

HOMOGENEUS ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREK EGYENSÚLYAI

A vizsgált rendszerek: folyadékfázisú termodinamikai rendszerek.

Termodinamikai emlékeztető: fundamentális egyenletek

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \gamma dA + \varphi dq + \sum_i \mu_i dn_i \\dG &= -SdT + Vdp + \gamma dA + \varphi dq + \sum_i \mu_i dn_i .\end{aligned}$$

Termodinamika: az elektrokémiai potenciál

Elektrokémiai rendszerekben az i -ik kémiai spéciesz által hordott elektromos töltés kicsiny megváltoztatása felírható az anyagmennyiség segítségével. Mivel

$$dq = \sum_i dq_i$$

és

$$dq_i = z_i F dn_i$$

a szabadentalpia fundamentális egyenlete átalakítható a következő formára:

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + Vdp + \gamma dA + \varphi \sum_i dq_i + \sum_i \mu_i dn_i \\&= -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i (z_i F \varphi + \mu_i) dn_i .\end{aligned}$$

A zárójeles tagot az i -ik komponens elektrokémiai potenciáljának nevezzük.

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i + z_i F \varphi .$$

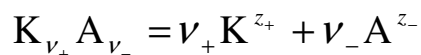
Ne feledjük! Egyensúlyi rendszerekben φ az adott fázis elektromos potenciálja egyenlő a fázisban uralkodó elektrosztatikus potenciállal. Több fázis esetén az i -k komponens α fázisbeli elektrokémiai potenciáljáról beszélhetünk:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha .$$

Elektrolitok, elektrolitikus disszociáció

Elektrolitok: azon anyagok, melyek oldatban vagy olvadékban legalább részben ionok formájában vannak jelen.

Az elektrolitok ionokra történő szétesésének, disszociációjának általános egyenlete:



K: a kation jele

A: az anion jele

z_+ : a kation töltésszáma

z_- : az anion töltésszáma

ν_+ : a kation sztöchiometriai száma a disszociáció egyenletében

ν_- : az anion sztöchiometriai száma a disszociáció egyenletében

Az elektrolit töltésszáma a disszociációs egyensúlyban szereplő ionok sztöchiometriai számának és a töltésszámnak a szorzata. Pozitív ionok segítségével számolva

$$z = z_+ \nu_+,$$

negatív ionokkal

$$z = |z_-| \nu_-.$$

Ha egy elektrolitból több azonos töltésű ion származik:

$$z = \sum_i (|z_-|)_i (\nu_-)_i.$$

Példa Na_2HPO_4 . Töltésszáma 3.

Az elektrolit egészére érvényes az elektroneutralitás elve:

$$\sum_i z_i \nu_i = 0.$$

Az elektrolitikus disszociáció gyakorlati egyensúlyi állandója egy biner elektrolitra:

$$K_c = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}.$$

Az elektrolitok osztályozása K_c mol/dm³-ben kifejezett értéke alapján:

1. Erős elektrolitok: $K_c > 1$.
2. Középerős elektrolitok: $1 > K_c > 10^{-2}$
3. Gyenge elektrolitok: $10^{-2} \geq K_c$.

Elektrolitok disszociációjának jellemzésére alkalmas a disszociációfok (α) fogalma, mely megadja, hogy az elektrolit hány százaléka van disszociált állapotban.

A KA biner elektrolitra c_{KA} teljes koncentráció esetén:

$$[K^+] = c_{KA}\alpha$$

$$[A^-] = c_{KA}\alpha \text{ és}$$

$$[KA] = c_{KA} - c_{KA}\alpha = c_{KA}(1 - \alpha).$$

Az adatokból a disszociációfok felhasználásával felírható a gyakorlati egyensúlyi állandó.

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{KA}$$

Az összefüggés Ostwald-féle hígítási szabályként ismert.

Ismert más szempontból hasznos csoportosítás is. Ezek szerint beszélhetünk nemasszociált és asszociált elektrolitokról is. Ez utóbbiak is tovább csoportosíthatók gyenge elektrolitokra és ionpárképző elektrolitokra.

A szolvatáció (hidratáció)

Mi az elektrolitikus disszociáció hajtóereje? Ez TD.

Kinetikai szempontból két konszekutív irreverzibilis lépés határozza meg a folyamat sebességét.

1. Elektrolit kristályának szétesése

- a. A folyamat olyan kémiai reakciónak tekinthető, mikor az elektrolit molekuláiból (kristályrácsból) származó ionok az oldószerrel reagálva disszociálnak (kiszakadnak a rácsból) és az oldószer részecskéi által körbevett részecskék (ionok) jönnek létre.
- b. A folyamat neve szolvatáció (vízben hidratáció).
- c. A folyamat hajtóereje a szolvatáció szabadentalpia-változása (ld. irreverzibilis TD).

2. Elektrolit diffúziója

- a. A Fick-törvények adják a folyamatok fenomenologikus leírását.
- b. Általában a diffúzió a sebesség-meghatározó lépés, ezért az oldódás sebességét Fick I. törvénye alapján közelíthetjük. Az eredmény egy elsőrendű sebességi egyenlettel jellemezhető folyamat.

A folyamat termodinamikája:

Szolvatáció: az a folyamat, melynek során az elektrolit molekulái (kristályrács ionjai) az oldószer molekuláival történő fokozatosan létrejövő kölcsönhatások által disszociálnak (a kristályból kiszakadnak), majd az oldószer részecskéivel való kölcsönhatás révén stabilizálódnak az oldószerben.

A folyamat szabadentalpia-változása két tagból tevődik össze:

1. Az energia tag: az entalpia megváltozásából.
2. Az entrópia tag: a rendezetlenség változásából.

A mindkét tényező fontos szerepet játszik!

Energiamérleg KCl vízben történő oldódásának példáján.

1. A kálium ion hidratációs energiája: -335 kJ/mol
2. A klorid-ion hidratációs energiája: -331 kJ/mol
3. A KCl rácsenergiája: +704 kJ/mol

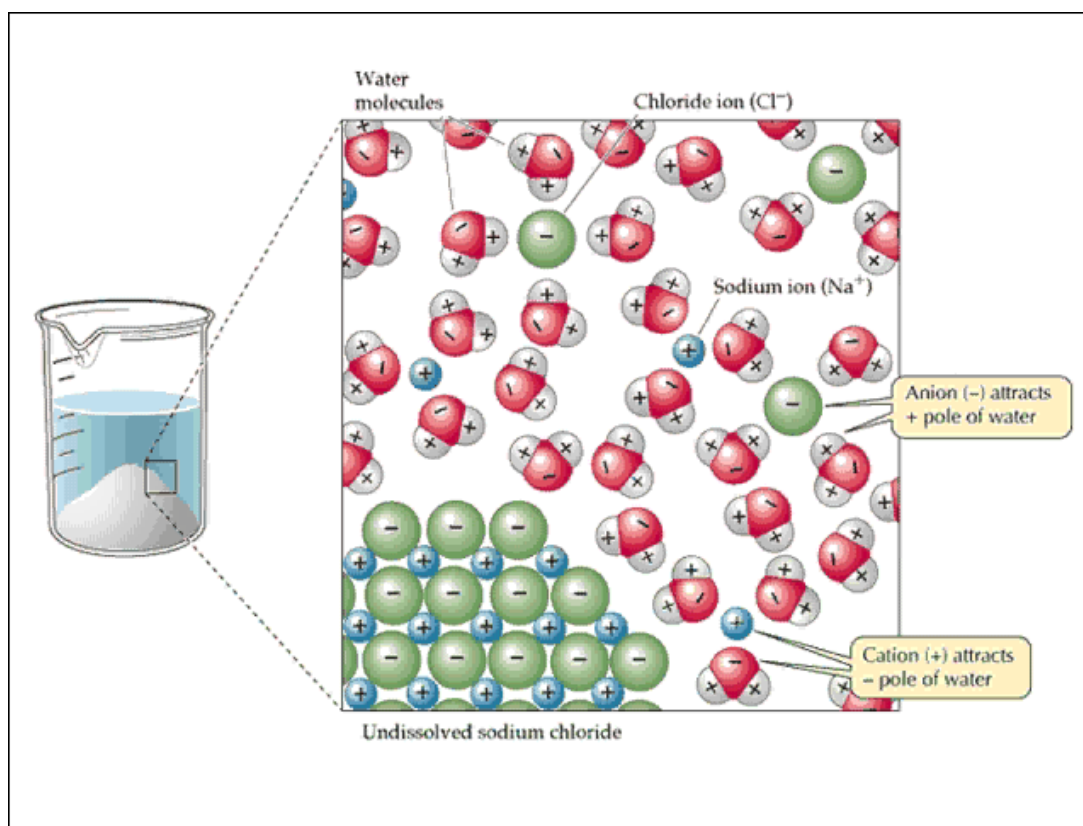
Összesen: + 38 kJ/mol.

Diskusszió:

1. Mivel a térfogati munka elhanyagolható a fenti számok a folyamatok entalpia-változásait is adják.
2. Tudjuk, hogy a KCl oldódása vízben spontán lejátszódó folyamat, ezért a folyamat szabadentalpia-változása negatív.
3. Az entrópia növekedése (a rendszer rendezetlenebbé válása) miatt mehet végbe a folyamat.
4. Az entrópia két fő hozzájárulása:
 - a. Az ionok körül rendezettebbé váló oldószer szerkezet.
 - b. A kristályrácsból kiszakadó ionok rendezetlensége. Ez utóbbi dominál!
5. A kristályrács felbontásához szükséges energia az oldószer termikus (kinetikus) energiájából származik. Az oldószer lehűl, az oldódás endoterm.
6. Exoterm oldódás esetén, az oldódási entalpia negatív.

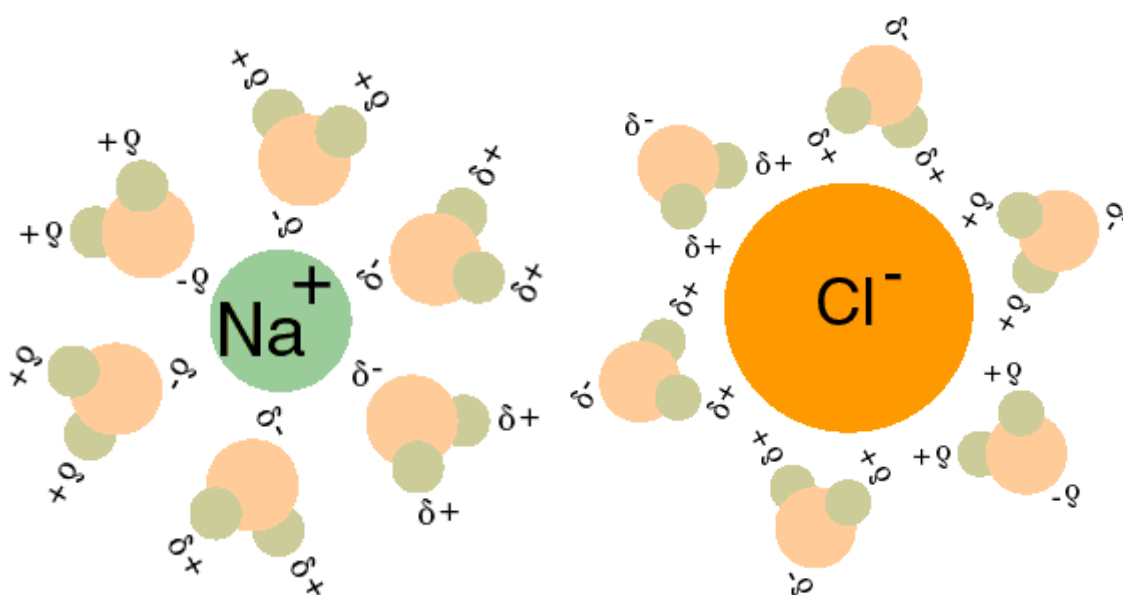
A szolvatáció folyamatának illusztrációja:

ÁBRA



A létrejövő szerkezetek, szolvatált részecskék:

ÁBRA



A solvatációs energia és az oldószer mikroszkópikus és makroszkópikus tulajdonságainak összefüggése:

1. Minél nagyobb az oldószer molekulák permanens dipólusmomentuma és polarizálhatósága, annál nagyobb a solvatációhő. – molekuláris szint
2. Mivel a permittivitás a dipólusmomentum és polarizálhatóság növelésével nő, az oldószer ionizálóképessége nő a permittivitással. – makroszkópikus szint – Nernst-Thomson-szabály
 - víz a legnagyobb permittivitású folyadékok egyike
 - kis permittivitású folyadékokban (benzol) a sók nem disszociálnak
 - bonyolultabb esetekben nemcsak ionizáció, hanem kémiai átalakulás (komplekképződés) is történhet

Az elektrolitoldatok aktivitása

Egy B elektrolit kémiai potenciálját, s ezzel együtt aktivitását ugyanúgy adhatjuk meg, mint azt tettük a reális elegyek esetén.

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$$

Kicsit pontosítva:

Az oldószerre:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln f_i x_i \quad \text{és} \quad f_i \rightarrow 1, \text{ ha } x_i \rightarrow 1$$

Az oldott komponensekre, azaz az elektrolitokra:

$$\mu_B(T, p) = \mu_{mB}^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_B \frac{m_B}{m^\circ} \quad \text{és} \quad \gamma_B \rightarrow 1, \text{ ha } m_B \rightarrow 0$$

vagy

$$\mu_B(T, p) = \mu_{cB}^\circ(T, p) + RT \ln y_B \frac{c_B}{c^\circ} \quad \text{és} \quad y_B \rightarrow 1, \text{ ha } c_B \rightarrow 0$$

Az elektrolitok oldatai legtöbbször reális oldatokat képeznek. Oka: az ionok közötti erős Coulomb-kölcsönhatás.

Ha az elektrolit disszociál, akkor individuális ionok is jelen vannak az oldatban. Akkor mit jelent az elektrolit fogalma az aktivitás szempontjából? A B elektrolit kétfajta, egyenlő számú pozitív és negatív töltést képviselő halmazának tekinthető.

Elvben a szolvatált ionok aktivitását is lehet definiálni, azonban ez a mennyiség nem megmérhető!

↓

Minden aktivitás mérésre alkalmas jelenséghez az elektrolit összes ionja hozzájárul.

↓

A pontosan mérhető mennyiség az elektrolit átlagos, közepes aktivitása és a közepes aktivitási tényező.

A közepes aktivitás

Legyen B elektrolitra

$$\nu = \nu_+ + \nu_-.$$

Definiáljuk egy ion közepes kémiai potenciálját a következő módon:

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_B}{\nu}.$$

Ezzel az elektrolit kémiai potenciáljának egy önkényes felosztását adjuk.

Ebből

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_B(T, p)}{\nu} = \frac{\mu_{mB}^{\circ}(T, p)}{\nu} + \frac{RT \ln a_B}{\nu} = \frac{\mu_{mB}^{\circ}(T, p)}{\nu} + RT \ln \sqrt[\nu]{a_B}.$$

A közepes aktivitás definíciója tehát

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_B}.$$

Mivel a B elektrolit kémiai potenciálja az individuális ionok kémiai potenciáljából származik, írhatjuk:

$$\mu_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-.$$

Az ionok kémiai potenciáljával:

$$\mu_B^{\circ}(T, p) + RT \ln a_B = \nu_+ (\mu_+^{\circ}(T, p) + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^{\circ}(T, p) + RT \ln a_-)$$

Átrendezve:

$$\mu_B^{\circ}(T, p) + RT \ln a_B = \nu_+ \mu_+^{\circ}(T, p) + \nu_- \mu_-^{\circ}(T, p) + RT \ln (a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-}.$$

A standard kémiai potenciálra találjuk:

$$\mu_B^{\circ}(T, p) = \nu_+ \mu_+^{\circ}(T, p) + \nu_- \mu_-^{\circ}(T, p),$$

az aktivitásra

$$a_B = (a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-}.$$

Ebből a közepes aktivitás:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{a_B} = \sqrt[v]{(a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-}}.$$

A közepes aktivitási tényező

Használjuk a B elektrolitra az anyagmennyiség koncentrációval definiált aktivitási tényezőt,

$$\mu_B(T, p) = \mu_{c_B}^{\circ}(T, p) + RT \ln y_B \frac{c_B}{c^{\circ}},$$

vagyis

$$a_B = y_B \frac{c_B}{c^{\circ}}.$$

Legyen

$$c_+ = c_B \nu_+$$

$$c_- = c_B \nu_-.$$

Az egyenleteket helyettesítsük be az elektrolit ionjainak individuális aktivitásainak helyére a közepes aktivitást megadó egyenletben:

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= \sqrt[v]{\left(y_+ \frac{c_+}{c^{\circ}}\right)^{v_+} \left(y_- \frac{c_-}{c^{\circ}}\right)^{v_-}} = \sqrt[v]{\left(y_+ \frac{c_B \nu_+}{c^{\circ}}\right)^{v_+} \left(y_- \frac{c_B \nu_-}{c^{\circ}}\right)^{v_-}} \\ &= \sqrt[v]{\left(y_+ \nu_+ \frac{c_B}{c^{\circ}}\right)^{v_+} \left(y_- \nu_- \frac{c_B}{c^{\circ}}\right)^{v_-}} \end{aligned}$$

Átrendezve:

$$a_{\pm} = \sqrt[v]{\nu_+^{v_+} \nu_-^{v_-}} \sqrt[v]{y_+^{v_+} y_-^{v_-}} \cdot \left(\frac{c_B}{c^{\circ}}\right).$$

A második gyökös tagot a B elektrolit közepes aktivitási tényezőjének nevezzük:

$$y_{\pm} = \sqrt[\nu]{y_{+}^{\nu_{+}} y_{-}^{\nu_{-}}}$$

Használva a

$$Q = \sqrt[\nu]{\nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}}}$$

jelölést a közepes aktivitási tényező tehát a következő alakba írható:

$$y_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{Q \cdot \left(\frac{c_B}{c^{\circ}} \right)}$$

Példa: NaNO_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

A kémiai potenciálok:

$$\mu^{\text{NaNO}_3} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{NO}_3^-}$$

$$\mu^{\text{BaCl}_2} = \mu_{\text{Ba}^{2+}} + 2\mu_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 2\mu_{\text{Al}^{3+}} + 3\mu_{\text{SO}_4^{2-}}$$

A közepes aktivitások:

$$a_{\pm}^{\text{NaNO}_3} = \sqrt{a_{\text{NaNO}_3}} = \sqrt{a_{\text{Na}^+} a_{\text{NO}_3^-}}$$

$$a_{\pm}^{\text{BaCl}_2} = \sqrt[3]{a_{\text{BaCl}_2}} = \sqrt[3]{(a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{Cl}^-})^2}$$

$$a_{\pm}^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \sqrt[5]{a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} = \sqrt[5]{(a_{\text{Al}^{3+}})^2 (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3}$$

A közepes aktivitási tényezők:

$$y_{\pm}^{\text{NaNO}_3} = \sqrt{y_{\text{Na}^+} y_{\text{NO}_3^-}}$$

$$y_{\pm}^{\text{BaCl}_2} = \sqrt[3]{(y_{\text{Ba}^{2+}})(y_{\text{Cl}^-})^2}$$

$$y_{\pm}^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \sqrt[5]{(y_{\text{Al}^{3+}})^2 (y_{\text{SO}_4^{2-}})^3}$$

Gyenge elektrolitok esetén a disszociációfokot is figyelembe kell venni:

$$y_{\pm}^* = \alpha y_{\pm}$$

Ionok eloszlása erős elektrolitok híg oldataiban: a Debye-Hückel elmélet

Kiindulási pontok:

1. Ionok közötti kölcsönhatás csak a Coulomb-kölcsönhatásoktól származik.
2. Az oldat és oldószer permittivitása azonos.
3. Az ionok nem polarizálható gömbök, melyeken a töltéseloszlás egyenletes.
4. Az ionok közötti kölcsönhatásokból származó energia kicsi a kinetikus energiához képest.
5. Az erős elektrolitok teljesen disszociált állapotban vannak jelen.

A modell további jellegzetességei:

ÁBRA: Atkins 10.2.



10.2. ábra A rajz a Debye-Hückel-elmélet megalapozását szolgálja: az anionokat kationok, a kationokat anionok veszik körül (a gömb egy helyi csoportosulást érzékeltet). Az ionok véletlenszerű mozgásban vannak, az ábra ez a mozgások eredményének időátlagát szemlélteti meg.

1. Az oldószert kontinuumnak tekintjük.
2. Az ionok körül egy ellentétes töltésű ioneloszlás, ionatmoszféra alakul ki. Az ionatmoszféra a töltéssel együtt mozog.
3. A részecskék kinetikus energiájából származó hőmozgás a rendezetlenség, az egyenletes eloszlás irányába hat.

Matematikai kiindulópontok:

1. Poisson egyenlet: az elektromos potenciál és a (folytonos) töltéssűrűség kapcsolatát írja le:

$$\Delta\varphi = \nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$

2. Egy ionhoz képest a többi ion a Boltzmann-eloszlásnak megfelelően helyezkedik el. A központi iont az E potenciális energiájú részecskék n' anyagmennyiség koncentrációban veszik körül, ha n a központi iontól nagy távolságban lévő anyagmennyiség koncentráció:

$$n' = n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

3. A z_i töltésű i -ik ellenion potenciális energiája egy adott központi iont tekintve egy \mathbf{r} helyen az elektromos potenciál segítségével számítható:

$$E = z_i e \varphi(\mathbf{r})$$

4. A feladat, $\varphi(\mathbf{r})$ meghatározása, egy másodrendű differenciálegyenlet megoldására vezet a megfelelő közelítésekkel és peremfeltételekkel. Ez a Debye-Hückel elmélet egyik központi eredménye:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{z_k e}{4\pi\epsilon} \frac{\exp(\kappa a) \exp(-\kappa r)}{1 + \kappa a} \cdot$$

5. Az egyenlet megoldásában szereplő paraméterek közül z_k a központi ion töltését jelöli, a pedig a sugarát (merek gömb!). Az egyenletben κ jelentése:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\epsilon k T}}.$$

6. Az $1/\kappa$ az ún. karakterisztikus távolság, az ionatmoszféra sugarát jellemzi. Az anyagmennyiség koncentrációval is felírhatjuk κ -t:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 N_A \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon k T}}$$

7. Az egyenletben definiáljuk az ionerősséget, mint

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

8. Így κ jelentése

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{\epsilon k T}} \sqrt{I}.$$

9. A fenti eredmények alapján kiszámítható az a munka, mely ahhoz szükséges, hogy 1 mol iont ideális oldatból reális oldatba átvigyünk. Az ideális viselkedéstől való eltérés a töltéseloszlás elektromos potenciáljától származik. Mivel ez a munka a kémiai potenciálok különbségével lesz azonos, ebből kiszámolható először az egyes ionok individuális aktivitási tényezője, majd ezek kombinálásával az elektrolit közepes aktivitási tényezője.

10. Az elmélet alapján számítható közepes aktivitási tényező természetes alapú logaritmussal kifejezve:

$$\ln y_{\pm} = -\frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon RT} \frac{\kappa}{1 + a\kappa} |z_-|z_+$$

11. A kifejezést az ionerősséggel felírva, tizes alapú logaritmusra áttérve, s a konstansokat két (A és B) konstansba átrendezve kapjuk:

$$\lg y_{\pm} = -\frac{A|z_-|z_+ \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}.$$

12. Megfelelően híg oldatra:

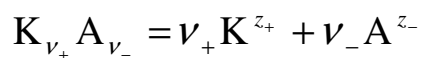
$$\lg y_{\pm} = -A|z_-|z_+ \sqrt{I}$$

13. Ez utóbbi egyenlet alátámasztja a kísérleti alapokon felállított Lewis-Randall szabályt (ionerősség törvénye). Ionerősség törvénye: az elektrolitok közepes aktivitási tényezője az oldószeren (permittivitás) és a hőmérsékleten kívül (ezek az A és B együtthatókban szerepelnek) csak az összes ionok töltésszámától és a koncentrációjától függ (az ionerősségen keresztül).

14. A közepes aktivitási tényezőre levezetett összefüggés híg oldatokra érvényes határtörvény.

Elektrolitok egyensúlyai: disszociációs egyensúlyok

Az elektrolitok ionokra történő szétesésének, disszociációjának általános egyenletét már láttuk:



Az elektrolitikus disszociáció gyakorlati egyensúlyi állandója a fenti elektrolitra:

$$K_c = \frac{[K^+]^{\nu_+} [A^-]^{\nu_-}}{[KA]}$$

Biner elektrolitra:

$$K_c = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

K_c és a disszociációfok kapcsolatát az Ostwald-féle hígítási törvény adja meg.

A termodinamikai és a gyakorlati egyensúlyi állandó közötti összefüggést a következőképp adhatjuk meg (biner elektrolitra):

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{KA}} = \frac{[K^+][A^-] y_+ y_-}{[KA] c^\circ y_{KA}} = K_c \frac{1}{c^\circ} K_y$$

Mivel a disszociálatlan KA aktivitási tényezőjét (különösen híg oldatokban) egységnyinek vehetjük:

$$K_a = \frac{a_+ a_-}{a_{KA}} = \frac{[K^+][A^-]}{[KA] c^\circ} y_{\pm}^2 = K_c \frac{1}{c^\circ} y_{\pm}^2$$

Az egyenletek kissé bonyolultabbakká válnak több lépcsős disszociáció esetén.

Szokás bevezetni a következő mennyiséget:

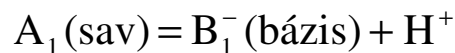
$$pK_a = -\lg K_a$$

Elektrolitok egyensúlyai: sav-bázis egyensúlyok

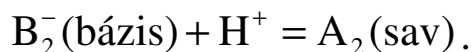
Brönsted protolitikus elmélete:

1. Savak: protont képesek leadni
2. Bázisok: protont képesek felvenni

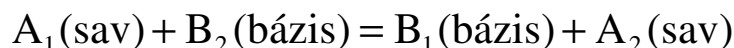
Protolitikus reakció - egyszerű sav-bázis rendszer:



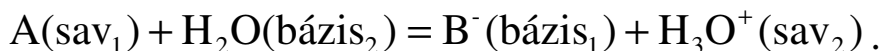
A hidrogénion oldatban nem maradhat önmagában, ezért létezik egy második protolitikus reakció:



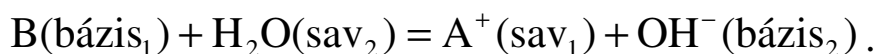
A két reakció összegzése adja a folyamat sztöchiometriai egyenletét (a bázist is töltés nélkül tekintve):



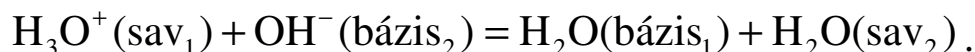
Savak vizes oldataiban:



Bázisok vizes oldataiban:



Erős savak és bázisok semlegesítése a protolitikus elmélet értelmében:

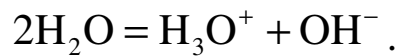


Sav-bázis elmélet Lewis-féle kiterjesztése

1. Savak: azon molekulák, melyek képesek elektrópárt felvenni s így kovalens kötést létrehozni.
2. Bázisok: azon molekulák amelyek képesek elektrópárt átadni, s így kovalens kötést létrehozni.

Elektrolitok egyensúlyai: a vízionszorzat

Bár a vizet nemelektrolitnak szokás tekinteni, valójában a tiszta víz is disszociál a következő autoprotolitikus reakcióban:



A reakció termodinamikai egyensúlyi állandója:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \frac{y_{\text{H}_3\text{O}^+} y_{\text{OH}^-}}{y_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_c K_y .$$

Mivel a tiszta vízben és híg oldatokban, a nemdisszociált víz aktivitása egységnyinek tekinthető, beolvasztható az egyensúlyi állandóba. Továbbá, mivel az elektrolit közepes aktivitási tényezőjét jó közelítéssel egységnyinek vehetjük:

$$K'_a = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2} y_{\pm, \text{H}_2\text{O}}^2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2} = K_v .$$

Az egyenletben a

$$K_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2}$$

kifejezést vízionszorzatnak nevezzük. A gyakorlati disszociációállandókhöz hasonlóan a vízionszorzatot is szokás dimenzióval rendelkező mennyiségként megadni:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] .$$

A vízionszorzat természetesen kifejezhető a standard kémiai potenciálok sztöchiometriai számokkal súlyozott különbségével, valamint a víz konstansnak tekinthető aktivitásával.

Mivel a standard kémiai potenciálok adott hőmérsékleten állandók, ezért a vízionszorzat is állandó!

A vízionszorzat növekszik a hőmérséklettel, ami az autoprotolízis endoterm jellegére utal.

Táblázat: Kiss L.: Bevezetés az elektrokémiába, 71. oldal

A vízionszorzat függése a hőmérséklettől

$t / ^\circ\text{C}$	$K_v \cdot 10^{14}$
0	0,113
18	0,58
25	1,008
50	5,96
100	59,0

Elektrolitok egyensúlyai: a pH fogalma

A pH az oldatok savasságát jellemző fogalom.

Első közelítésben:

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}_3\text{O}^+] / c^\circ)$$

Pontosabban:

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}).$$

A definíció problematikus. Az individuális aktivitások ugyanis kísérleti úton nem meghatározhatók. Ezért a pH definícióját egy mérési utasítás adja meg. Ld. később a hidrogén-elektrod ismertetésénél.

Megjegyzés: a vízionszorzat hőmérsékletfüggésének következtében nem mindig a pH=7 érték felel meg a semleges kémhatásnak.

Hasonló a definíciója a pOH-nak is.

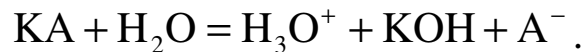
Elektrolitok egyensúlyai: sók hidrolízise

Hidrolízis: olyan kémiai folyamat, melyben a víz reakcióba lép olyan KA-val jelzett sókkal, melyek nem azonos erősségű bázisból és savból keletkeztek:

1. Gyenge sav – erős bázis sója:



2. Gyenge bázis – erős sav sója:



A reakciókra jellemző termodinamikai egyensúlyi állandót a só hidrolízisállandójának nevezzük. Az 1. esetben, figyelembe véve, azt, hogy KA teljesen disszociál, a nemdisszociált víz aktivitása állandó, és HA gyenge sav disszociációállandója K_{HA} :

$$K_{hidr} = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_3O^+}} = \frac{K_v}{K_{HA}}.$$

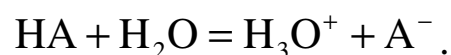
A 2. esetben (gyenge bázis – erős sav sója):

$$K_{hidr} = \frac{K_v}{K_{KOH}}.$$

Elektrolitok egyensúlyai: pufferoldatok

Gyakorlati jelentőségűek azok az oldatok, melyek pH-ja csak csekély mértékben változik, ha az oldathoz nem túl nagy mennyiségű erős savat, vagy bázist adunk. Ilyen pufferoldat egy gyenge sav és e sav valamely erős bázissal képzett sójának vizes oldata.

Ebben az esetben a gyenge sav disszociációjára:



Egyensúlyban (a víz aktivitást az egyensúlyi állandóba olvasztva):

$$K_{HA} = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

Ebből a pH-ra a következő adódik:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} + \lg \frac{y_{\text{A}^-}}{y_{\text{HA}}}.$$

Ha KA is jelen van, akkor gyakorlatilag teljesen disszociál. A só disszociációja során keletkezett anionok visszaszorítják a sav disszociációját, így az anion koncentrációját gyakorlatilag a só koncentrációja határozza meg.

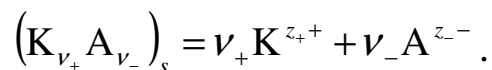
A nemdisszociált sav mennyisége ez alapján közelítőleg egyenlő a sav összkoncentrációjával. Ezért:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} + \lg \frac{c_{\text{KA}}}{c_{\text{HA}}} + \lg \frac{y_{\text{A}^-}}{y_{\text{HA}}}.$$

Híg oldatokban az utolsó tag szerepe elhanyagolható, ezért a só és a sav mennyisége határozza meg a pH-t a pK_a mellett.

Kevéssé oldódó sók oldhatósági egyensúlyai

Az oldódás folyamata:



Ha telített az oldat, akkor egyensúly áll fenn a telített oldat ionjai és a szilárd ionkristály között. A fázisegyensúly általános feltételéből (a termikus és a mechanikai egyensúly mellett):

$$\mu_s = \nu_+ \mu_{\text{K}^{z_+}} + \nu_- \mu_{\text{A}^{z_-}}.$$

Az egyes ionok kémiai potenciáljának felhasználásával:

$$\mu_s = \nu_+ \mu_{\text{K}^{z_+}}^\circ + \nu_- \mu_{\text{A}^{z_-}}^\circ + RT \ln a_{\text{K}^{z_+}}^{\nu_+} a_{\text{A}^{z_-}}^{\nu_-}$$

A logaritmus argumentumában szereplő mennyiség adott nyomáson és hőmérsékleten állandó érték. Neve termodinamikai oldhatósági szorzat.

$$\mu_s = \nu_+ \mu_{\text{K}^{z_+}}^\circ + \nu_- \mu_{\text{A}^{z_-}}^\circ + RT \ln K_a.$$

A termodinamikai oldhatósági szorzat kapcsolatban áll a fenti egyensúlyra vezető reakció termodinamikai egyensúlyi állandójával. Mivel a szilárd, nemdisszociált anyag aktivitása egységnyinek vehető, a termodinamikai oldhatósági szorzat megegyezik a termodinamikai egyensúlyi állandóval.

$$K_a = a_{K^{z_+}}^{v_+} a_{A^{z_-}}^{v_-} = \frac{(c_{K^{z_+}}^{v_+} c_{A^{z_-}}^{v_-})}{(c^\circ)^2} (y_{K^{z_+}}^{v_+} y_{A^{z_-}}^{v_-}).$$

A koncentrációk

$$L = c_{K^{z_+}}^{v_+} c_{A^{z_-}}^{v_-}$$

szorzatát oldhatósági szorzatnak nevezzük. Így a termodinamikai oldhatósági szorzat és az oldhatósági szorzat kapcsolata:

$$K_a = \frac{L}{(c^\circ)^2} (y_{\pm}^v).$$

Idegen elektrolit hozzáadásának az elektrolit oldhatóságára gyakorolt hatása vizsgálatához induljunk ki a következő egyenletből:

$$K_a = \frac{c_{K^{z_+}}^{v_+} c_{A^{z_-}}^{v_-}}{(c^\circ)^2} (y_{\pm}^v).$$

Az egyenletet logaritmikus formába alakítva, majd átrendezve:

$$\lg c_{K^{z_+}} = -\frac{v_-}{v_+} \lg c_{A^{z_-}} + \frac{1}{v_+} \lg K_a - \frac{v_-}{v_+} \lg y_{\pm}.$$

Vegyük észre, hogy a logaritmus argumentumában dimenziómentes koncentrációkat használunk.

Ha közös iont tartalmazó elektrolitot adunk az oldathoz (legyen a közös ion az anion), akkor az elektrolit oldódásából származó kationok mennyisége visszaszorul, az oldhatóság csökken.

Legyen az oldhatóság

$$c_t = c_{K^{z_+}} / \nu_+$$

A logaritmált egyenlet ekkor így alakul:

$$\lg c_t = -\frac{\nu_-}{\nu_+} \lg c_{A^{z_-}} + \frac{1}{\nu_+} \lg K_a - \frac{\nu}{\nu_+} \lg y_{\pm} - \lg \nu_+$$

Tehát az anion koncentrációjának növelése csökkenti az oldhatóságot (közös iont tartalmazó elektrolit hozzáadására).

Közös iont nem tartalmazó elektrolit hozzáadására az oldhatóság először növekszik, amíg a közepes aktivitási tényező csökken. (A Debye-Hückel elmélet eddig a pontig írja le megfelelően a jelenséget.) A hozzáadott elektrolit mennyiségének növelésére az aktivitási tényező újra nő, s ekkor az oldhatóság csökkenni kezd. Ez a kisózás jelensége.