

Određivanje granice stvaranja trostrukih iona u otopinama KBr i 90 % butan-2-ola

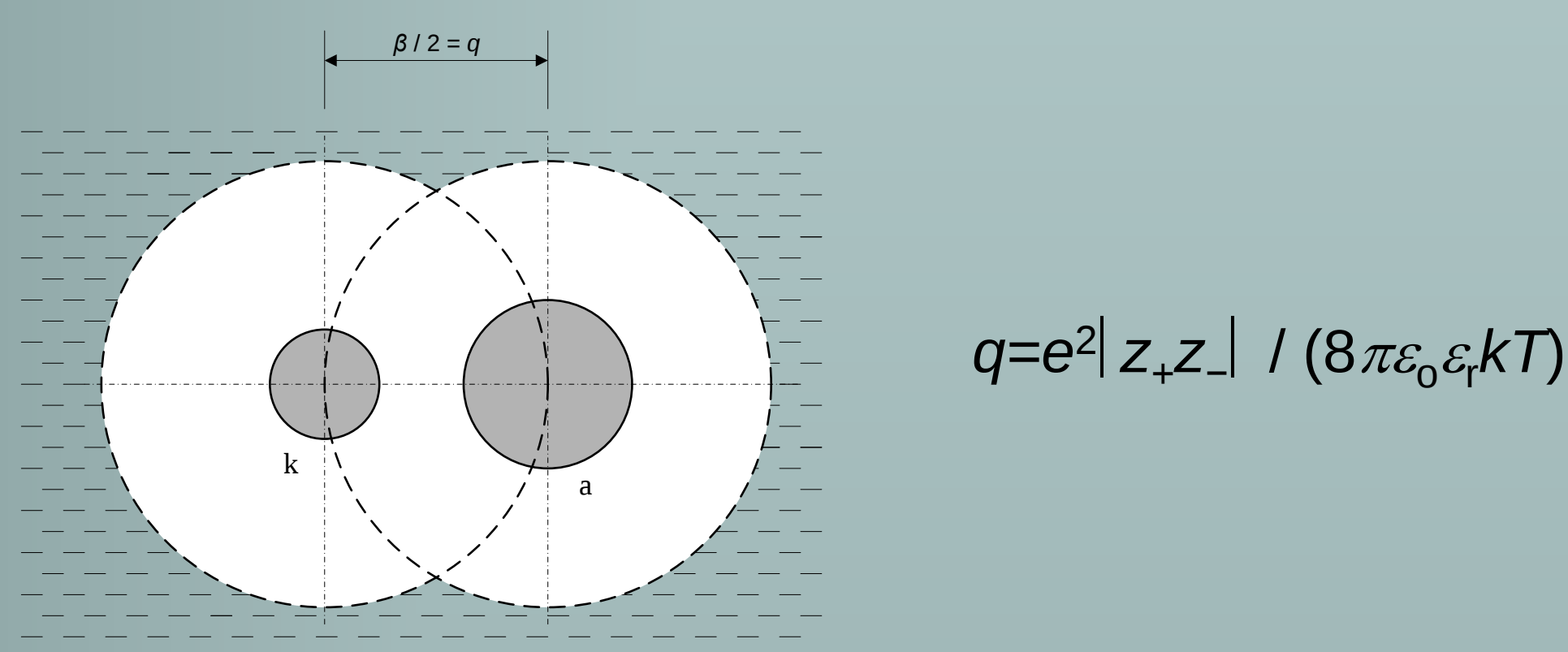
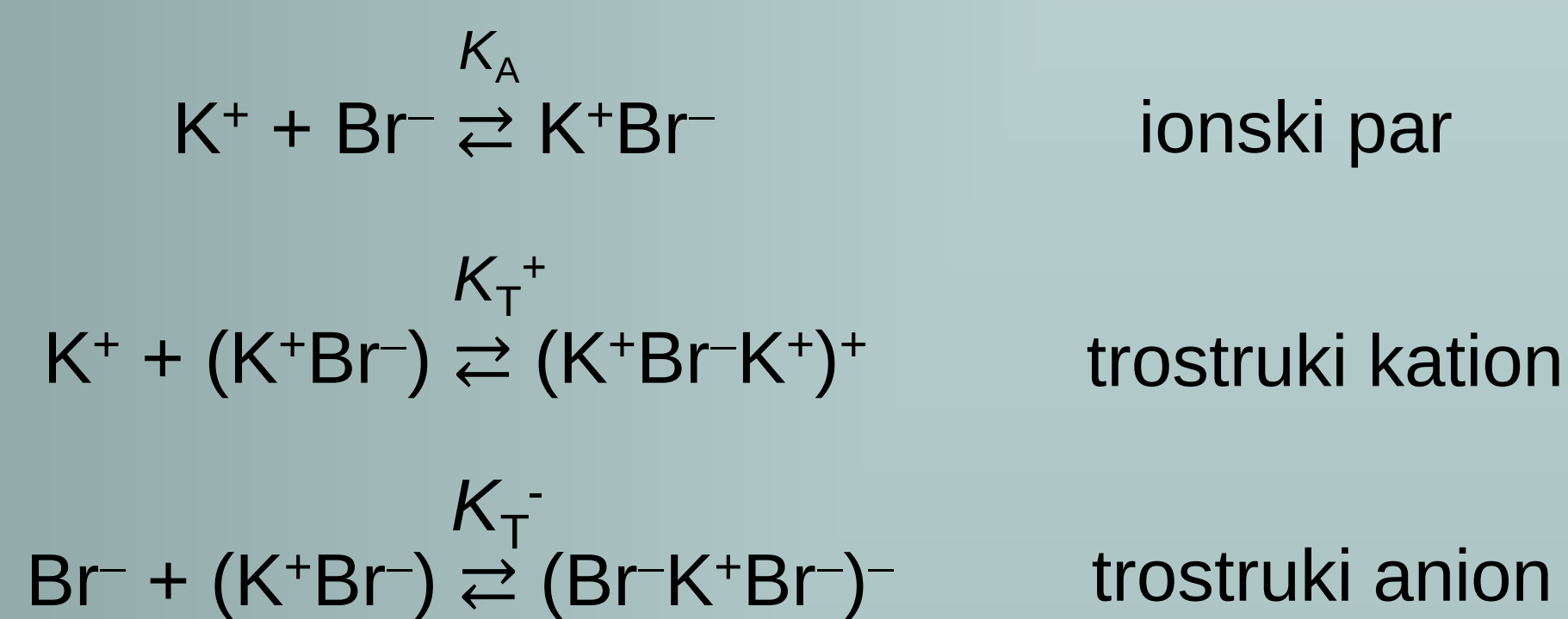
Determination of the limiting concentration of triple ion formation in solutions of KBr and 90 % butan-2-ol

Vesna Sokol, Ante Radoš, Boris-Marko Kukovec
Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, R. Boškovića 35, 21000 Split

međunarodni znanstveno-stručni skup
19. Ružičkini dani
DANAS ZNANOST – SUTRA INDUSTRIJA
21. – 23. rujna 2022. | Vukovar, Hrvatska

Istraživana je vodljivost otopina kalijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu pri pet temperatura u području od 15 do 35°C u koncentracijskom području od $2 \cdot 10^{-4}$ do $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³. U otapalima niske relativne električne permitivnosti pri nižim koncentracijama elektrolita dolazi do reakcije ionske asocijacije i stvaranja ionskih parova, a kod većih koncentracija dolazi do reakcije asocijacije ionskog para s drugim kationima i anionima te nastaju trostruki ioni. Ciljevi istraživanja su određivanje granične koncentracije nastajanja trostrukih iona i termodinamičkih veličina za reakciju ionske asocijacije i reakciju nastajanja trostrukih iona.

Reakcija ionske asocijacije K⁺ i Br⁻ iona kojom se stvaraju ionski parovi (K⁺Br⁻) kao i reakcija asocijacije ionskog para s K⁺ odnosno Br⁻ ionima kojima nastaju trostruki kationi (K⁺Br⁻K⁺)⁺ odnosno anioni (Br⁻K⁺Br⁻)⁻ prikazane su slijedećim ravnotežnim reakcijama:



Slika 1. Bjerrumov kritični asocijacijski razmak (q) između iona u ionskom paru.

Tablica 1. Relativna permitivnost (ϵ_r) i viskoznost (η) 90 % butan-2-ola.

$\theta / ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35
ϵ_r	17,8	17,2	16,6	16,0	15,4
$10^3 \eta / \text{Pa s}$	4,069	3,363	2,811	2,373	2,027

Konduktometrijski podaci obrađeni su kemijskim modelima provodnosti utemeljenim na jednadžbi Fuoss-Hsia¹ (model FHFP):

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(c)^{1/2} + E c \ln(c) + J_1(c) - J_2(c)^{3/2}$$

S , E , J_1 i J_2 ovise o relativnoj permitivnosti (ϵ_r) i viskoznosti (η) otapala, temperaturi, graničnoj molarnoj provodnosti, naboju iona; J_1 i J_2 ovise još i o asocijacijskom razmaku (q).

Reakcija stvaranja trostrukih iona istražena je uz pretpostavku da su ravnotežne konstante trostrukih kationa i aniona jednake:

$$K_T^+ = K_T^- = K_T$$

Rješenja kemijskih modela su granična molarna provodnost Λ_0 i termodinamička konstanta ravnoteže K_A za reakciju asocijacije te granična molarna provodnost trostrukih iona Λ_0^T i termodinamička konstanta ravnoteže K_T za reakciju nastajanja trostrukih iona.

Tablica 2. Vrijednosti Λ_0 , K_A , q , Λ_0^T , K_T za KBr u 90 % butan-2-olu.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\Lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	K_A	q / nm	$\Lambda_0^T / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	K_T
15	13,42	1107	1,629	8,95	8,62
20	16,16	1245	1,657	10,78	18,32
25	19,33	1414	1,688	12,89	30,52
30	22,84	1595	1,722	15,23	44,52
35	26,80	1815	1,760	17,87	59,32

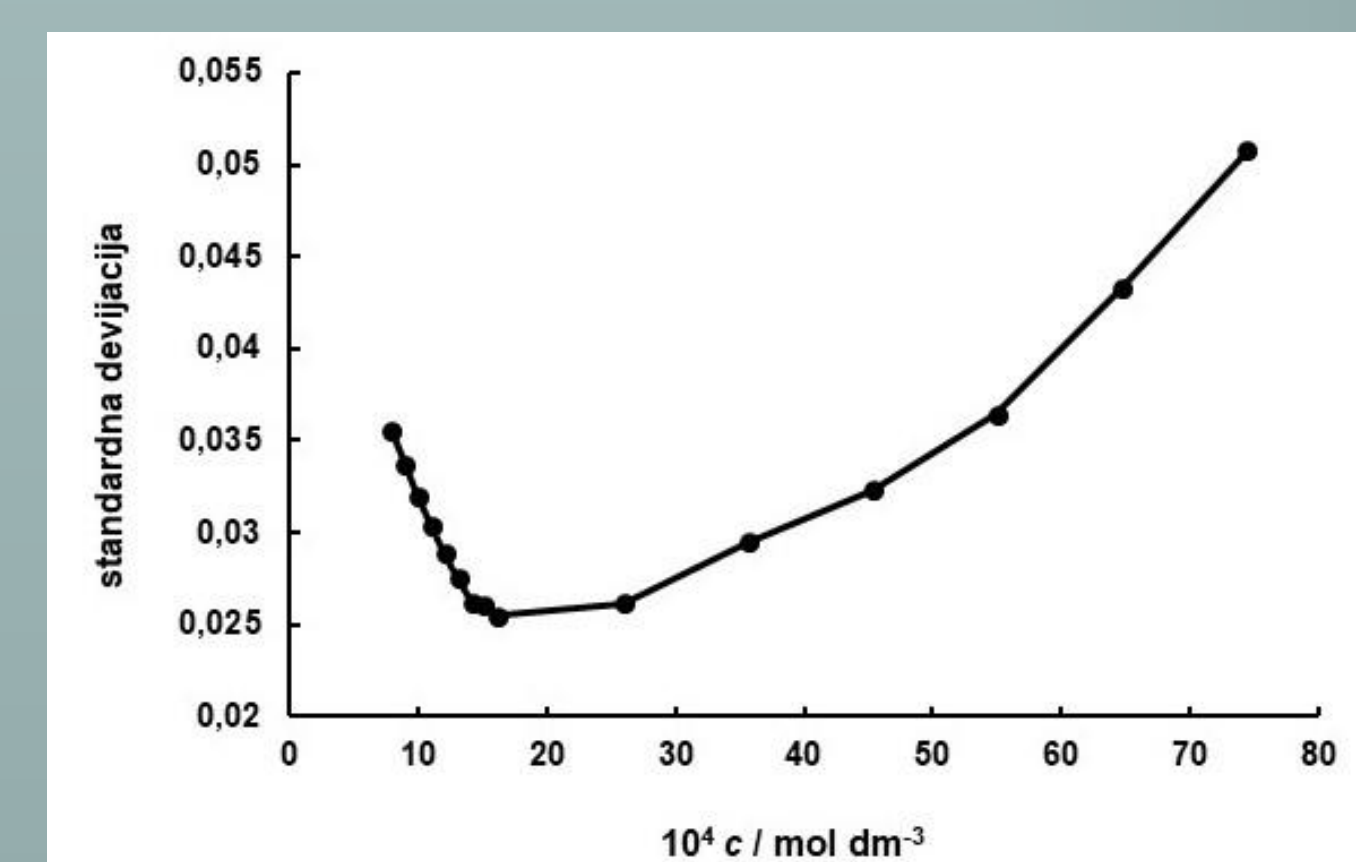
Tablica 3. Termodinamičke veličine za reakciju ionske asocijacije i stvaranja trostrukih iona za KBr u 90 % butan-2-olu pri 25°C.

$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ionska asocijacija		
18,2	-17,9	122
trostruki ioni		
50,5	-9,3	200

Preciznost kojom su određeni modeli provodnosti opisuje standardna devijacija (s_Λ^2) koja se određuje iz odstupanja eksperimentalnih molarnih provodnosti (Λ) od modela FHFP (λ):

$$s_\Lambda^2 = \sum (\Lambda - \lambda)^2 / (n - 2)$$

n je broj koncentracija



Slika 2. Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona (K⁺Br⁻K⁺)⁺ i (Br⁻K⁺Br⁻)⁻ prema modelu FHFP pri 25°C.

Zaključak:

Granična koncentracija nastajanja trostrukih iona kalijevog bromida u 90 %-tnom butan-2-olu procijenjena je na 0,002 mol dm⁻³.

Povećanje granične molarne provodnosti s porastom temperature uzrokovano je smanjivanjem viskoznosti miješanog otapala.

Vrijednosti standardnog porasta entalpije i entropije za reakcije nastajanja ionskih parova i trostrukih iona su pozitivne. U odnosu na stvaranje asocijacijskih parova, vrijednosti ΔH° i ΔS° za stvaranje trostrukih iona su pozitivnije, što ukazuje na mogućnost da trostruki ioni zadržavaju tek neznatni dio solvatacijskih omotača sastavnih iona.

Reakcije nastajanja ionskih parova i trostrukih iona su spontane s obzirom da im je entropijski član ($T\Delta S^\circ$) veći od ΔH° .

Literatura:

1. A.D. Pethybridge, S.S. Taba, J.C.S. Faraday I, 76 (1980) 368.