

TRANSPORTFOLYAMATOK HOMOGEN ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREKBE

Transzport folyamatok legfontosabb összefüggései (ismétlés)

Az entrópiatermelés sebessége folytonos rendszerekben:

$$\frac{ds}{dt} = \sum_k \nabla F_k \mathbf{J}_k,$$

ahol

\mathbf{J}_k : a transzportálódó k -ik extenzív mennyiség fluxusa

∇F_k : a \mathbf{J}_k fluxust elindító általánosított erő, az extenzív mennyiségnek megfelelő intenzív mennyiség gradiense.

A fluxusok és az erők összefüggéseit az Onsager egyenletek adják (lineáris határesetben, egy dimenzióban):

$$J_k = \sum_j L_{jk} \nabla F_j = \sum_j L_{jk} X_j$$
$$L_{jk} = L_{kj}.$$

Tekintsük először a fenomenologikus egyenletek közül az elektrokémiában kiemelkedő fontosságú két egyenletet az Ohm-törvényt és a Fick-törvényt.

Ha két térbeli ponton az elektromos potenciál nem egyezik meg, akkor a két pont között elektromos töltések transzportja, elektromos áram keletkezik. A jelenséget az Ohm-törvény írja le:

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla \varphi.$$

Az Ohm-törvény egy dimenzióban:

$$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{d\varphi}{dx}.$$

A diffúziót Fick I. törvényével írjuk le. Egy dimenzióban:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_x = -DA\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t.$$

Általános alakja:

$$\mathbf{J}_n^k = -D\nabla c_n^k,$$

azaz a k -ik komponens anyagmennyiség fluxusa (fluxus sűrűsége) egyenesen arányos a k -ik komponens a koncentrációjának gradiensevel.

Ha a két jelenség egyszerre jelenik meg, azaz, ha a k -ik komponensre egyszerre hat a koncentráció (kémiai potenciál) gradiense és az elektromos potenciál gradiense, akkor a k -ik komponens anyagmennyiség fluxusa (Onsager-féle formában):

$$\mathbf{J}_n^k = \tilde{L}_{nn} X_n + \tilde{L}_{nq} X_q,$$

vagy pontosabban (állandó T -n)

$$\mathbf{J}_n^k = -L_{nn} \nabla \mu - L_{nq} \nabla \varphi.$$

A töltés áramának fluxusa hasonlóan kapható:

$$\mathbf{J}_q = \tilde{L}_{qn} X_n + \tilde{L}_{qq} X_q$$

vagy pontosabban (állandó T -n)

$$\mathbf{J}_q = -L_{qn} \nabla \mu - L_{qq} \nabla \varphi.$$

A reciprocitási reláció szerint pedig:

$$L_{nq} = L_{qn}.$$

A továbbiakban egy dimenzióban dolgozunk.

Oldott elektrolitok transzportegyenletei

Elektrolitok diffúziójának két fontos tulajdonsága nem-elektrolitok diffúziójával összevetve:

1. A különböző mozgékonyaságú ionok által létrehozott potenciálgradiens jelentős mértékben megváltoztatja az ionok diffúziójának sebességét.
2. Az ellentétes töltésű ionok makroszkopikusan nem válhatnak szét.

Elektrolitok diffúziójának és az elektromos áram elektrolitok általi vezetése összehasonlítása:

1. Mindkét jelenségben ionok mozognak.
2. A diffúzió során a kationok és az anionok egy irányban mozognak, az elektromos áram esetén nem.
3. Végtelen hígítású oldat esetén az elektromosságot vezető részecskék (kationok és anionok) sebessége egymástól független, míg diffúzió esetén együtt mozognak!
4. Az ionasszociáció csak csekély mértékben csökkenti a diffúziót, ellenben erősen csökkenti az elektromos áram vezetését.

Egyesítsük a két Onsager-féle transzportegyenletet! Most csak az anyagáram fluxusára koncentrálunk, ezért az n alsó indexet általában elhagyjuk. További feltevés, hogy olyan híg oldatban dolgozunk, hogy az ionok egymás közötti kölcsönhatása elhanyagolható.

- I. A fluxus és a sebesség kapcsolata: Megmutatható hogy az i -ik komponens (ion) fluxusa a következő kapcsolatban áll az illető komponens sebességével és koncentrációjával:

$$J^i = c_i v_i$$

- II. A kulcs lépés: egyetlen Onsager egyenlet szükséges a töltött részecskék anyagáramának sebessége leírására. Legyen ez az i -ik ionra:

$$J^i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = L_{mn}^i \nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right)$$

III. A kémiai potenciál helyett az elektrokémiai potenciált helyettesítettük az Onsager egyenletbe, hiszen az általánosított erőt továbbra is a következő egyenlet írja le:

$$X_n = \nabla F_n^i = \nabla \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_j} = \nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right)$$

IV. Több résztvevő ion esetén (ha nem lenne elhanyagolható a kölcsönhatásuk) az Onsager összefüggés alakja a következő lenne:

$$J^i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = \sum_k L_{nm}^{ik} \nabla \left(-\frac{\mu_k}{T} \right).$$

V. Egyetlen ionra tehát (kicsit egyszerűsítve a jelölést és feltételezve, hogy T állandó):

$$J^i = -L_{nm}^i \nabla (\mu_i + z_i F \varphi)$$

VI. Az i -ik ion anyagárama a kémiai potenciál gradiense és az elektromos potenciál gradiense által jön létre. Ez utóbbi azonban a kémiai töltés áramának hajtóereje, tehát keresztteffektusról van szó!

$$J^i = -L_{nm}^i \nabla \mu_i - L_{nm}^i z_i F \nabla \varphi = -L_{nm}^i \nabla \mu_i - L_{nq}^i \nabla \varphi$$

VII. Tehát a vezetési együtthatókra kapjuk:

$$z_i F L_{nm}^i = L_{nq}^i$$

VIII. Hasonlóképp lehetne felírni az elektromos töltés transzportjára vonatkozó egyenletet, csak akkor dn_i -t kell dq_i függvényében kifejezni az entrópia fundamentális egyenletében.

IX. Az eredmény szerint:

$$L_{qq}^i = z_i F L_{qn}^i.$$

X. Az Onsager reciprocitás miatt pedig:

$$L_{nq}^i = L_{qn}^i.$$

XI. A töltés fluxusa tehát egyértelműen megszabja az anyag fluxusát és megfordítva. Ez nyilvánul meg a vezetési együtthatók kapcsolataiban.

XII. Néhány eset diszkussziója:

- a. Csak kémiai potenciál gradiens van jelen, elektromos potenciál gradiens nincs a rendszerben. Ekkor a kationok, s az anionok egy irányban mozognak a nagyobb kémiai potenciálú hely felől a kisebb felé, így csökkentve a kémiai potenciál gradiensét. Ez a diffúzió. Elektromos áram nem jön létre.
- b. Csak elektromos potenciál gradiens van jelen, kémia potenciál gradiens nincs a rendszerben. Ekkor a kationok, s az anionok ellentétes irányban mozognak, a kationok a nagyobb kémiai potenciálú hely felől a kisebb felé, az anionok fordítva, így csökkentve az elektromos potenciál gradiensét. Ez az elektromos áram. Diffúzió nem jön létre.
- c. Ha kémia potenciál gradiens és elektromos potenciál gradiens is jelen van a rendszerben, akkor az anyagtranszporthoz mind a diffúzió, mind az elektromos áram hozzájárul.
- d. Ugyanúgy mint a c) pontban, ha kémia potenciál gradiens és elektromos potenciál gradiens is jelen van a rendszerben, akkor a töltéstranszporthoz mind a diffúzió, mind az elektromos áram hozzájárul.

Oldott elektrolitok transzportja: az elektromos mozgékonyág

Vizsgáljuk meg a teljes transzport egyenletnek azt az egyszerű esetét, ha nincs a rendszerben kémiai potenciál gradiens.

I. Ekkor az i -ik ion transzportegyenlete egyszerűsödik:

$$J^i = -L_{nm}^i \nabla(\mu_i + z_i F \varphi)$$
$$J^i = -L^i z_i F \nabla \varphi$$

II. Használjuk az előző fejezet I. pont egyenletét a komponens sebességére:

$$c_i v_i = -L^i z_i F \nabla \varphi .$$

III. Definiáljuk az i -ik komponens elektromos mozgékonyágát (u_i) (mértékegysége: $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) a következőképpen:

$$u_i = \left| \frac{v_i}{\text{grad} \varphi} \right| = - \frac{F}{c_i} L^i |z_i| .$$

Táblázat: Atkins 24.5.

24.5. táblázat Ionmozgékonyágok vizes oldatban 298 K-en, $u / (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$

Kationok		Anionok	
Ag ⁺	6,42	Br ⁻	8,09
Ca ²⁺	6,17	CH ³ CO ₂ ⁻	4,24
Cu ²⁺	5,56	Cl ⁻	7,91
H ⁺	36,23	CO ₃ ²⁻	7,46
K ⁺	7,62	F ⁻	5,70
Li ⁺	4,01	[Fe(CN) ₆] ³⁻	10,5
Na ⁺	5,19	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	11,4
NH ₄ ⁺	7,63	I ⁻	7,96
[N(CH ₃) ₄] ⁺	4,65	NO ₃ ⁻	7,40
Rb ⁺	7,92	OH ⁻	20,64
Zn ²⁺	5,47	SO ₄ ²⁻	8,29

Adatok: lényegében a 24.4. táblázat adatai, $u = \lambda / zF$

IV. A vezetési együttható az elektromos mozgékonyággal kifejezve:

$$L^i = \frac{u_i c_i}{|z_i| F} .$$

Oldott elektrolitok transzportja: az elektrolitok diffúziója

Ebben a részben a Fick I. törvény és az i -ik elektrolit anyagtranszportja kapcsolatát derítjük fel, ha nincs elektromos potenciál gradiens a rendszerben.

Az alapegyenletet a fenomenologikus transzportfolyamatok vizsgálatánál vezettük le nem-elektrolitokra:

$$D_i = L^i \frac{RT}{c_i} .$$

Egy B elektrolitra:

$$D_B = L^B \frac{RT}{c_B}$$

Elektrolitok esetén a diffúziós együttható kifejezése a cél az elektromos mozgékonyságok függvényében. Ehhez B fluxusát kell kifejezni a Fick-egyenletnek megfelelő formában.

$$J_B = -D_B \text{grad} c_B .$$

Az Onsager-féle felírás (állandó T -n):

$$J_B = -L^B \text{grad} \mu_B = -L^B \text{grad} \nu \mu_{\pm} .$$

Első feladat a vezetési tényező kifejezése az elektrolit ionjai mozgékonysága függvényében. Ezt a

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

(vagy igazán pontosan a

$$\mu_B = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_-)$$

definícióegyenlet gradiensének kifejezésével tehetjük meg, használva a kationra és az anionra vonatkozó Onsager-egyenleteket:

$$J^+ = \frac{u_+ c_+}{z_+ F} \text{grad} \tilde{\mu}_+$$

$$J^- = \frac{u_- c_-}{|z_-| F} \text{grad} \tilde{\mu}_- .$$

A közepes kémiai potenciál gradiense tehát a

$$v \text{grad} \mu_{\pm} = v_{+} \text{grad} \tilde{\mu}_{+} + v_{-} \text{grad} \tilde{\mu}_{-}$$

egyenleten keresztül így alakul:

$$v \text{grad} \mu_{\pm} = -v_{+} J^{+} \frac{z_{+} F}{u_{+} c_{+}} - v_{-} J^{-} \frac{|z_{-}| F}{u_{-} c_{-}}.$$

Ez az egyenlet egyszerűen átalakítható J_B -re:

$$\begin{aligned} v \text{grad} \mu_{\pm} &= -v_{+} v_{+} J_B \frac{z_{+} F}{u_{+} v_{+} c_B} - v_{-} v_{-} J_B \frac{|z_{-}| F}{u_{-} v_{-} c_B} \\ &= -v_{+} J_B \frac{z_{+} F}{u_{+} c_B} - v_{-} J_B \frac{|z_{-}| F}{u_{-} c_B} \\ &= -J_B \left(\frac{v_{+} z_{+} F}{u_{+} c_B} + \frac{v_{-} |z_{-}| F}{u_{-} c_B} \right) \\ &= -J_B \frac{v_{+} z_{+} F}{c_B} \left(\frac{u_{+} + u_{-}}{u_{+} u_{-}} \right) \end{aligned}$$

Tehát:

$$J_B = - \frac{u_{+} u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \frac{v_{+} c_B}{v_{+} z_{+} F} \text{grad} \mu_{\pm} = - \frac{u_{+} u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \frac{c_B}{v_{+} z_{+} F} \text{grad} \mu_B$$

A fenomenologikus transzportfolyamatok vizsgálatánál levezettük a koncentráció és a kémiai potenciál gradienseinek kapcsolatát. Természetesen ez az összefüggés csak híg oldatokra igaz:

$$\text{grad} \mu_B = \frac{RT}{c_B} \text{grad} c_B.$$

Az utolsó két egyenlet összehasonlításával:

$$J_B = -\frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-} \frac{c_B}{\nu_+ z_+ F} \frac{RT}{c_B} \text{grad} c_B = -\frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{\nu_+ z_+ F} \text{grad} c_B.$$

Egy újabb apró átalakítással kapjuk az ún. Nernst-egyenletet, mely a végtelen híg oldatban B elektrolit diffúziós együtthatóját adja meg:

$$D_B^\circ = -\frac{u_+^\circ u_-^\circ}{u_+^\circ + u_-^\circ} \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \frac{RT}{\nu F}$$

Egyetlen ionra vonatkozólag természetesen a

$$J_i = -L^i \text{grad} \mu_\pm$$

egyenletből a

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

diffúziós együttható adódik, ahol u_i° az elektromos mozgékonyság végtelen hígításra extrapolált értéke.

Az elektrolitok diffúziója: a diffúziós potenciál

A diffúzió során az eltérő mozgékonyaságú pozitív és negatív töltésű ionok mikroszkopikus szinten szétválnak.



A nagyobb mozgékonyaságú ionok előresietnek, a kisebb mozgékonyaságúak visszamaradnak. (ld. Nernst-egyenlet!)



Egy elektromos kettős réteg jön létre, s a vándorlás irányával megegyező elektromos potenciálgradiens jön létre.



A potenciálgradiens lassítja az elől haladó, nagyobb mozgékonyaságú ionok mozgását, míg gyorsítja a kisebb mozgékonyaságúak haladását.



Példa: NaCl oldat tiszta víz alá rétegzése.

A probléma analízise:

Mivel $v_+ = v_-$ és $J_+ = v_+ c_+$, valamint $J_- = v_- c_-$.

$$\frac{J_+}{c_+} = \frac{J_-}{c_-}.$$

Az Onsager egyenletek segítségével:

$$\frac{u_+ c_+}{c_+ z_+ F} \text{grad} \tilde{\mu}_+ = \frac{u_- c_-}{c_- |z_-| F} \text{grad} \tilde{\mu}_-,$$

azaz

$$\frac{u_+}{z_+ F} \text{grad}(\mu_+ + z_+ F \varphi) = \frac{u_-}{|z_-| F} \text{grad}(\mu_- + z_- F \varphi).$$

Fejezzük ki az elektromos potenciál gradiensét az egyenletből! Ez a potenciálgradiens biztosítja, a részecskék haladásának egyenlő sebességét akkor, ha van kémiai potenciálgradiens. Ezt az elektromos potenciált nevezzük diffúziós potenciálnak.

$$\text{grad}\varphi = \frac{\frac{u_-}{z_- F} \text{grad}\mu_- - \frac{u_+}{z_+ F} \text{grad}\mu_+}{u_- + u_+}$$

Egy dimenzióban az anionokra (végtelenül híg oldatokban) például:

$$\text{grad}\mu_- = RT \frac{d \ln c_-}{dx},$$

ezért

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{F} \frac{\frac{u_-}{z_-} \frac{d \ln c_-}{dx} - \frac{u_+}{z_+} \frac{d \ln c_+}{dx}}{u_- + u_+}.$$

Biner elektrolit esetén

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{zF} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \frac{d \ln c_B}{dx}.$$

Az egyenletet integrálva a két hely között, ahol a koncentrációk eltérnek kapjuk:

$$\Delta\varphi_{diff} = \frac{RT}{zF} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Galvánelemekben nagyon fontos a jelenség fellépte!

A diffúziós potenciál ekkor két olyan fázis érintkezésénél lép fel, mely több elektrolitot is tartalmazhat különböző koncentrációban. Természetesen ilyen esetben a diffúziós potenciál számítása sokkal bonyolultabbá válik (ld. Kiss L. jegyzet)

Oldott elektrolitok transzportja: az áram elektrolitikus vezetése

Következő lépés az Ohm-törvény (Onsager forma) és az i -k komponens anyagtranszportja kapcsolatának vizsgálata akkor, ha nincs kémiai potenciál gradiens.

I. Az i -ik ion fluxusa:

$$J^i = -L^i z_i F \nabla \varphi$$

II. A vezetési együttható:

$$L^i = \frac{u_i c_i}{|z_i| F}$$

III. A fluxus átalakítva:

$$J^i = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \varphi$$

IV. Az anyagfluxus által létrehozott áramsűrűség:

$$j = F \sum_i z_i J^i = -F \sum_i |z_i| u_i c_i \text{grad} \varphi$$

V. Az Ohm-törvény:

$$j = -\kappa \text{grad} \varphi$$

VI. Az előző két egyenlet összehasonlításával a fajlagos ellenállás az elektromos mozgékonysággal kifejezve:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i c_i$$

VII. Ha csak egy nem biner B elektrolit van az oldatban, az ionok (jelölésük + és -) koncentrációja:

$$c_+ = c_B \nu_+$$

$$c_- = c_B \nu_-$$

VIII. A fajlagos vezetés ebben az esetben:

$$\kappa = \nu_- |z_-| F c_B (u_+ + u_-) = z F c_B (u_+ + u_-)$$

A moláris fajlagos vezetés definíciója:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_B} = zF(u_+ + u_-).$$

Ebből egyetlen ionfajta moláris fajlagos vezetése:

$$\lambda_i = |z_i|Fu_i$$

Vagy:

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-.$$

Mind az elektrolitok, mind az ionok moláris fajlagos vezetése estében meg kell adni a disszociáció egyenletében az elektrolit egységét!

Példa: MgCl_2 .

Nem-teljes disszociáció esetén az összefüggések magukban foglalják a disszociációfokot is. Például:

$$\Lambda = \alpha(\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-).$$

Végtelen hígításban a disszociációfok határértéke egy. Ennek megfelelően az elektrolitok moláris fajlagos vezetésének határértéke nulla koncentrációra extrapolálva:

$$\Lambda^\circ = \nu_+^\circ \lambda_+^\circ + \nu_-^\circ \lambda_-^\circ.$$

Ez az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye. A végtelen hígításra vonatkozó adatok jelentőségét az adja, hogy értékük független az összes többi jelenlévő ion minőségétől.

A Kohlrausch-féle törvény lehetőséget ad az egyes ionok moláris fajlagos vezetésének meghatározására vezetőképességi mérések alapján. Példa: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ moláris fajlagos vezetésének meghatározása egyéb elektrolitokra vonatkozó eredmények alapján:

$$\Lambda^\circ(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 2\Lambda^\circ(\text{KNO}_3) + \Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) - 2\Lambda^\circ(\text{KCl})$$

Természetesen létezik más kísérleti módszer is az elektrolitok moláris fajlagos vezetésének meghatározására (ld. később az átviteli szám mérésénél).

Érdekes összefüggést találhatunk a végtelen hígításra vonatkozó diffúziós együtthatók és a moláris fajlagos vezetések nulla koncentrációra extrapolált határértéke között. Ugyanis egyetlen ionra vonatkozólag ismerjük

$$D_i^0 = \frac{u_i^0 RT}{|z_i| F},$$

valamint

$$\lambda_i^0 = |z_i| F u_i^0.$$

Ezért

$$\lambda_i^0 = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i^0.$$

A D_i^0 diffúziós együttható jó közelítéssel egyezik az úgynevezett nyomdiffúziós együtthatóval.

Az áram elektrolitikus vezetése: az átviteli szám (az ionok moláris fajlagos vezetésének kísérleti meghatározása)

Egy ion átviteli száma (t_i) azt fejezi ki, hogy az adott ion milyen arányban vesz részt az elektromos töltés transzportjában. Fontos mennyiség, ugyanis mérésével meghatározható az ionok elektromos mozgékonyága, valamint az ionok moláris fajlagos vezetése is.

Definíciója az áramerősséggel és az elektromos áram fluxusával:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{j_i}{j}.$$

Az elektromos potenciál gradiense által létrehozott töltéstranszportra láttuk:

$$j_i = -F|z_i|u_i c_i \text{grad} \varphi.$$

Ezért az átviteli szám:

$$t_i = \frac{|z_i|u_i c_i}{\sum_j |z_j|u_j c_j}.$$

Egyetlen biner elektrolitra:

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

Hasonlóképp kifejezhető az átviteli szám a moláris fajlagos vezetésekkel is:

$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_j \lambda_j c_j}.$$

Ha egyetlen, két fajta ionra disszociáló elektrolit van jelen az oldatban, az átviteli szám kifejezhető a sztöchiometriai számok segítségével is:

$$t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\nu_- \lambda_- + \nu_+ \lambda_+} = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\Lambda}$$
$$t_- = \frac{\nu_- \lambda_-}{\nu_- \lambda_- + \nu_+ \lambda_+} = \frac{\nu_- \lambda_-}{\Lambda}$$

Biner elektrolitra:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_- + \lambda_+} = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$$
$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_- + \lambda_+} = \frac{\lambda_-}{\Lambda}$$

Mind az átviteli szám, mind az elektrolit moláris fajlagos vezetése meghatározható kísérletileg, így meghatározható az ionok elektromos mozgékonyága, valamint a moláris fajlagos vezetése is.

Megjegyzések:

- a végtelen híg oldatra extrapolált érték meghatározása az elvi szempontból legfontosabb feladat!
- Az átviteli szám nem az ionokra, hanem az elektrolitra jellemző adat, függ az elektrolit összes ionjának átviteli számától!

Az átviteli szám mérésének a fizikai-kémia laborgyakorlaton is használt módszerei (részletekért ld. RM jegyzet):

- mozgó határfelületek módszere
- Hittorf-módszer

Néhány vízben oldott elektrolit kationjának átviteli száma:

Táblázat: Kiss L. 113. oldal

2.2 táblázat

Néhány vízben oldott elektrolit kationjának átviteli száma

Elektrolit	Átviteli szám 25 °C-on	
	$t^{0,1}$	t^0
HCl	0,8209	0,8314
CH ₃ COONa	0,5507	0,5594
CH ₃ COOK	0,6427	0,6609
KNO ₃	0,5072	0,5103
NH ₄ Cl	0,4909	0,4907
KCl	0,4906	0,4898
KI	0,4892	0,4883
KBr	0,4849	0,4833
NaCl	0,3963	0,3854
LiCl	0,3364	0,3168
CaCl ₂	0,4380	0,4060
1/2 Na ₂ SO ₄	0,386	0,3828
1/2 K ₂ SO ₄	0,479	0,4890

Az áram elektrolitikus vezetése: az ionok moláris fajlagos vezetéseinek számítása

Kiindulási pontunk a Stokes-törvény: megadja egy makroszkopikus, v sebességgel haladó, r sugarú gömb, η viszkozitású folyadékban történő mozgására a súrlódási erőt (tengelyirányú komponens):

$$F_s = -6\pi\eta r v$$

Ha a makroszkopikus test sebessége állandó, akkor testre ható gyorsító erő megegyezik a súrlódási erővel. Tételezzük fel, hogy a Stokes-törvény mikroszkopikus testekre is fennáll, és kezeljük az elektrolitból származó ionjainkat gömbökként. Elektromos térben a q töltésű részecskéket (z_i töltésszámú ionokat) gyorsító erő az elektromos térerősségből számítható. Egy dimenzióban:

$$F_{el} = qE = z_i e E = -z_i e \text{grad} \varphi .$$

Így tehát a részecske egyenletes sebessége:

$$v_i = -\frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} \text{grad} \varphi .$$

Mivel korábbi definíció alapján (mely nem függött az iránytól):

$$v_i = \pm u_i \text{grad} \varphi .$$

A két egyenlet összehasonlításával adódik az elektromos mozgékonyság Stokes-törvényen alapuló elméleti értéke (gyakorlatilag végtelenül híg oldatokban):

$$u_i^\circ = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r_i} .$$

Korábbi definíció alapján megadható a moláris fajlagos vezetés is:

$$\lambda_i^\circ = \frac{z_i^2 e F}{6\pi\eta r_i} .$$

Diszkusszió:

- az elektromos mozgékonyosság egyenesen arányos az ion töltésszámával
- az elektromos mozgékonyosság fordítottan arányos az ion hidrodinamikai sugarával
- a hidrodinamikai sugár csökken az ion sugarának növekedésével
- a moláris fajlagos vezetés egyenesen arányos a mozgékonyossággal, s az arányossági tényező a töltésszám
- a moláris fajlagos vezetés négyzetesen arányos a töltésszámmal

Ezek a tendenciák jól nyomon követhetők a következő táblázatban is.

Táblázat: Kiss L. 116. oldal

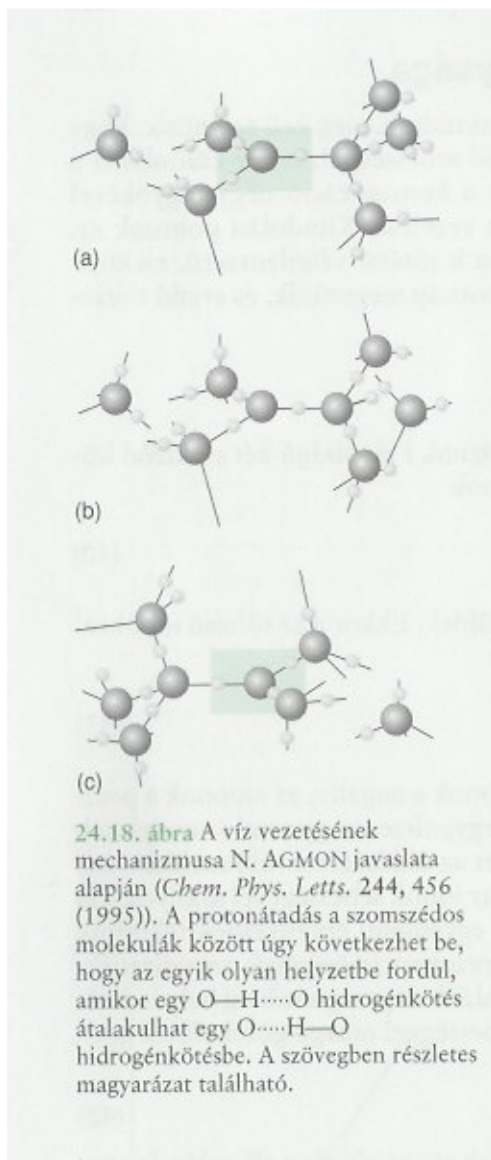
2.3. táblázat

Néhány ion moláris fajlagos vezetése vizes oldatban 18 °C-on és 25 °C-on

Ion	$\lambda_r / (\text{S dm}^2 \text{mol}^{-1})$			
	25 °C-on		18 °C-on	
	$c \rightarrow 0$	$c \rightarrow 0$	$c = 0,01$ mol/dm ³	$c = 0,1$ mol/dm ³
H ⁺	3,4982	3,15	3,07	2,94
Li ⁺	0,3869	0,334	0,308	0,257
Na ⁺	0,5011	0,435	0,405	0,364
K ⁺	0,7352	0,646	0,607	0,551
Cs ⁺	0,790	0,680	0,637	0,580
Ag ⁺	0,6192	0,543	0,502	0,440
1/2Ca ²⁺	0,5950	0,510	0,420	0,320
1/2Mg ²⁺	0,5306	0,460	0,360	0,260
1/2Fe ²⁺	–	0,450	–	–
1/3Fe ³⁺	–	0,610	–	–
OH ⁻	1,98	1,74	1,670	1,570
F ⁻	0,540	0,466	0,432	0,380
Cl ⁻	0,7634	0,655	0,615	0,558
Br ⁻	0,784	0,670	0,637	0,591
I ⁻	0,768	0,665	0,627	0,588
NO ₃ ⁻	0,7144	0,617	0,576	0,508
CH ₃ COO ⁻	0,409	0,350	0,306	0,262
1/2 SO ₄ ²⁻	0,798	0,683	–	–

Megemlítésre méltó a hidroxónium ionok és a hidroxid ionok kimagaslóan magas moláris fajlagos vezetése. A jelenség szokásos magyarázata a Grotthus-féle protorop vezetési mechanizmus szerint történik.

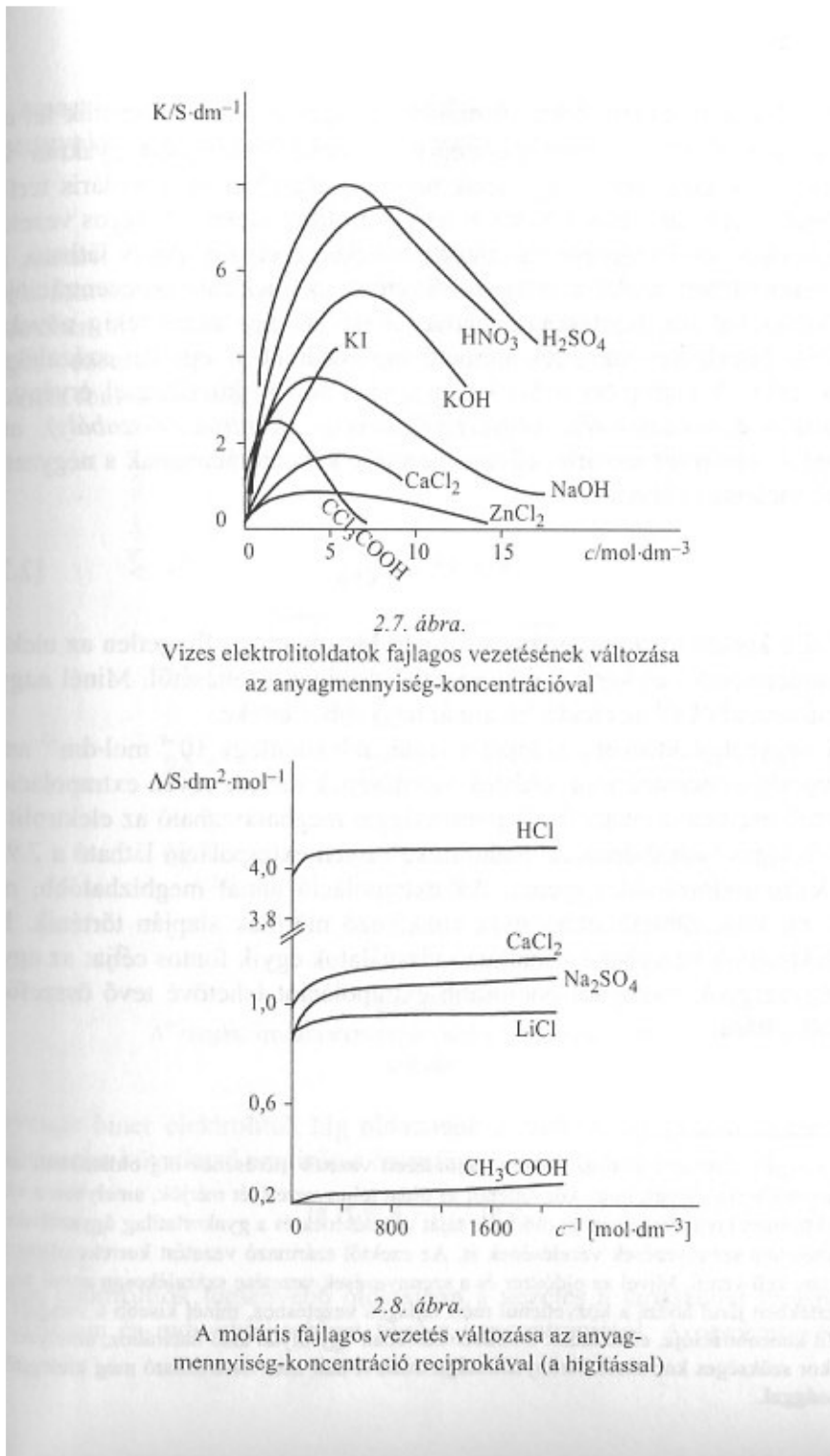
ÁBRA: Atkins 24.18.



Az áram elektrolitikus vezetése: a vezetés függése a koncentrációtól (tapasztalati összefüggések)

Az elektromos vezetés függése a koncentrációtól

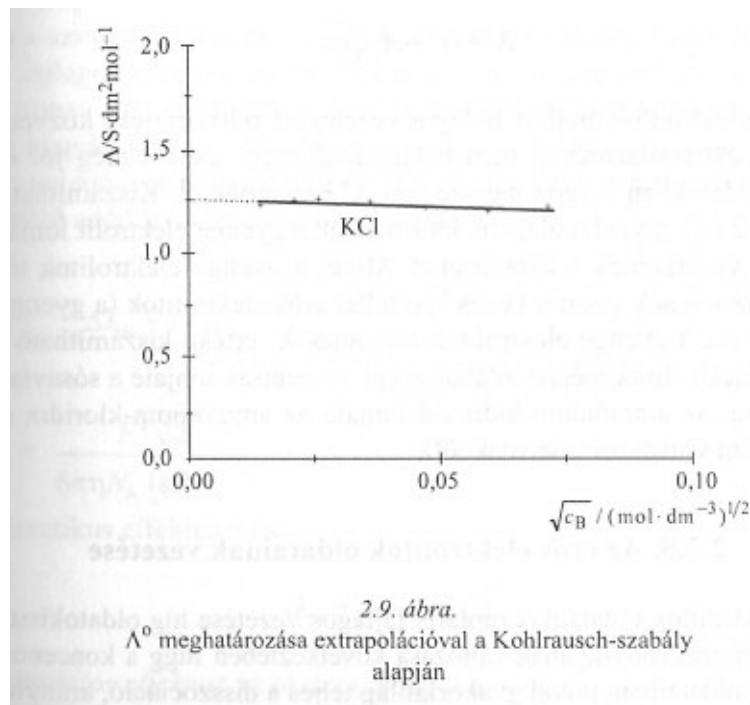
ÁBRA: Kiss L. 2.7. és 2.8. ábra



- a fajlagos vezeték az elektromos mozgékonyág és a disszociációfok változásán keresztül függ a koncentrációtól
- a moláris fajlagos vezeték a koncentráció növelésével csökken
- Oka:
 - gyenge elektrolitok esetén: a disszociáció visszaszorulása
 - erős elektrolitok esetén: az ionatmoszférák taszításából származó visszatartó erő
- erős elektrolitok híg oldataiban érvényes a Kohlrausch-szabály:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c_B}$$
- a végtelen híg oldatra vonatkozó moláris fajlagos vezeték meghatározható a Kohlrausch-szabályból.

ÁBRA: Kiss L. 2.9. ábra

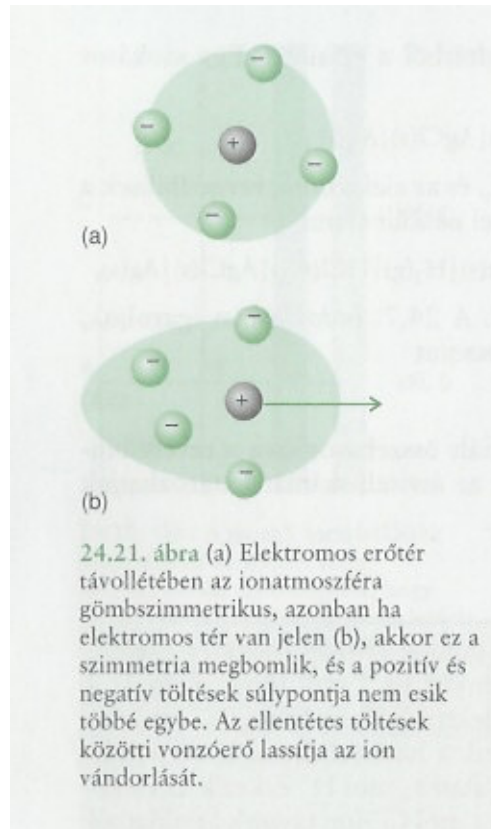


Az áram elektrolitikus vezetése: az erős elektrolitok vezetésére ható tényezők

Relaxációs effektus:

Az ionatmoszféra deformálódik az ion előrehaladásával, így mozgása közben előtte kisebb, mögötte nagyobb az ellentétes ionok mennyisége, ami akadályozza az előrehaladást.

ÁBRA: Atkins 24.21.



Elektroforetikus hatás:

Az ionok nem mozdulatlan közegben mozognak, hanem az ellenkező irányban mozgó töltések áramában. A hidratburkok kölcsönhatnak, gátolják a vezetést.

Az első Wien-effektus:

Nagy térerősség alkalmazásánál az ionatmoszféra nem tud kialakulni az ionok nagy sebessége miatt. A vezetés nő az elektromos térerősség növelésével, s már véges hígítású oldatban is elérheti a végtelen hígításnak megfelelő határértéket!

A második Wien-effektus:

Gyenge elektrolitok esetén a vezetés növekedése nagyobb, mint a hasonló töltésszámú erős elektrolitoké. Oka, hogy a felgyorsuló ionok nemdisszociált molekulákkal ütközve disszociációt eredményeznek, s így ugrásszerűen nő a vezetés.

A frekvenciaeffektus:

Nagy frekvenciájú váltóáram hatására az elektrolitoldatok moláris fajlagos vezetése nő. Oka, hogy az ionatmoszféra torzulása nem lép fel, nincs relaxációs effektus. Az elektroforetikus effektus azonban továbbra is megmarad.

A hőmérséklet hatása:

A hőmérséklet növelésével az oldószer viszkozitása csökken. Mivel a moláris fajlagos vezetés fordítottan arányos a viszkozitással, ezért a hőmérséklet emelése növeli az elektromos vezetést. Ezt fejezi ki a Walden-szabály:

$$\lambda^{\circ}\eta^{\circ}=\text{állandó}$$

A hőmérsékletemelés moláris fajlagos vezetést növelő hatásához hozzájárul a hidrodinamikai sugár csökkenése, és az ionatmoszféra gátló hatásának mérséklődése.

Oldószer hatása:

- viszkozitáson keresztül
- disszociációfok befolyásolásán keresztül
- solvatáció mértékén keresztül