač + litijumova so pokazuju zadovoljavajuću hemijsku stabilnost u kontaktu sa litijumom i omoguće odigravanje redoks procesa litijumske elektrode. Metode ispitivanja provodljivosti, jonskih pokretljivosti i difuzionih koeficijenata u aprotičnim rastvorima iste su kao i one za vodene rastvore. Radi poređenja s vodenim rastvorima, u tabeli II.15 prikazane su molarne provodljivosti pri beskonačnom razblaženju određenog broja katjona i anjona u nekim od aprotičnih rastvarača pomenutih ranije u tabeli II.1.

Tabela II.15. Molarne provodljivosti ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) pri beskonačnom razblaženju odabranih katjona i anjona u nekim aprotičnim rastvaračima na 25 °C.

Rastvarač	H^+	Li^+	Na^+	K^+	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-	jon
-----------	--------------	---------------	---------------	--------------	------------------	---------------	---------------	--------------	-----

PC	12,9	8,43	9,46	11,52	18,93	18,35	18,9	18,33
DMSO	14,74		13,8	14,4	24,6	24,0	24,2	23,8
DMF	28,9		29,7	30,3	52,4	55,1	54,7	52,3

Literatura

1. J. Frenkel, Z. Physik, 35, 651 (1926)
2. W. Schottky, Z. Phys.Chem., B29, 335 (1935)
3. C. Tubandt, E. Lorentz, Z.phys.Chem., 87, 513 (1914) <https://doi.org/10.1515/zpch-1914-8737>
4. L.W. Strock, Z. Phys.Chem., B25, 441 (1934) <https://doi.org/10.1515/zpch-1934-2535>
5. J.N. Bradley, P.D. Greene, Trans. Faraday Soc., 62, 2069 (1966)
<https://doi.org/10.1039/TF9666202069>
6. B.B. Owens, G.R. Argue, Science, 157, 308 (1967)
<https://doi.org/10.1126/science.157.3786.308>
7. N.A. Toropov, M.M. Stukalova, Dokladi Akad. Nauk SSSR, 24, 458 (1939) 27, 974 (1940)
8. F. Hund, Z. Phys.Chem., (Leipzig), 199, 142 (1952)
9. M. Born, Z. Physik, 1, 45 (1920)
10. P. Debye, E. Hückel, Phys.Z, 24, 185 (1923); 24, 334 (1923); 25, 97 (1924)
11. E. Hückel, Phys. Z., 26, 93 (1925)
12. E.A. Guggenheim, Philos. Mag., 19, 588 (1935)
13. E.A. Guggenheim and J.C. Turgeon, Trans. Faraday Soc., 51, 747 (1955)
<https://doi.org/10.1039/TF9555100747>
14. J.W. Hittorf, Pogg. Ann., 89, 177 (1853); 93, 1 (1858)
15. S. Arrhenius, Z. Phys. Chem., 1, 481 (1887); Philos.Mag., 26, 81 (1888)

16. H. Ostwald, Z. Phys. Chem., 2, 36 (1888); 2, 270 (1888)
17. F. Kohlrausch, Wied. Ann., 60, 315 (1897)
18. N. Bjerrum, Koninklinge Dans., Vidensk. Selsk., 7 (9) (1926); Selected Papers, Einar Munksgaard, Copenhagen (1949) p.108
19. L. Onsager, Z. Physik, 27, 388 (1926)
20. T. Sheldovsky, J. Franklin Inst., 225, 739 (1938)
21. J.R. Graham, G.S. Kell and A.R. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 79, 2352 (1957),
<https://doi.org/10.1021/ja01567a003>
22. R.M. Fuoss and L. Onsager, J. Phys. Chem., 61, 668 (1957)
<https://doi.org/10.1021/j150551a038>
23. R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 79, 3301 (1957) <https://doi.org/10.1021/ja01570a001>
24. R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 80, 3163 (1958) <https://doi.org/10.1021/ja01545a064>
25. R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 81, 2659 (1959) <https://doi.org/10.1021/ja01520a016>
26. R.M. Fuoss and C.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 79, 3304 (1957)
<https://doi.org/10.1021/ja01570a002>
27. R.L. Kay, J. Am. Chem. Soc., 82, 2099 (1960) <https://doi.org/10.1021/ja01494a003>
28. J-C. Justice, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Eds. B.E. Conway, J.O'M. Bockris and E. Yaeger, Plenum Press, New York 1983, Chapter 3.
<https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4757-4825-3>
29. P. Walden, Z. Physik. Chem., 55, 207 (1906)
30. J.D. Bernal, R.H. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933) <https://doi.org/10.1063/1.1749327>
31. E.A. Guggenheim, J. Am. Chem. Soc., 52, 1315 (1930) <https://doi.org/10.1021/ja01367a004>
32. W. Nernst, Z. Physik. Chem., 2, 613 (1888) <https://doi.org/10.1515/zpch-1888-0274>
<http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/History/Nernst.pdf>

33. F.G. Donnan, Z. Elektrochem., 17, 572 (1911)
34. C. Tubandt, Handb. Exp. Phys., Bd.12, Vol.1, Leipzig, 1932, str.383
35. S. Mentus, Fizičkohemijske osobine rastopljenih soli, doktorska disertacija, Prirodnomatematički fakultet, Beograd 1975
36. L.R. Dawson, M. Golben, G.R. Leader, H.K. Zimmerman Jr., J. Electrochem.Soc., 99, 28 (1952)
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.880.2837&rep=rep1&type=pdf>