

Elektroliti

Definicija i podela
Elektrolitički rastvori, jon-molekul interakcije

Elektrolit

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



Podela po agregatnom stanju

Čvrsti elektroliti

Rastopi soli

Elektrolitički rastvori

Sa sopstvenim i
primesnim
defektima
kristalne rešetke

Čvrsti elektroliti sa
strukturnim
defektima

Vodeni
elektrolitički
rastvori

Aprotični
elektrolitički
rastvori

Čvrsti elektroliti

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

Struju nose joni

Provodljivost opada eksponencijalno sa smanjenjem temperature (energija aktivacije!)

Čvrsti elektroliti sa
sopstvenim i primesnim
defektima kristalne
rešetke

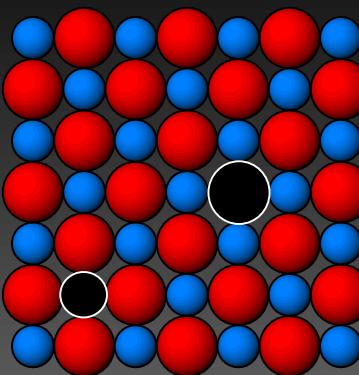
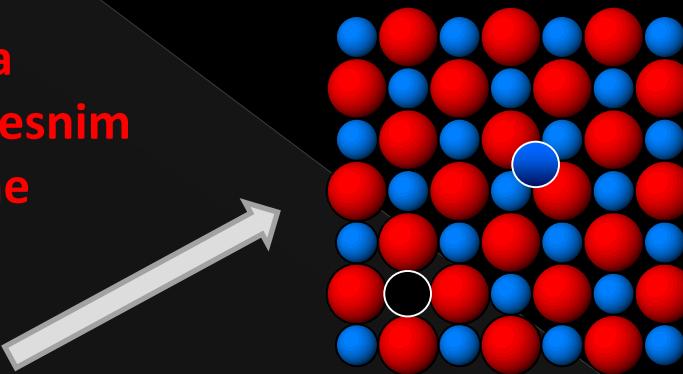
Sopstveni defekti

Šta provodi struju?

Primesni defekti
Npr. CaCl_2 u NaCl

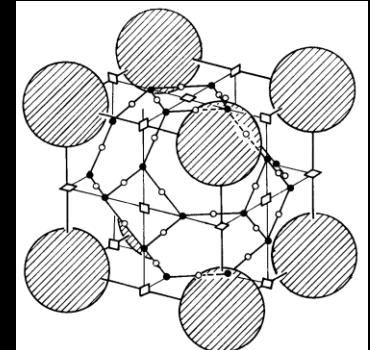
Defekt Frenkelovog tipa
(AgCl)
 $\text{Ag}^+ \rightarrow V_{\text{Ag}} + \text{Ag}^+$ interstitial

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



Čvrsti elektroliti

Čvrsti elektroliti sa strukturnim defektima



(loš jonski provodnik) $\beta\text{-AgI} \rightarrow \alpha\text{-AgI}$ (odličan jonski provodnik)

$\beta\text{-AgI}$

Stabilan ispod 146 °C

Struktura vurcita

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

$\alpha\text{-AgI}$

Stabilan iznad 146 °C

Zapreminski centrirani I⁻, otopljena
podrešetka Ag⁺

42 energetski ekvivalentna položaja za
Ag⁺

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

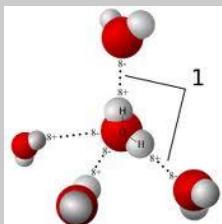
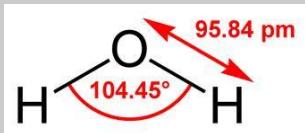
Prilikom topljenja provodljivost opada

Rastopi soli

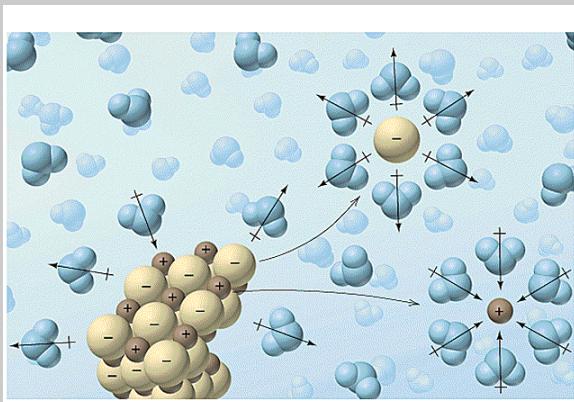
- Soli imaju različite temperature topljenja
- Zavisi od tipa hem. veze.
- Dobro mešljivi

Elektrolitički rastvori

Vodeni elektrolitički rastvori



Jonski proizvod vode



Aprotični elektrolitički rastvori

Proton u vodi je reaktivan (alkalni i zemnoalkalni metali)

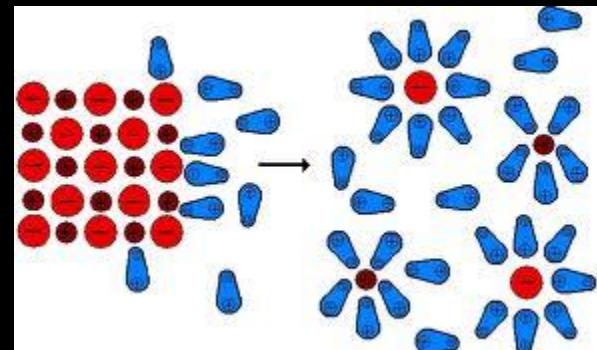
Aprotični rastvarači (visoke relativne dielektrične provodljivosti)

Acetonitril, DMSO, DMF, PC, EC

Ravnotežni procesi u elektrolitičkim rastvorima

◎ Rastvaranje:

1. Razgradnja kristalne rešetke
2. Solvatacija



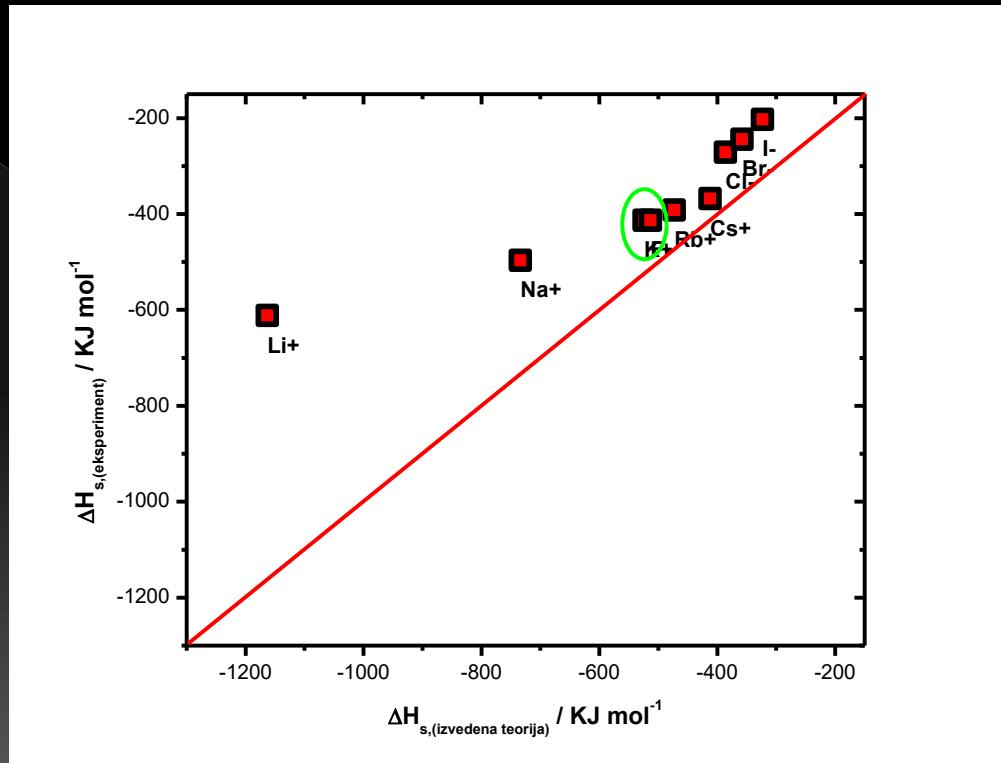
Eksperimentalno određivanje entalpije solvatacije
(HESOV ZAKON!)

Izračunavanje slobodne energije i entalpije **jon-molekul** interakcije po Bornu

- Osnovne prepostavke
- Daje interakciju po jonskoj vrsti, a eksperimentalno se meri ukupan efekat – Kako uporediti teoriju i eksperiment?
- Primenjujemo aditivnost - KF

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

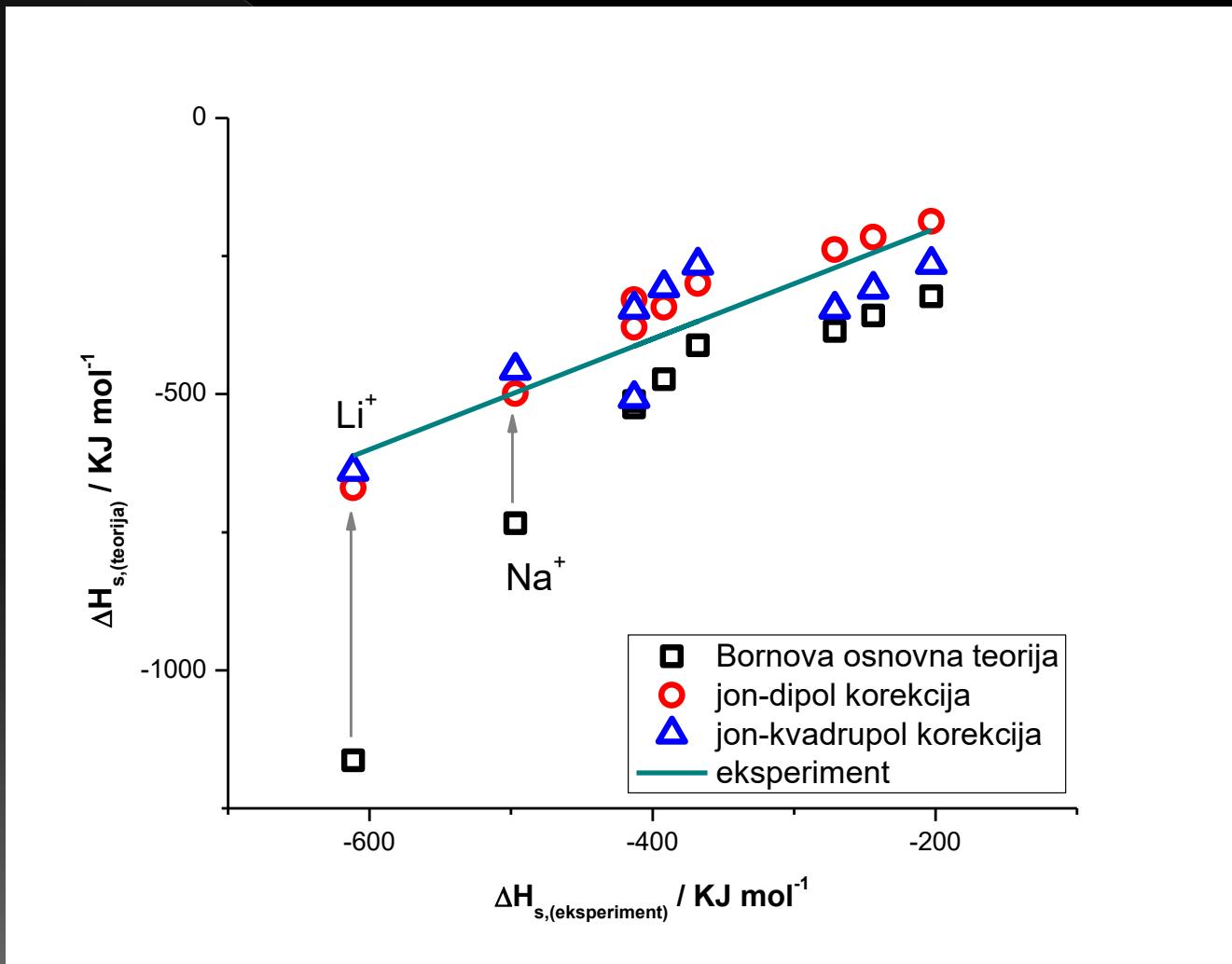
- Slaganje u okviru reda veličine
- Teorija nije uzela u obzir sve procese u toku solvatacije, ali su osnovne premise tačne



Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu

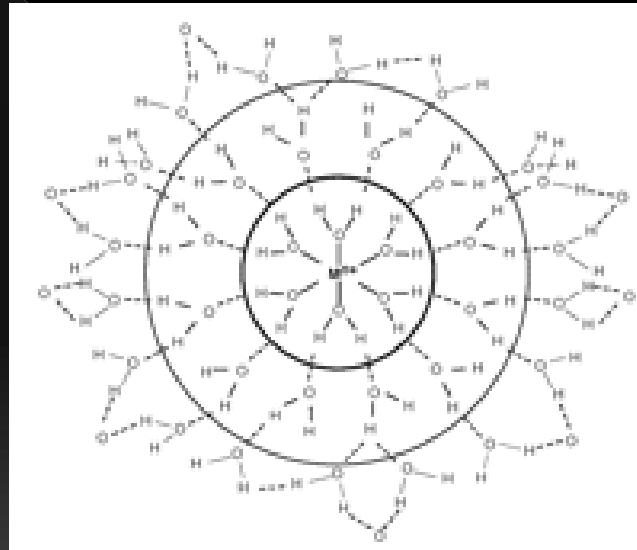
Doprinos	Energetski član
Uvećati kristalografski radius jona za prečnik vode/rastvarača (snažna ineterakcija jona i vode – hidratni/solvatni omotač)	$r_i \rightarrow r_i + 2r_w$
Uticaj narušavanja lokalne strukture rastvarača, kidanje određenog broja vodoničnih veza	ΔH_v ($\sim 100 \text{ KJ mol}^{-1}$)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

Izračunavanje slobodne energije i entalpije jon-molekul interakcije po Bornu



Struktura rastvarača oko jona

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



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

Struktura rastvarača oko jona

- **Solvatni broj jona** – broj molekula rastvarača koji okružuju dati jon (sačinjavaju solvatacionalni omotač).
- Spektroskopske metode.
- Merenje potencijala jonskih vibracija.

