

ELEKTROKÉMIA

Novák Mihály

Szűcs Árpád

Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai Tanszék

Szeged

2009

Tartalomjegyzék

Előszó	i
1. Bevezetés	1.1
2. Elektrosztatikai alapfogalmak	2.1
3. Ion-oldószer kölcsönhatás	3.1
3.1 Born-modell	3.1
3.2 A víz szerkezetének néhány sajátossága	3.5
3.3 A víz szerkezete az oldott ion környezetében	3.7
3.4 A szolvatációs szám	3.8
3.5 Permittivitás változása a szolvát rétegben	3.9
3.6 Pozitív és negatív szolvatáció	3.10
4. Ion-ion kölcsönhatás	4.1
4.1. Az ion-ion kölcsönhatás Debye-Hückel-féle modellje	4.1
4.2 Ion-ion kölcsönhatás és az aktivitási koefficiens	4.7
4.3. Az oldott elektrolitok aktivitási koefficiensének kísérleti meghatározása	4.12
4.4 Függelék	4.15
4.4.1 A Poisson-féle kifejezés származtatása	4.15
4.4.2 A potenciál helyfüggésének származtatása	4.15
4.4.3 Az ionatmoszférából származó potenciál	4.16
4.4.4 Feltöltési munka	4.17
5. Ionok transzportja oldatokban, elektromos vezetés	5.1
5.1 Alapfogalmak	5.1
5.2 Az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye	5.3
5.3 Átviteli szám	5.5
5.4 Elektrolitoldatok elektromos vezetését befolyásoló tényezők	5.6
5.4.1 A disszociáció hatása	5.6
5.4.2 Az ionpár képződés hatása	5.7
5.4.3 Az ionatmoszféra hatása	5.8
5.4.4 Az elektromos tér hatása	5.10
5.4.5 A hőmérséklet hatása	5.11
5.4.6 Az oldószer hatása	5.11
5.4.7 Protonok oldatokban	5.12
6. Elektrolitolvadékok állapota és vezetése	6.1
7. Elektrolitok transzportja diffúzióval	7.1
7.1 A diffúzió leírása	7.1
7.2 Diffúziókoefficiens és az ionok mozgékonyasága oldatokban	7.4
7.3 Általános diffúzióegyenlet	7.6

Előszó

Az utóbbi évtizedek során egyre inkább tanúi lehetünk annak, hogy az elektrokémiába sorolt jelenségek tanulmányozása intenzívebbé vált, valamint bővült ama jelenségek köre, amelyek értelmezését elektrokémiai elvek alkalmazásával sikerült elérni, és egyre gyakrabban tűnnek fel elektrokémiai megoldások a kémiai analízis, az energia és a kémiai anyagok átalakítása terén.

E tendencia háttérében az áll, hogy az elektrokémiai eljárások alkalmazása könnyen szabályozható, folyamatosan működtethető és automatizálható üzemeltetést tesz lehetővé, amely az anyagátalakításnál nagyfokú szelektivitással, az energiaátalakításnál jó hatásfokkal párosul.

Az elektrokémia kb. az 50-es évekig elsősorban az elektrolitok szerkezetével és transzportjelenségeivel (főleg az áramvezetéssel), valamint a szerves anyagokat érintő galvánjelenségekkel foglalkozott. Az ismeretek akkori fejlettsége mellett még nem tisztázódott, hogy molekuláris szinten milyen kapcsolat van a homogén fázisban végbemenő oxidációs-redukciós folyamatok, valamint az elektrokémiai átalakulások között, s ezért az elektrokémia a fizikai-kémiai "csodák" sorába molekuláris (de nem termodinamikai) szinten nehezen illeszthető, különös "csoda" volt.

Az utóbbi évtizedek során azonban rendkívül kiterjedt a vizsgálatok témaköre. Az energiaátalakítással kapcsolatos kutatások (tüzelőanyag-elemek) leglényegesebb eredménye annak felismerése volt, hogy a katalízis fogalmával jelölt jelenségek az elektrokémiai folyamatoknál is érvényesülnek. Kiderült továbbá az is, hogy a homogén fázisban lejátszódó oxidációs-redukciós átalakulásokat molekuláris szinten ugyanazok a tényezők szabályozzák, mint az elektródfolyamatokat.

Az elektrokémia ma már a szerves vegyületek átalakítását, a félvezetők és biológiai rendszerek galvánjelenségeit is felöleli, és ipari szinten hasznosított eredményeket mutathat fel ezekkel kapcsolatosan is.

A vázolt tendenciák szükségessé tették, hogy az egyetemi oktatásban is nagyobb figyelmet fordítsunk a legalapvetőbb elektrokémiai jelenségek megismertetésére, amely további, elmélyültebb tanulmányok alapja lehet.

1. Bevezetés

Jól tudjuk, hogy a világ nem osztható maradék nélkül olyan jelenségcsoportokra, amelyek teljes egészében megfelelnek mai tudományos életünk kategóriáinak. Nincs a természetnek olyan része, amire azt mondhatnánk, hogy ez tisztán elektrokémia. Sokkal inkább történetileg kialakult, ún. klasszikus témakörök sorolhatók ide, bár egyre jelentősebbek az interdiszciplináris ágak, mint pl. a fotoelektrokémia, bioelektrokémia.

A klasszikus felosztásnak megfelelően az elektrokémia tárgykörébe általában az ion-oldószer kölcsönhatást, az ionok közötti kölcsönhatást, az ionelmozdulással kapcsolatos áramvezetést, valamint a különböző fázishatárokon fellépő és elektromos töltések átvitelét is magában foglalható jelenségeket soroljuk.

Az elektrokémiai jelenségek tehát szabad, elektromos töltéssel bíró részecskék mozgásával és átalakulásával kapcsolatosak, amelyek vagy egy fázis belsejében, vagy egy fázishatáron következnek be.

Elektromos vezetés szempontjából a fázisokat a töltéshordozó szerint különíthetjük el.

Elektronvezető fázist alkotnak a fémek, grafit, több oxid, karbid, nitrid, borid, stb. Ezek közös sajátossága az, hogy bennük az elektronok elmozdulása biztosítja az áram vezetését a többi atomi alkotórész helyének megváltozása nélkül.

Ionvezető fázisban elektromos töltéssel rendelkező ionok mozdulnak el az áramvezetés során. Az ionvezető fázisban tehát egyrészt ionok léteznek, másrészt az ionok elmozdulásra is alkalmas állapotban vannak. Szabad ionokat eredményezhet egy ionokat tartalmazó kristály rácsának összeomlása megolvadás során, és létrehozhat oldószer-oldott anyag kölcsönhatás is megfelelő feltételek teljesülése esetén.

Az anyagok egy csoportjánál az ún. félvezetőknél, ez a kétféle vezetés együttesen jelentkezhet a kristályrács hibái folytán. A rácshibák befolyásolhatók és ezzel a vezetés is szabályozható.

Mivel az elektronvezető fázis általában változatlan és nehezen módosítható összetételű, az elektron|ionvezető fázishatár befolyásolását elsősorban az ionvezető oldalán érhetjük el azzal, hogy az ionvezető fázis összetételét, az ionok környezetét változtatjuk. Az ion és a környezete közötti kölcsönhatás szempontjából legfontosabb hatások az ion és az oldószermolekulák között alakulnak ki.

Mielőtt az ion-oldószer kölcsönhatás vizsgálatához kezdünk, szükségünk van néhány elektrosztatikai alapfogalom felelevenítésére.

2. Elektrosztatikai alapfogalmak

1. Két test között vákuumban ható elektrosztatikus erő, \mathbf{F}

$$\mathbf{F}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (2.1)$$
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

ahol Q_1 és Q_2 a testek töltése, r a testek középpontjai közötti távolság és ϵ_0 a vákuum permittivitása ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$ vagy $\text{C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$). (Az első forma vektoriális a második skaláris alakja a Coulomb törvénynek. A továbbiakban csak a skalár formát használjuk az egyszerűség kedvéért, de tanácsos megjegyezni, hogy az erő, a térerő vektoriális mennyiségek, nagyságuk és irányuk van.)

Amennyiben a két töltött test nem vákuumban, hanem kontinuumnak tekinthető közegben van, akkor a közöttük ébredő erő a vákuumban kialakulóhoz képest $1/\epsilon_r$ -szer kisebb lesz, azaz

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (2.2)$$

ahol

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (2.3)$$

ϵ a közeg permittivitása, ϵ_r a közeg relatív permittivitása (régebben dielektromos állandója).

2. Q töltés körül ϵ permittivitású közegben

$$X_r = \frac{Q}{4\pi\epsilon r^2} \quad (2.4)$$

térerő alakul ki, amely számértékben megegyezik a Q töltéstől r távolságban levő egységnyi pozitív próbatöltésre ható erővel. (A térerő szokásos jelölése, E helyett X -et használunk a továbbiakban, hogy az elektródpotenciál jelölésére használt E -től egyértelműen megkülönböztessük.)

3. Valamely Q próbatöltésre az elektromos térben tehát

$$F = QX_r \quad (2.5)$$

erő hat. Ha a próbatöltést $-F$ erővel, azaz gyorsulás nélkül a tér A pontjából B -be visszük, az F erő ellenében

$$W = - \int_A^B F dr = -Q \int_A^B X_r dr \quad (2.6)$$

munkát kell végeznünk. Kimutatható, hogy ez a munka független az úttól, így nem más, mint a próbatöltés potenciális energiájának megváltozása

$$W_{pot,B} - W_{pot,A} = -Q \int_A^B X_r dr \quad (2.7)$$

Definíószerűen az elektromos térben a B és A pontok közti potenciálkülönbség vagy feszültség

$$\frac{W_{pot,B} - W_{pot,A}}{Q} = - \int_A^B X_r dr \quad (2.8)$$

amely tehát számértékben a pozitív egységnyi próbatöltés B és A pontokhoz tartozó potenciális energiájának különbsége, vagyis az a munka, amelyet az elektromos erők ellenében kell végeznünk, míg a pozitív egységnyi próbatöltést az A pontból B-be visszük.

A potenciál értékét a tér egy adott pontjában csak akkor adhatjuk meg, ha a potenciális energiához hasonlóan egy megállapodás szerinti nullpontban zérusnak választjuk. Elméleti számításokban ez a nullpont a végtelen távoli pont, azaz a potenciál (ψ_r) valamely r pontban

$$\psi_r = - \int_{\infty}^r X_r dr \quad (2.9)$$

Figyelemben véve (2.4)-et

$$\psi_r = - \frac{1}{4\pi\epsilon} \int_{\infty}^r \frac{Q}{r^2} dr = + \frac{Q}{4\pi\epsilon r} \quad (2.10)$$

ahol ψ_r a potenciál a Q töltéstől r távolságban. Ha Q egy r sugarú gömb töltése, akkor ψ_r a potenciál a gömb felületén.

4. Zérus töltésű és r sugarú gömb Q töltéssel történő folytonos feltöltése

$$W = \int_0^Q \psi_r dq \quad (2.11)$$

munkát igényel, amely (2.10) alapján

$$W = \int_0^Q \frac{q}{4\pi\epsilon r} dq = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon r} \quad (2.12)$$

munka végzésével jár. Ha Q töltésű és r sugarú gömb töltését kisütéssel akarjuk megszüntetni, ehhez

$$W = - \frac{Q^2}{8\pi\epsilon r} \quad (2.13)$$

munka szükséges.

Megemlítjük, hogy a (2.9-10) egyenleteknél a töltés elmozdításával járó munkáról, a (2.11-13) egyenletnél a töltés létrehozásával járó munkáról van szó, ezért különböztetjük meg e munkákat ψ , illetve W betűkkel.

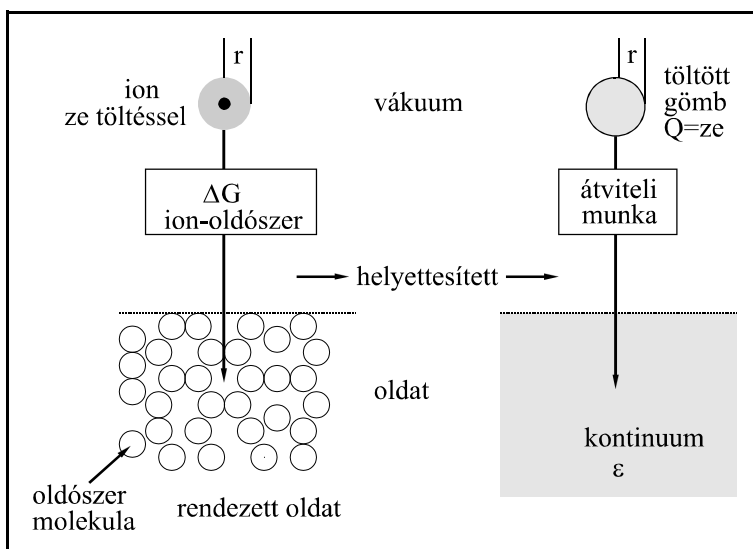
3. Ion-oldószer kölcsönhatás

Az elektrolitok áramvezetését elmozdulásra képes, szabad ionok biztosítják. (A görög ion szó jelentése vándor.) Felmerül a kérdés, mi az a hatás, amely az ionokat egymástól elkülönítve tartja, sőt egy ionkristály oldódása során képes legyőzni a rácsban a szomszédos ionok közötti erőhatásokat is. Nyilvánvalóan ehhez az ionoknak az oldószer molekuláival kialakított kapcsolatát kell megvizsgálnunk az ún. ion-oldószer kölcsönhatást. Ennek a problémának a megközelítése sokféleképpen lehetséges, ám általánosan elmondható, hogy ez a kapcsolat, a szolvatáció, döntően elektrosztatikus erők igénybevételével alakul ki.

3.1 Born-modell

Bevezetésként a valóságos molekuláris állapotokat jelentősen leegyszerűsítő, ún. nemstrukturális kezelést jelentő Born-féle kifejtést vizsgáljuk. A kvantitatív összefüggések megállapítására a modell a 3.1 ábrának megfelelő közelítésekkel él.

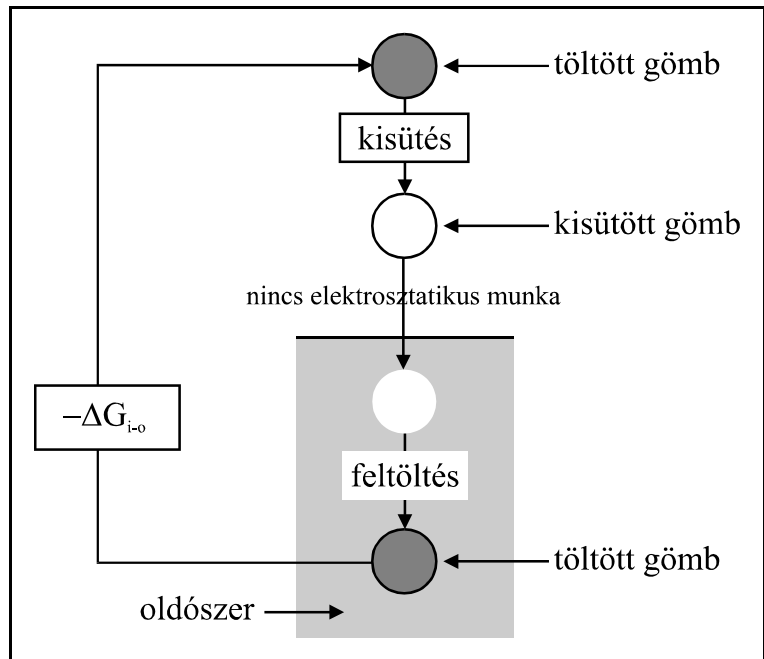
Ez a leírás nyilvánvalóan csak rendkívül leegyszerűsített modellnek tekinthető, mivel az oldószer molekuláris szinten valójában nem



3.1 ábra Born-modell egyszerűsítései

kontinuum, és az ionok körüli, lokális sajátosságai nem jellemezhetők a folyadékfázisra, mint kontinuumra vonatkozó ϵ permittivitás értékkel. További egyszerűsítést jelent az ionrádiuszok értékeire vonatkozó ama feltételezés, hogy a ionkristályokban érvényesülő ionsugár alkalmazható az oldatban levő ion méretének jellemzésére is. Bár, mint látjuk majd, a permittivásra és az ionsugár értékére vonatkozó feltevést módosítanunk kell, a tisztán elektrosztatikus erőkre alapított modell viszonylag jól értelmezi a kölcsönhatás leglényegesebb sajátosságait.

A modell szerint a kölcsönhatás energiája a 3.2 ábrának megfelelően számítható. Ennek mértéke tehát az a munka amelyet egy $Q=ze$ töltésű (z az ion töltésszáma, e az elemi töltés) és r sugarú ionnak vákuumból ϵ permittivitású közegbe történő áthelyezésénél kell végeznünk. Ezt a munkát a vákuumban levő r sugarú és ze töltésű gömb kisütésének és a közegben levő r sugarú és zérus töltésű gömb ze töltésűre való feltöltésének folyamatához szükséges munkák összegével adhatjuk meg. Ha a folyamat izoterm, izobár és reverzibilis, akkor a munka a szabadentalpia változásával egyenlő. Egy ionra:



3.2 ábra Számítási módszer egy feltöltött gömb vákuumból az oldószerbe történő átvitelének munkájára.

$$W = -\frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0 r} + \frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon r} \quad (3.1)$$

ahol ϵ_0 , ill. ϵ a vákuum és az oldat permittivitása.

1 mól ionra:

$$\Delta G = N_A W = -N_A \frac{(ze)^2}{8\pi r} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (3.2)$$

ahol N_A az Avogadro állandó.

(3.2)-nek megfelelően minél nagyobb a permittivitás, és minél kisebb az ion sugara, annál nagyobb lesz a szabadentalpia változása. Mivel $\epsilon > \epsilon_0$, ezért ΔG mindig negatív, tehát az ionok szabadentalpiája kisebb bármely közegben, mint a vákuumban.

(3.2)-ből megadhatjuk a kölcsönhatás kialakulását kísérő entrópia- és entalpiaváltozást is.

Az entrópiaváltozás:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = N_A \frac{(ze)^2}{8\pi r} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (3.3)$$

Mivel ϵ_0 nem változik T-vel:

$$\Delta S = N_A \frac{(ze)^2}{8\pi r \epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \quad (3.4)$$

Az entalpiaváltozás:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (3.5)$$

alapján:

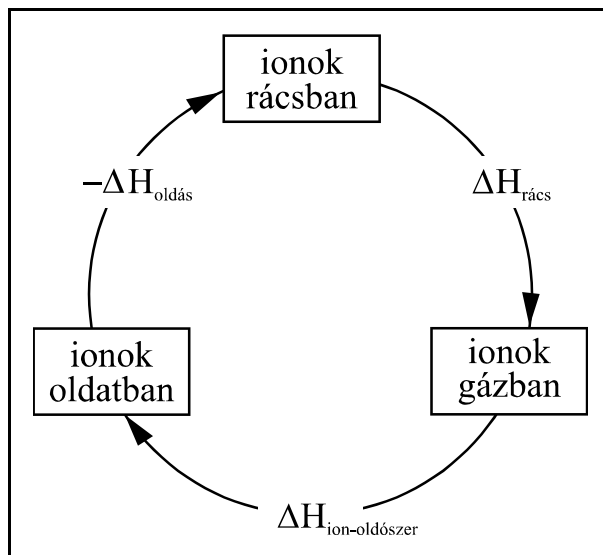
$$\Delta H = -N_A \frac{(ze)^2}{8\pi r} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \quad (3.6)$$

egyenlettel adható meg.

A Born-féle modell alapján csak egyetlen ionra számíthatjuk ki a kölcsönhatást, a solvatációt. A gyakorlatban azonban soha nem áll módunkban egyetlen ionra vonatkozó adat kísérleti meghatározása, mivel a só egyik vagy másik töltésű ionját nem különíthetjük el. A Born-féle kifejezéssel kapcsolatosan figyelembe kell venni azt is, hogy a vákuum és az oldószer közötti átmenet kísérletileg nem realizálható, hanem csak számítható. Kísérleti úton csak szilárd állapotból oldott állapotba történő átmenet valósítható meg, így a só oldáshőjét mérhetjük. Az oldáshő együttesen tartalmazza a rács felbontását kísérő energiaváltozást és a solvatációt. Kísérleti úton továbbá meghatározható a rács gáz halmazállapotú ionokra történő felbontását kísérő energiaváltozás, az ún. rácsenergia is. Néhány só rácsenergiája és oldáshője az 3.1. táblázatban található.

Az oldáshő és a rácsenergia ismeretében lehetőségünk van a gázfázisban levő ionokból álló só és az oldószer közötti kölcsönhatás, ΔH_{o-g} kiszámítására is a 3.3 ábrán levő körfolyamat alapján. Az így adódó értékek kísérleti adatokból származnak, amelyeket a Born-féle modellel történő egybevetés céljából még olyan értelemben kell feldolgoznunk, hogy ΔH_{o-g} -nak az egyes ionoktól származó részét is megadhatjuk.

A körfolyamatból számolt adatokból a következő megfontolás alapján következtethetünk



3.3 ábra Körfolyamat solvatációs hő számítására

az individuális ionra vonatkozó kölcsönhatásra. Mivel a Born modell szerint a kölcsönhatás azonos töltés mellett az ion sugarától függ, feltehető, hogy egyenlő sugarú ionok egyenlő nagyságú kölcsönhatást fejtenek ki adott közegben (Bernal és Fowler). Eszerint olyan sónál, amelyet egyenlő sugarú és egyenlő töltésű ionok alkotnak, a solvatációs hő, ΔH_{o-g} egyenlő mértékben származik az aniontól és a kationtól, így az egyik ionra a teljes solvatációs hő fele jut. Egyenlő kristallográfiai ionsugár a KF esetében van leginkább, $r_K = 0,133$ nm, $r_F = 0,136$ nm. A mondottaknak megfelelően kiszámítva a K^+ és az F^- solvatációs hőjét, a többi ionnal alkotott sóik solvatációs hőjéből könnyen következtethetünk a többi ion solvatációs hőjére is.

3.1 táblázat

Néhány só rácsenergiája és oldáshője

Só	Rácsenergia kJ/mol	Oldáshő kJ/mol
LiF	1031,26	+ 4,61
NaF	912,35	+ 0,42
KF	810,60	-17,59
RbF	780,46	-26,38
CsF	744,87	- 3,77
NaCl	733,34	+ 3,77
KCl	703,00	+17,17
NaBr	741,52	- 0,84
KBr	678,71	+20,10
RbBr	659,03	+21,77
KI	638,10	+20,52
RbI	622,19	+25,96
CsI	605,02	+33,08

A 3.1 táblázatban feltüntetett rácsenergia és oldáshő kísérleti adatokból a KF-ra alapozott szolvatációs hő értékek a 3.2 táblázatban és a 3.4 ábrán szerepelnek különböző ionokra a kristálytani ionsugarak reciprokának függvényében.

3.2 táblázat

Néhány ion számított és kísérleti szolvatációs hője

Só	r_i/nm	$\Delta H_{i-\text{H}_2\text{O}}$ kJ/mol	
		Számított Born-modell	Kísérleti $\Delta H_{\text{F-H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{K-H}_2\text{O}}$
Li ⁺	0,068	-1162,73	-612,56
Na ⁺	0,095	- 734,82	-497,83
K ⁺	0,133	- 524,63	-414,09
Rb ⁺	0,148	- 473,55	-392,74
Cs ⁺	0,169	- 412,84	-368,46
F ⁻	0,136	- 513,33	-414,09
Cl ⁻	0,181	- 385,62	-271,74
Br ⁻	0,195	- 357,99	-243,26
I ⁻	0,216	- 323,24	-203,49

Mint látható, ezek a kísérleti adatok csak első közelítésben követik a Born-féle modell alapján várható viselkedést; a tényleges kölcsönhatás kisebb és az eltérés a kationoknál jelentősebb.

Az eltérés egyik lehetséges oka az, hogy az oldatban levő ionra nem alkalmazható a kristálytani alapon meghatározott ionsugár. Ugyanis, ha kb. 0,08 nm-rel növeljük a kationok és kb. 0,01 nm-rel az anionok sugarát, az eltérés a várt és a tapasztalt adatok között jelentősen csökken.

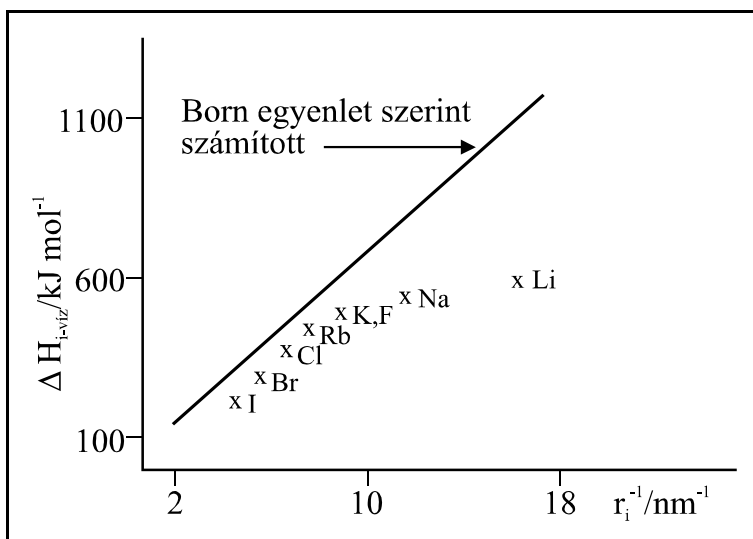
Az eltérés másik lehetséges okának azt tekinthetjük, hogy a számoláshoz nem megfelelő értéket használtunk, mivel az ionok körüli lokális térben már nem a kontinuumnak tekintett oldószer permittivitása érvényes.

További vizsgálatok kiderítették, hogy az egyenlő krisztallográfiai sugarú K^+ és F^- solvatációja nem egyenlő.

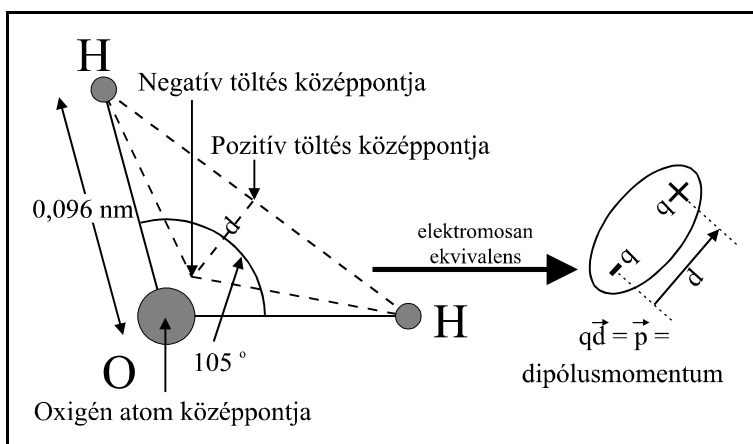
Ennek oka az, hogy a víz dipólus negatív és pozitív töltése nem szimmetrikusan

helyezkedik el a molekulában, ezért különböző töltésű ionokkal való kölcsönhatása sem egyenlő. (A pozitív pólus közelebb van a H_2O molekula határához, mint a negatív pólus, ld. 3.5 ábra.)

A Born-féle modelltől mutatkozó eltérések tanulsága nem az, hogy ez a közelítés értéktelen, hanem éppen ellenkezőleg, az eltérések korrekciója az ion-oldószer kölcsönhatás részletesebb megismerését eredményezi. Nyilvánvaló, hogy a kölcsönhatás leírásához az oldószer szerkezetének tüzetesebb figyelembevétele szükséges.



3.4 ábra A Born modell alapján számolt és kísérleti úton meghatározott hidratációs hő értékek.



3.5 ábra A vízmolekula vázlatos szerkezete

3.2 A víz szerkezetének néhány sajátossága

Mivel a gyakorlatban a víz a legfontosabb oldószer, további vizsgálatainkat egyelőre erre vonatkoztatjuk, az általánosítás lehetőségeit a 3.6 pontnál tárgyaljuk.

A szabad H_2O molekula alakjának főbb adatai a 3.5 ábrán láthatók. A hidrogénkötések között 105° -os szög van és az O-H távolság kb. 0,1 nm. Az alakból következően a molekula pozitív és negatív töltésének középpontja nem esik egybe, hanem a molekula kb. $6,23 \cdot 10^{-30}$ Asm nagyságú dipólusmomentummal rendelkezik.

hatására a molekulák nem külön-külön, hanem bizonyos körzetben együttesen próbálnak mozdulni.

Ha egy molekulát központinak tekintünk, amelyhez tetraéderesen további molekulák kapcsolódnak, akkor a központi molekula orientációjának változását kénytelen követni a többi is. Ennélfogva a csoport polarizációja a központi molekulához rendelhető érték és a szomszédos molekulából származó további értékek összege lesz.

Ha p_{cs} e csoport együttes dipólusmomentuma, akkor ez

$$p_{cs} = p_0 + g(p_0 \overline{\cos\gamma}) \quad (3.8)$$

alakban adható meg, ahol g a szomszédos molekulák száma (ún. Kirwood-féle g faktor), $\cos\gamma$ a központi molekula dipólusmomentuma és a szomszédos molekulák dipólusmomentuma által bezárt szög koszinuszának átlagértéke.

Itt nem részletezendő módon megadható, hogy ha a molekulák között valóságosan működő helyi, lokális térerősséget vesszük figyelembe, akkor az eltolódási és irányítási polarizáció együttes fellépte esetén:

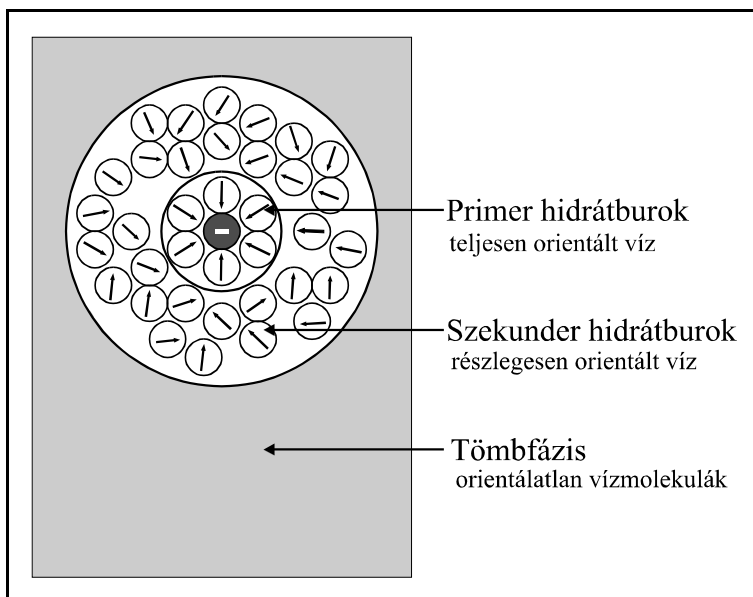
$$\epsilon_r - 1 = n \frac{3\epsilon_r}{(2\epsilon_r + 1)\epsilon_0} \left[\alpha + \frac{p_0^2 (1 + g \overline{\cos\gamma})^2}{3kT} \right] \quad (3.9)$$

ahol n az egységnyi térfogatban levő molekulák száma.

A (3.9) ún. Kirkwood-féle egyenlet adja meg a relatív permittivitás és a g közötti kapcsolatot. Ebből kitűnik, hogy a g faktor igen jelentősen befolyásolja a permittivitást, amelynek becsléséhez azonban g ismerete szükséges független forrásból (pl. röntgendiffrakcióból). Víznel $g \approx 4,4 - 4,6$.

3.3 A víz szerkezete az oldott ion környezetében

Egy ion bevitelével a víz szerkezete alapvetően megváltozik az ion környezetében. Az ion szabad töltése és a vízmolekula dipólusmomentuma közötti kölcsönhatás következtében az iont közvetlenül körülvevő vízmolekulák gyakran maradandóan kapcsolódnak az ionhoz, és a továbbiakban csak együttesen mozdulnak el. Ezen, az ún. primer hidratációs rétegen kívül, egy második,



3.7 ábra Primer és szekunder hidrát (szolvát) burok

ún. szekunder hidrátréteg is kialakul, amely annyiban különbözik a folyadék belsejétől, hogy jobban fellazított struktúrájú (3.7 ábra).

A Born-féle modell továbbfejlesztése során ezt a szerkezeti sajátsgot vették figyelembe, és a vízmolekulák, mint dipólok, valamint az ionok közötti kölcsönhatást ennek megfelelően számították. A vízmolekula szerkezeti sajátsgait tekintve, ezen túlmenően, figyelembe vették azt is, hogy a töltésszeparálódás a vízmolekulán belül nem szimmetrikus a negatív és pozitív töltések elhelyezkedése szempontjából, sőt a vízmolekulát inkább kvadrupólusnak, mind dipólusnak kell tekintenünk (ezzel kapcsolatos a tetraédes H-híd struktúra is). Ezek a finomítások arra vezettek, hogy a KF-ra alapozott solvatáció értékeket kb. 5-10%-os pontossággal lehetett számolni alkáli-, ill. halogénionoknál.

A teljesség miatt meg kell említeni, hogy a Born-modell továbbfejlesztése mellett a KF-ra vonatkoztatott kísérleti megoldás helyettesítése is hasonló eredményt hozott. Lange és Miscsenko szerint a Cs^+ és I^- ion hidratációhője tekinthető közelítőleg egyenlőnek, bár krisztallográfiai ionsugaraik jelentősen eltérnek $r_{\text{Cs}^+}=0,167$ nm, $r_{\text{I}^-}=0,218$ nm, azonban a vízmolekulák aszimmetriája ennek hatását kompenzálja.

Az alkáliion és a víz közötti kölcsönhatás leírása a tapasztalatok szerint nem vihető át módosítás nélkül más kationokra, mivel pl. a kísérleti solvatációs hő nem lineárisan változik a rendszámmal az átmeneti fémeknél. A hidratáció leírásánál ezeknél a ionoknál az orientált atomi pályákkal való kölcsönhatást is figyelembe kell venni.

3.4 A solvatációs szám

Solvatációs számnak a primer solvatréteget alkotó oldószer molekulák számát nevezzük. Ezek a molekulák az ion erőterének hatására az ion mellett maradva, azzal együtt mozognak.

Ha az oldószerbe egy iont helyezünk, akkor a bekövetkező solvatáció kialakulásánál két történésre kell figyelemmel lennünk. Az egyik az, hogy az oldószer molekula a behelyezett ion hatására megváltoztatja orientációját, amelyhez egy bizonyos időre (τ_0) van szükség. Ez az idő statisztikus érték, mivel függ az oldószermolekulák eredeti helyzetétől. A másik az, hogy az ion nem mozdulatlan, hanem maga is vándorol az oldószerben. Ez a vándorlás két szomszédos üres hely között átugrással következik be, és az ion az újabb átugrás előtt bizonyos ideig egy adott helyen "várakozik". A "várakozás" ideje (τ_v), valamint az oldószer orientációjának ideje együttesen szabályozza azt, hogy a solvatáció mennyire képes kialakulni. Ha τ_v/τ_0 nagy, akkor az ion körül kialakul a teljes solvatáció, és az ion a primer solvatburokkal együtt mozog. Ha az időarány közel egységnyi, akkor - bár időátlagban mutatkozik oldószermolekula orientáció - a solvatáció kisebb a geometriailag megengedett értéknél. Ha a hányados kisebb 1-nél, akkor nem történhet solvatáció.

A solvatációs szám meghatározása több módon is lehetséges, az eredmények azonban függenek a módszertől. Ennek oka (a mérések pontatlansága mellett) abban kereshető, hogy az egyes módszerek nem kizárólagosan a primer solvátburok nagyságára hordoznak információt. A solvatációs szám a rendszer kompresszibilitásából, entrópiájából, látszólagos moláris térfogatából és az ion mobilitásából is meghatározható. Néhány ion hidratációs száma a különböző mérésekből számolva a 3.3 táblázatban szerepel.

3.3 táblázat
Ionok hidratációs száma

Ion	Kompresszibilitás	Entrópia	Látszólagos moláris térfogat	Mobilitás	Valószínű érték
Li ⁺	5-6	5	2,5	3,5-7	5±1
Na ⁺	6-7	4	4,8	2,4	4±1
K ⁺	6-7	3	1	-	3±1
F ⁻	2	5	4,3	-	4±1
Cl ⁻	0-1	3	0	-	2±1
Br ⁻	0	2	-	-	2±1
I ⁻	0	1	-	-	1±1

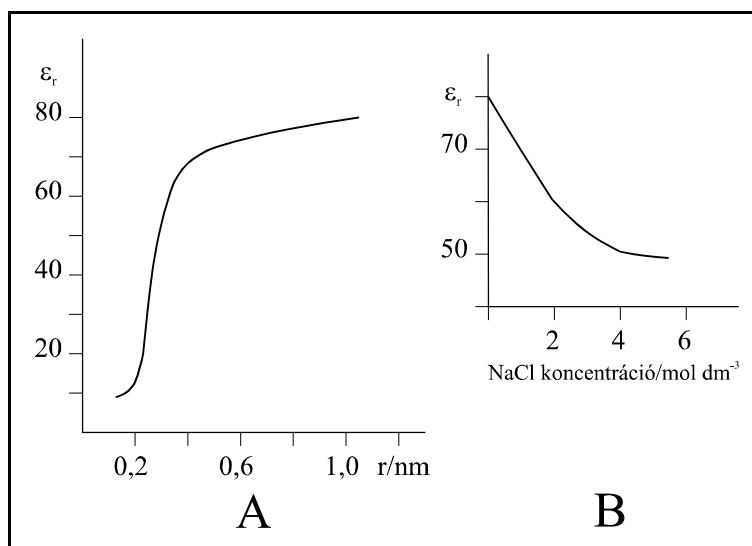
Kézenfekvő, hogy egy solvátburokkal rendelkező ion sugara valamely oldószerben a burok méretével arányosan eltér a kristallográfiai sugártól. (Vesd össze a 3.2 táblázat és a 3.4 ábra adatait.)

3.5 Permittivitás változása a solvát rétegben

Összetettebb probléma és kvantitatívan itt nem részletezhető az ionok jelenlétének hatása környezetünk permittivitására. Kvalitatívan azonban könnyen belátható, hogy pl. a kondenzált fázisú víz szerkezete jelentősen változik az ionok körüli hidrátburokban. A primer rétegben az oldószer molekulák olyan stabilan kapcsolódhatnak az ionhoz, hogy csaknem érzéketlenek a külső erőtér irányító hatásával szemben.

Az orientációs polarizáció

megszűnésével a permittivitás jelentősen lecsökken (ld. (3.7), ill. (3.9) egyenletek). A lazább szerkezetű szekunder solvatációs rétegben viszont az oldószer tömbfázisához képest ϵ_r csökken és ezzel a



3.8 ábra A víz relatív permittivitásának változása egy iontól mért távolság függvényében

permittivitás is csökken. A 3.8A. ábrán a víz relatív permittivitásának számított értékét tüntettük fel az iontól mért távolság függvényében. Kb. 6 körüli értéket tekintenek a primer hidrátburokra érvényesnek, amely az irányítási polarizáció elmaradásakor számolható. Ennek kvantitatív kísérleti bizonyítéka az ábra B. része, ahol a relatív permittivitás csökkenése látható az ionkoncentráció növelésével, vagyis, amint az oldószer egyre nagyobb része a primer, ill. a szekunder hidrátburok részévé válik.

3.6 Pozitív és negatív solvatáció

A solvatációs sajátosságok értelmezésével kapcsolatban nagy fontosságú az a jelenség, hogy különböző ionok eltérő előjellel és nagysággal befolyásolják oldószerük viszkozitását. Vizes oldatokban pl. a kisméretű kationok (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , stb.) növelik a viszkozitást, nagyméretű, egyszeres töltésű ionok (pl. Cs^+ , I^-) csökkentik. Ez utóbbi jelenséget negatív viszkozitásnak nevezték el, s értelemszerűen az előbbi a pozitív viszkozitás. E jelenség értelmezését az oldószermolekulák translációs mozgásának figyelembevételével sikerült megadni. A folyadékok lyukelmélete szerint a folyadék belsejében translációs mozgásra akkor nyílik lehetőség, ha be nem töltött, üres térrész, lyuk képződik a részecskék mellett, és a folyadék molekulája megfelelő energiával rendelkezik ahhoz, hogy ebbe a lyukba átugorjon. Ha az ugrások a folyadékban rendezetlen irányba történnek, öndiffúzióról beszélünk, ha pedig az ugrások iránya kitüntetett, akkor a folyadék áramlása történik, s e jelenség kapcsán beszélünk a folyadékok belső súrlódásáról, a viszkozitásról. A viszkozitás és a lyukátmenettel kapcsolatos energiaigény között:

$$\eta = B \exp \frac{\Delta U^0}{kT} \quad (3.10)$$

összefüggés adható meg, ahol η viszkozitási együttható, ΔU^0 a lyukátmenettel kapcsolatos energiaváltozás.

Az oldószermolekulák translációs mozgása más módon is jellemezhető. Legyen τ az az átlagos idő, ameddig egy oldószer molekula adott helyen átugrás nélkül tartózkodik tiszta oldószer esetén, és legyen τ_i az az átlagos időtartam, ameddig az előző oldószer molekula akkor tartózkodik, ha a szomszédságában oldott ion van. Az ion és a szóbanforgó oldószer molekula kölcsönhatásának következtében az oldószer molekula energiaszintje ΔU a tiszta állapothoz viszonyítva. A kölcsönhatás következtében $\tau_i \neq \tau$ és arányuk kapcsolatos a ΔU energiakülönbséggel:

$$\frac{\tau_i}{\tau} = A \exp \left(- \frac{\Delta U}{kT} \right) \quad (3.11)$$

Ha a kölcsönhatás vonzó, akkor $\Delta U < 0$ és $\tau_i > \tau$; ha a kölcsönhatás taszító, akkor $\Delta U > 0$ és $\tau_i < \tau$. Vonzás esetén a translációs mozgás az ion környezetében csökken, ennek következtében megnő a

viszkozitás és fordítva. A pozitív és negatív viszkozitás ilyen módon megfeleltethető a szolvatációs sajátságokkal. A pozitív viszkozitás a pozitív szolvatációval, a negatív viszkozitás a negatív szolvatációval kapcsolatos. Pozitív szolvatációnál az ion körül hosszabb idejű, nagyobb valószínűségű együtt-tartózkodás valósul meg, stabil szolvátburok képződik. Negatív szolvatációnál szolvátburok nem alakul ki.

4. Ion-ion kölcsönhatás

Oldatokkal foglalkozva az ion-oldószer kölcsönhatás tárgyalásakor nem vettük figyelembe azt a tényt, hogy az oldatokban egyszerre sok ion van jelen, egymástól nem végtelen távolságban, azaz közöttük is számíthatunk elektrosztatikus kölcsönhatásra. Az ionok oldószerbe helyezése ugyanis nem szünteti meg az azonos töltésűek közötti taszítást és az ellentétes töltésű ionok közötti vonzást, csupán módosítja azt.

4.1. Az ion-ion kölcsönhatás Debye-Hückel-féle modellje

Az elektrolit oldatokban érvényesülő ion-oldószer kölcsönhatás mellett jelentős az ionok között fellépő kölcsönhatás is. Erre mutat az, hogy az elektrolitoldatokra általában csak határtörvényként alkalmazhatók az ideális elegyekre vonatkozó összefüggések. Pl. az ideális elegyekre érvényes

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (4.1)$$

kifejezés helyett a

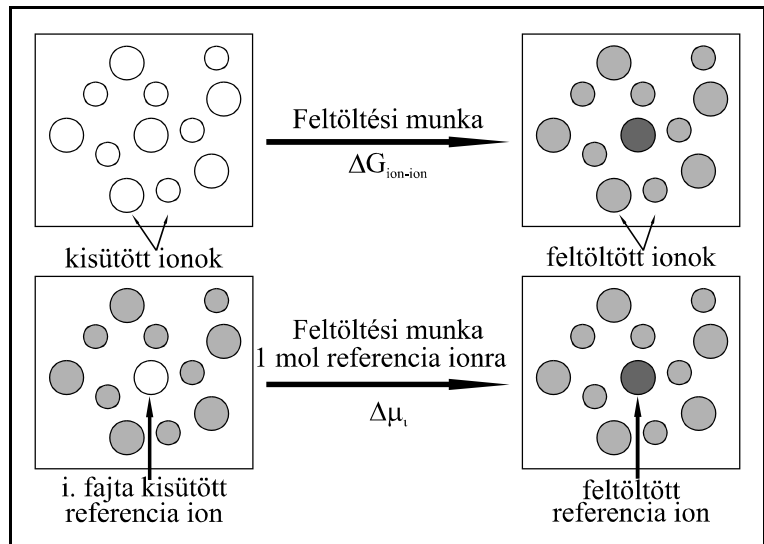
$$\mu = \mu^0 + RT \ln x + RT \ln f \quad (4.2)$$

kifejezést kell használnunk a kémiai potenciál és az összetétel közötti összefüggés leírására, ahol az f aktivitási koefficiens jelenti az ideálistól való eltérést. Elektrolitoldatokban az aktivitási koefficiens, a kölcsönhatásmentes viselkedéstől való eltérés, feltehetően szoros kapcsolatba hozható az oldatban fellépő kölcsönhatások mértékével, azaz az ion-ion kölcsönhatás nagyságával. Ennek kifejtése az ún. Debye-Hückel elmélet.

A modell egy meglehetősen bonyolult rendszer leírására vállalkozik elektrolitoldatok esetén, ugyanis az oldott ionok mozgását és elrendeződését két jelenség is szabályozza. Az egyik a termikus mozgás, melynek hatására az adott hőmérsékletnek megfelelő rendezetlenség alakulna ki, a másik az ionok között működő elektrosztatikus kölcsönhatás, amely az azonos töltésű ionok között taszítás, ellentétes töltésű ionok között vonzás felléptével egy rendező hatást jelent. Ennek eredményeként az ionok elrendeződése makroszkópiusan olyan elektromosan semleges állapotot hoz létre, ahol az ionok elhelyezkedése egy "expandált" rácsra emlékeztet. Ugyanakkor az ionok állandó mozgásban is vannak, és egymás mozgását is befolyásolják.

Egy ilyen rendszer leírása és jellemzése meglehetősen bonyolult feladat. Annál inkább meglepő, hogy Debye és Hückel olyan modellt tudott kialakítani 1923-ban, amely, bár határtörvényként, képes volt leírni egyszerűbb ionoknál a kapcsolódó jelenségek lényeges elemeit, pl. az aktivitási együttható és az elektromos vezetési változását a koncentrációval.

Mivel az ionok közötti kölcsönhatás túlnyomórészt elektrosztatikus eredetű, értékét ahhoz az állapothoz viszonyítva adhatjuk meg, amelynél töltött részecske nem létezik az oldatban. A kölcsönhatás egyes részecskék ionná történő feltöltésével alakul ki, amelyet $dp=0$ és $dT=0$ esetén a szabadentalpia változásával adhatunk meg (4.1 ábra). Ennek valamely i fajta ionra vonatkozó része az ion kémiai potenciáljának változása az ion-ion



4.1 ábra A szabadentalpia, ill. a kémiai potenciál változás az ionok feltöltésének munkája

kölcsönhatás miatt (4.1 ábra). ($dp=0$, $dT=0$ esetén a kémiai potenciál változás parciális moláris szabadentalpiaváltozás.) Ha tehát a kémiai potenciál változása az ionok feltöltésével járó munka, akkor:

$$\Delta\mu = N_A W \quad (4.3)$$

ahol N_A az Avogadro állandó és W egy ion feltöltéséhez szükséges munka, amely (2.11) alapján:

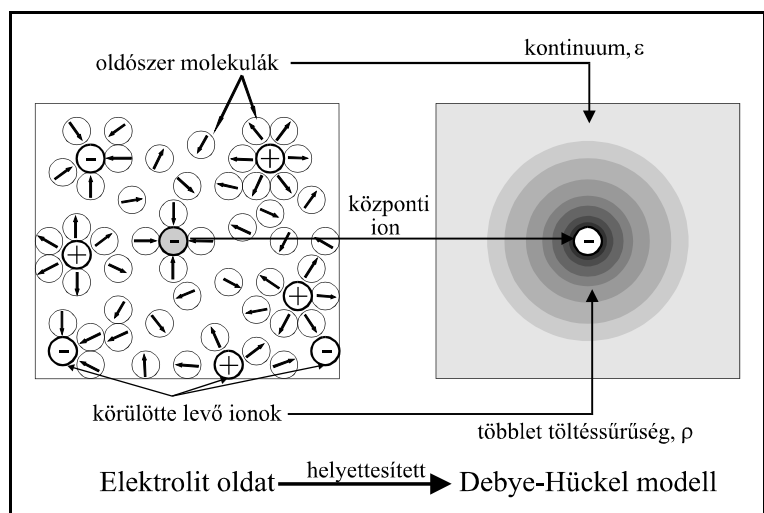
$$W = \int_0^{z_i e} \psi dq \quad (4.4)$$

ahol $z_i e$ az ion töltése, ψ a potenciál, amely mellett a feltöltés történik. Ezért:

$$\Delta\mu = N_A \int_0^{z_i e} \psi dq \quad (4.5)$$

(4.5)-ből kitűnik, hogy a kölcsönhatás energiájának meghatározása elsősorban ψ értékének kiszámítását jelenti.

A Debye-Hückel féle elmélet abból indul ki, hogy az oldat bármely rögzített térfogatelemében a töltés időbeli átlaga zérus, mivel az elektroneutralitás tételének megfelelően a pozitív és negatív töltésű ionok azonos valószínűséggel fordulnak elő benne. Ennek megfelelően a potenciál időbeli átlaga is zérus az oldat más



4.2 ábra A Debye-Hückel modell egyszerűsítései

térfogatelemével szemben. Ha azonban az előbbi térfogatelemet úgy választjuk meg, hogy az egy ion körül rögzítetten helyezkedjen el, és az ion mozgását kövesse, akkor időbeli átlagot tekintve az elektrosztatikus erők folytán már több ellentétes, mint azonos töltésű ion tartózkodik a központi ion körül, ún "ionatmoszférát" alkotva (4.2 ábra).

A kiválasztott térfogatelemben előálló töltéstöbbletet célszerűen többlet-töltéssűrűségként adjuk meg, amelynek értéke a kiválasztott referencia iontól r távolságban

$$\rho_r = \sum_k n_{k,r} z_k e \quad (4.6)$$

ahol az összegzés végigfut az oldatban jelenlevő összes ionfajrán és $n_{k,r}$ a k -edik fajta ion száma egységnyi térfogatban a referencia iontól r távolságban, $z_k e$ ezen ionok töltése.

Mivel az ionok eloszlását a termikus állapot és az elektrosztatikus kölcsönhatás együttesen szabályozza, ezért $n_{k,r}$ és az oldatra átlagosan jellemző n_k^0 között a Boltzmann-féle eloszlásnak megfelelő viszony adható meg:

$$n_{k,r} = n_k^0 \exp\left(-\frac{U_r}{kT}\right) \quad (4.7)$$

ahol n_k^0 a k -edik fajta ion átlagos száma egységnyi térfogatban (ill. olyan távol a referencia iontól, ahol közöttük már nincs kölcsönhatás), U_r az ionok kölcsönhatásából származó energia.

Ha nincs kölcsönhatás, akkor $U_r = 0$ és $n_{k,r} = n_k^0$. Ha U_r vonzást fejez ki ($U_r < 0$), akkor $n_{k,r} > n_k^0$, tehát akkumuláció játszódik le, és fordítva, ha U_r taszítást fejez ki ($U_r > 0$), akkor $n_{k,r} < n_k^0$, tehát koncentrációcsökkenés jön létre.

Mivel feltételezésünk szerint a kölcsönhatás tisztán elektrosztatikus eredetű, ezért U_r kifejezhető azzal a munkával, amelyet akkor végzünk, ha az iont a nulla potenciálú helyről az r távolságban lévő ψ_r potenciálú helyre visszük át (azaz U_r az ion potenciális energiája:

$$U_r = z_k e \psi_r \quad (4.8)$$

Behelyettesítve az $n_{k,r}$ -re így kapható kifejezést a töltéssűrűség egyenletébe:

$$\rho_r = \sum_k n_{k,r} z_k e = \sum_k n_k^0 z_k e \cdot \exp\left(-\frac{z_k e \psi_r}{kT}\right) \quad (4.9)$$

Tételezzük fel, hogy a termikus energia sokkal nagyobb U_r -nél, azaz

$$\frac{z_k e \psi_r}{kT} \ll 1 \quad (4.10)$$

Ekkor az exponenciális függvény helyettesíthető hatványsora

$$\exp\left(-\frac{z_k e \psi_r}{kT}\right) = 1 - \frac{z_k e \psi_r}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{z_k e \psi_r}{kT}\right)^2 + \dots \quad (4.11)$$

első két tagjával, s így a töltéssűrűség:

$$\rho_r = \sum_k n_k^0 z_k e \left(1 - \frac{z_k e \psi_r}{kT} \right) \quad (4.12)$$

vagy

$$\rho_r = \sum_k n_k^0 z_k e - \sum_k \frac{n_k^0 z_k^2 e^2 \psi_r}{kT} \quad (4.13)$$

A (4.13) jobb oldalának első tagja az elektroneutralitás miatt zérus értékű, azaz

$$\sum_k n_k^0 z_k e = 0 \quad (4.14)$$

így

$$\rho_r = - \sum_k \frac{n_k^0 z_k^2 e^2}{kT} \psi_r \quad (4.15)$$

A (4.15) kifejezés kapcsolatot ír le egy tetszőleges referencia ion körül kialakuló töltéeloszlás és potenciáeloszlás között, azonban még nem teszi lehetővé, hogy egy adott közegben lévő ionok közötti kölcsönhatást kifejezhessük (két ismeretlen függvény, mert ψ_r továbbra is ismeretlen). Kell egy másik kapcsolatot is keresni ρ és ψ között.

Ehhez tételezzük fel, hogy a centrális ion körül kialakuló többlet-töltéssűrűség, az ionok kis mérete folytán folytonos eloszlású töltéstől, egy "ionfelhőtől" származik (4.2 ábra), és tételezzük fel, hogy a töltéeloszlást egy átlagos állapotban befagyasztjuk. Ilyen esetben alkalmazható az ún. Poisson féle differenciálegyenlet, amely az időben állandó és folytonos töltéssűrűség, valamint az általa létrehozott potenciál között ad összefüggést egy ϵ permittivitású közegnél (ld. Függelék 4.1). Eszerint, ha ϵ az oldószer permittivitása, akkor gömbszimmetrikus töltéeloszlásnál:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = - \frac{\rho_r}{\epsilon} \quad (4.16)$$

Behelyettesítve ρ_r -t a (4.15)-ből:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \frac{\sum_k n_k^0 z_k^2 e^2}{\epsilon kT} \psi_r \quad (4.17)$$

Alkalmazzuk a következő jelölést:

$$\frac{\sum_k n_k^0 z_k^2 e^2}{\epsilon kT} = \kappa^2 \quad (4.18)$$

így

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_r \quad (4.19)$$

Ennek a differenciálegyenletnek az általános megoldása (ld. Függelék 4.2):

$$\psi_r = A \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + B \frac{\exp(\kappa r)}{r} \quad (4.20)$$

Az általános megoldásból a konkrét feladat megoldása a következő peremfeltételek figyelembe vételével származtatható.

1. Ha $r \rightarrow \infty$, azaz végtelen távolra kerülünk a referencia iontól, akkor $\psi_r \rightarrow 0$ kell teljesüljön az elektroneutralitás miatt, ami csak akkor igaz, ha $B=0$. Tehát

$$\psi_r = A \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (4.21)$$

2. Ha az exponenciális tagban $\kappa \rightarrow 0$, azaz (4.18) értelmében végtelen híg az oldatunk ($n_k^0 \rightarrow 0$), ionok nincsenek a referencia ion körül, vagyis a potenciál bármely r helyen megegyezik a referencia ion által létrehozott potenciállal. Mivel a centrális ion ponttöltésnek tekinthető, ezért az általa létrehozott potenciál tőle r távolságban:

$$\psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \quad (4.22)$$

Ugyanakkor $\kappa \rightarrow 0$ esetén (4.21)-ből

$$\psi_r = \frac{A}{r} \quad (4.23)$$

amelyet összevetve (4.22)-vel

$$A = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \quad (4.24)$$

azaz

$$\psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (4.25)$$

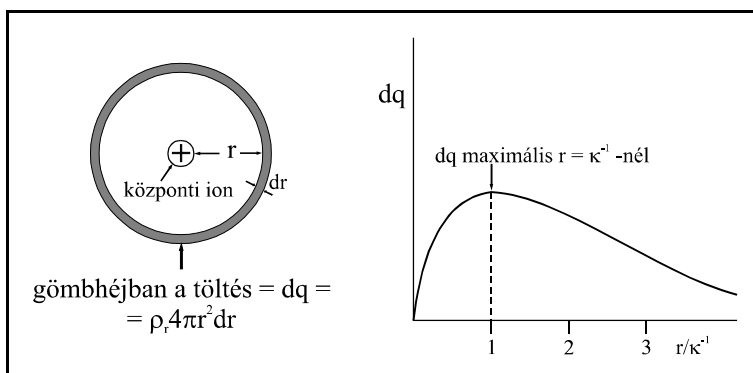
(4.25) egyenlet írja le a potenciál értéknek változását egy $z_i e$ töltésű referencia iontól mért távolság függvényében. Ennek ismeretében megadhatjuk a töltéssűrűség-távolság összefüggést is. A (4.16), (4.19) egyenletekből ugyanis

$$\rho_r = -\epsilon \kappa^2 \psi_r \quad (4.26)$$

ill. (4.25) figyelembevételével

$$\rho_r = -z_i e \kappa^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{4\pi r} \quad (4.27)$$

A töltéssűrűségre vonatkozó egyenletből kimutatható, hogy az ion körüli térben a maximális nagyságú töltés $r = \kappa^{-1}$ távolságra található. Ennek alapján κ^{-1} -et az ionatmoszféra sugarának nevezhetjük.



4.3 ábra dr vastagságú gömbhéjban található töltés (dq), és ennek változása a referencia iontól mért távolsággal

Más szempontból is kitüntetett jelentőségű a κ^{-1} távolság. Összegezve a referencia ion körül kialakuló

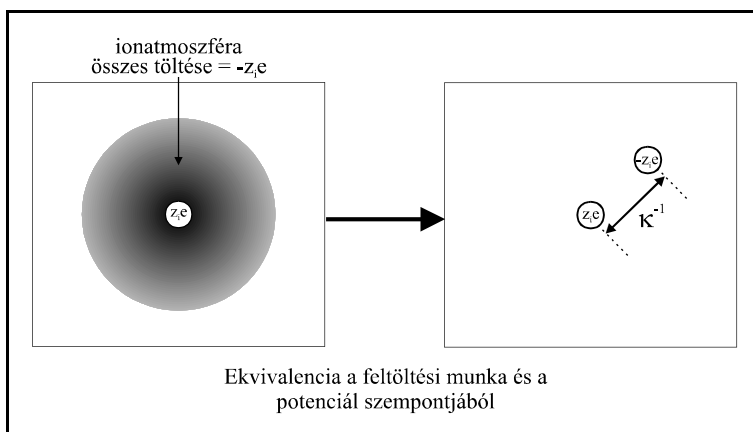
többlettöltést, az ionatmoszféra töltését, a centrális ionnal megegyező értékű, de ellenkező előjelű töltést kapunk.

$$Q = \int_0^{\infty} dq = \int_0^{\infty} \rho_r 4\pi r^2 dr = -z_i e \quad (4.28)$$

Ez megfelel természetesen az elektroneutralitás követelményének. Ha most megvizsgáljuk, hogy ennek az ionatmoszférában található $-z_i e$ töltésnek milyen hatása van a központi, referencia ionra, azt találjuk, hogy az ionatmoszféra által létrehozott potenciál a központi ion helyén megegyezik egy $-z_i e$ töltésű és a központi iontól κ^{-1} távolságra levő ion hatásával (ld. Függelék 4.3), azaz

$$(\Psi_{ionatm})_{r=0} = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (4.29)$$

A κ^{-1} mennyiséget ebből adódóan karakterisztikus távolságnak, vagy Debye-Hückel-féle reciprok távolságnak is nevezik. Numerikus értékére a (4.18) definícióegyenletéből következtethetünk, amelyet átrendezve:



4.4 ábra Bizonyos szempontokból az ionatmoszféra helyettesíthető egy κ^{-1} távolságra levő töltéssel.

$$\kappa = \left(\frac{1}{\epsilon k T} \sum_k n_k^0 z_k^2 e^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

kifejezést kapjuk.

(4.30)-ban n_k^0 értékét a kémiában megszokottabb koncentrációval fejezhetjük ki

$$n_k^0 = c_k N_A \quad (4.31)$$

és

$$\sum_k n_k^0 z_k^2 e^2 = N_A e^2 \sum_k c_k z_k^2 \quad (4.32)$$

Így

$$\kappa = \left(\frac{2N_A e^2}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot J^{\frac{1}{2}} \quad (4.33)$$

ahol J az ún. ionerősség, amely definíciószerűen:

$$J = \frac{1}{2} \sum_k c_k z_k^2 \quad (4.34)$$

A karakterisztikus távolságra vonatkozóan néhány numerikus érték a 4.1 táblázatban található.

4.1 táblázat

A karakterisztikus távolság értékei különböző típusú elektrolitok esetén nm-ben.

Koncentráció mol/dm ³	Elektrolit vegyértéktípusa			
	1-1	1-2	2-2	1-3
10 ⁻⁴	30,40	17,60	15,20	12,40
10 ⁻³	9,60	5,55	4,81	3,93
10 ⁻²	3,04	1,76	1,52	1,24
10 ⁻¹	0,96	0,55	0,48	0,39

A potenciál, ψ_r , valamint a töltéssűrűség, ρ_r és a távolság, r közötti összefüggések kialakításával megadtuk azokat az alapvető egyenleteket, amelyeket az ion-ion kölcsönhatás jellemzésénél figyelembe kell vennünk. Ezeket az összefüggéseket azonban még nem kapcsoltuk össze olyan kísérleti adatokkal, amelyek segítségével az elmélet érvényességét ellenőrizhetjük. Erre vonatkozóan egyik lehetőségként az aktivitási koefficiens koncentrációfüggése szolgálhat.

4.2 Ion-ion kölcsönhatás és az aktivitási koefficiens

Ha feltételezzük, hogy az oldott elektrolit kémiai potenciáljának eltérése az ideális állapotra vonatkozó értéktől az ion-ion kölcsönhatásból származik, akkor a

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,realis} - \mu_{i,idealis} = RT \ln f_i \quad (4.35)$$

különbséget a (4.5) kifejezéssel adhatjuk meg. Most már ismerjük ψ -t, hiszen az előző részben beláttuk, hogy azon a helyen, ahol az ion van, azaz a feltöltés történik, az ionatmoszféra (4.29)-nek

megfelelő potenciált biztosít. Ha most, a Debye féle feltöltési modellnek megfelelően, a központi iont az ionatmoszférával szimultán, egyszerre töltjük fel (dq töltést adva a referencia ionnak és $-dq$ töltést adva az ionatmoszférának, s.í.t.), akkor a központi ion feltöltéséhez szükséges munka ionatmoszférájának közepén kifejezhető:

$$W = \int_0^{z_i e} \psi_{ionatm, r=0} dq = \int_0^{z_i e} \frac{-q}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}} dq = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (4.36)$$

(Megjegyzés: nyilvánvalóan ugyanezt a munkát tudjuk számolni, ha az ionatmoszféra feltöltése oldaláról nézzük a dolgot, azaz ugyancsak szimultán feltöltés esetén:

$$W = \int_0^{-z_i e} \psi dq = \int_0^{\infty} \psi_r \rho_r 4\pi r^2 dr = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (4.37)$$

ahol ψ_r a (4.22), ρ_r a (4.27) egyenletben megadott (ld. Függelék 4.4). Mivel a központi ion az ionatmoszférájával alkotja a rendszerünket, ezért bármely oldalról közelítjük, a munkavégzés ugyanaz marad.)

A munka kifejtése alapján a kémiai potenciál változása:

$$\Delta\mu_i = -\frac{N_A(z_i e)^2}{8\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (4.38)$$

Az aktivitási koefficiens ezért

$${}_R T \ln f_i = -\frac{N_A(z_i e)^2}{8\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad (4.39)$$

Az i -edik ion individuális aktivitási koefficiense, f_i kísérletileg nem határozható meg. Adott elektrolitra csak átlagos érték származtatható, mivel az oldatban mindig a teljes só van jelen. Ezért szükség van arra, hogy kapcsolatot keressünk az elektrolitra jellemző kísérleti adatok és az individuális ionokra vonatkozó, számított mennyiségek között.

Tekintsünk ehhez először valamely biner (csak két ionfajtát tartalmazó), egyértékű elektrolitot. A kationok és anionok kémiai potenciálja külön-külön felírható:

$$\mu_{M^+} = \mu_{M^+}^0 + RT \ln x_{M^+} + RT \ln f_{M^+} \quad (4.40)$$

$$\mu_{A^-} = \mu_{A^-}^0 + RT \ln x_{A^-} + RT \ln f_{A^-} \quad (4.41)$$

Összeadva a két mennyiséget

$$\mu_{M^+} + \mu_{A^-} = \mu_{M^+}^0 + \mu_{A^-}^0 + RT \ln(x_{M^+} x_{A^-}) + RT \ln(f_{M^+} f_{A^-}) \quad (4.42)$$

Célszerűen egy mól ion közepes kémiai potenciálja az oldatban a komponensek kémiai potenciáljainak átlaga

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{M^+} + \mu_{A^-}}{2} \quad (4.43)$$

és ebből következően a standard potenciál

$$\mu_{\pm}^0 = \frac{\mu_{M^+}^0 + \mu_{A^-}^0}{2} \quad (4.44)$$

továbbá

$$x_{\pm} = \left(x_{M^+} \cdot x_{A^-} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.45)$$

és

$$f_{\pm} = \left(f_{M^+} \cdot f_{A^-} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.46)$$

Így egy mól ion közepes kémiai potenciálja a (4.42)-(4.46) alapján

$$\frac{1}{2} \mu_{MA} = \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln x_{\pm} + RT \ln f_{\pm} \quad (4.47)$$

A (4.46) és (4.47) segítségével most már kapcsolatot hozhatunk létre az elektrolitra vonatkozóan kísérletileg meghatározható közepes és az egyes individuális ionra elméletileg számított aktivitási koefficiensek között.

Tételezzük fel ezután általánosításként, hogy a só v_+ ill. v_- számú z_+ és z_- vegyértékű kationt és aniont tartalmaz. Az oldás során most

$$v = v_+ + v_- \quad (4.48)$$

számú ion kerül oldatba, és a közepes aktivitási koefficiens az előzőekkel analóg módon

$$f_{\pm} = \left(f_+^{v_+} \cdot f_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (4.49)$$

A Debye-Hückel elmélet alapján (4.49)-et (4.39)-be helyettesítve

$$RT \ln f_{\pm} = -\frac{1}{v} \left[\frac{N_A e^2 \kappa}{8\pi\epsilon} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \right] \quad (4.50)$$

Mivel az elektroneutralitás miatt

$$\begin{aligned} v_+ z_+ &= v_- |z_-| && \text{és így} \\ v_+ z_+ |z_-| &= v_- |z_-| |z_-| \\ v_+ z_+ z_+ &= v_- |z_-| z_+ \end{aligned} \quad (4.51)$$

ezért

$$v_+ z_+^2 + v_- z_-^2 = v |z_+ z_-| \quad (4.52)$$

így

$$\square T \ln f_{\pm} = - \frac{N_A |z_+ z_-| e^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \quad (4.53)$$

Láttuk (4.33)-ban, hogy

$$\kappa = B J^{\frac{1}{2}} \quad (4.54)$$

ahol

$$B = \left(\frac{2N_A e^2}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.55)$$

hőmérséklettől függő tényező.

Az aktivitási koefficiens (4.53) kifejezésébe helyettesítve κ -t

$$\ln f_{\pm} = - \frac{N_A |z_+ z_-| e^2}{8\pi\epsilon R T} B J^{\frac{1}{2}} \quad (4.56)$$

és

$$\lg f_{\pm} = - \frac{1}{\ln 10} \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon R T} B |z_+ z_-| J^{\frac{1}{2}} \quad (4.57)$$

(4.57) egyszerűbb alakra hozható, ha

$$A = \frac{1}{\ln 10} \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon R T} B \quad (4.58)$$

jelölést alkalmazunk, így

$$\lg f_{\pm} = - A |z_+ z_-| J^{\frac{1}{2}} \quad (4.59)$$

Egyértékű biner elektrolitra (4.34) figyelembevételével

$$\lg f_{\pm} = - A c^{\frac{1}{2}} \quad (4.60)$$

Azaz ebben az esetben az aktivitási koefficiens logaritmus a koncentráció négyzetgyökével.

A tapasztalattal egybevetve kitűnt (4.5 ábra), hogy a (4.59) összefüggést határtörvényként tekinthetjük, amely megfelelően nagy hígítás ($J < 10^{-2}$) esetén jó eredményt szolgáltat. Nagyobb koncentrációknál azonban jelentősen eltér a kísérletileg meghatározható adatoktól (4.6 ábra).

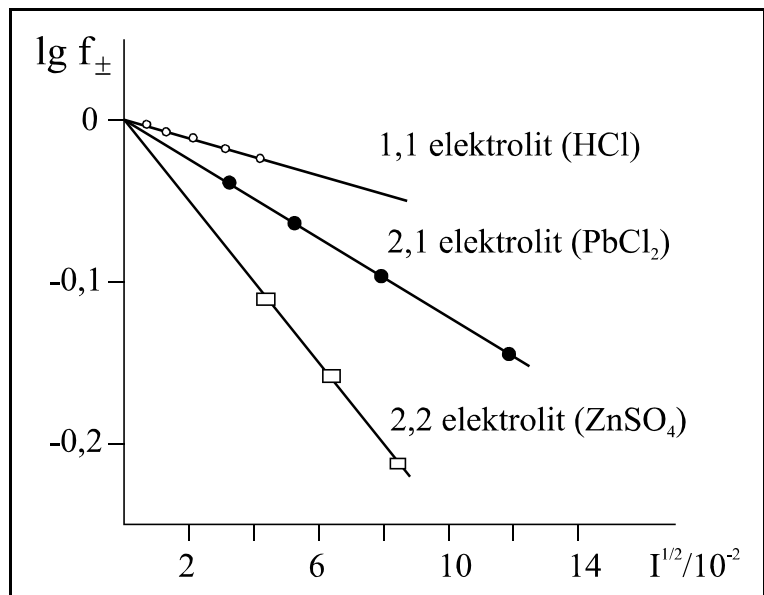
Híg oldatoknál a Debye-Hückel modell alapján számított és a kísérletileg meghatározott aktivitási koefficiens értékek közötti egyezés rendkívül nagy jelentőségű. Ebből ugyanis egyértelműen következik, hogy az elektrolit oldatban érvényesülő kölcsönhatás döntően elektrosztatikus természetű.

A modell korlátait a töményebb oldatoknál kapott eredmények mutatják (4.6 ábra), ahol a mért értékektől való eltérés a specifikus kölcsönhatások megjelenését, és az alkalmazott egyszerűsítések következményeit jelzi. Nyilvánvalóan ilyen egyszerűsítések voltak; az ionok pontszerűek; a Boltzman egyenletnél nem a teljes, hanem a sorbafejtésből származó részleges kifejezést alkalmaztuk; az oldószer tömbfázisára vonatkozó ϵ értéket és nem a lokálisan érvényes ϵ -t vettük figyelembe. Az egyszerűsítések kiküszöbölésével kitűnt, hogy a véges ionméret figyelembe vétele a karakterisztikus távolság $1/\kappa$ kifejezése helyett

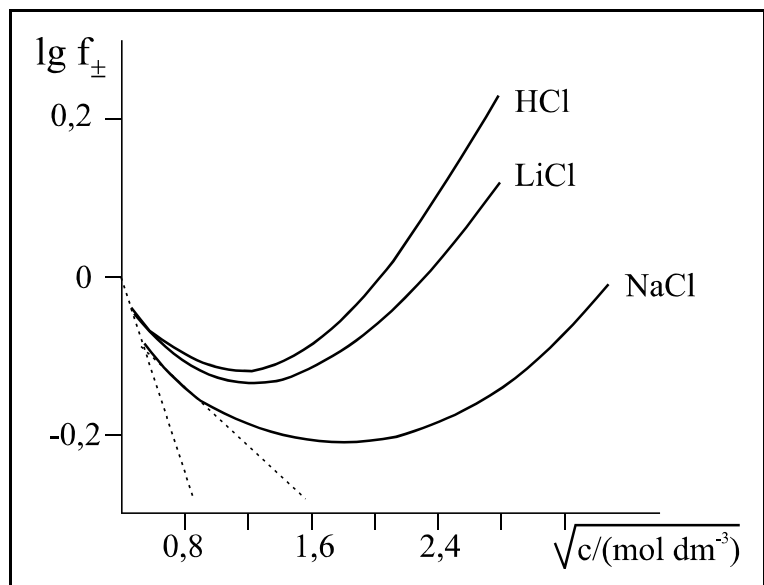
$$\frac{1}{1 + \kappa a} \quad (4.61)$$

tényezőt eredményez, ahol a az a legkisebb távolság, amelyre két ion megközelítheti egymást. A Boltzman féle kifejezés teljes formájával történő számolás inkább csökkentette, mint növelte az egyezést. (Ugyanis a nemlinearizált forma fizikailag ellentmondásos kapcsolatot eredményez a töltéssűrűség és a potenciál között.)

A modellnek ilyen apróbb finomításai természetesen továbbra sem veszik figyelembe, hogy az ionok között az egyszerű elektrosztatikus kölcsönhatás mellett más is felléphet. A valóságban

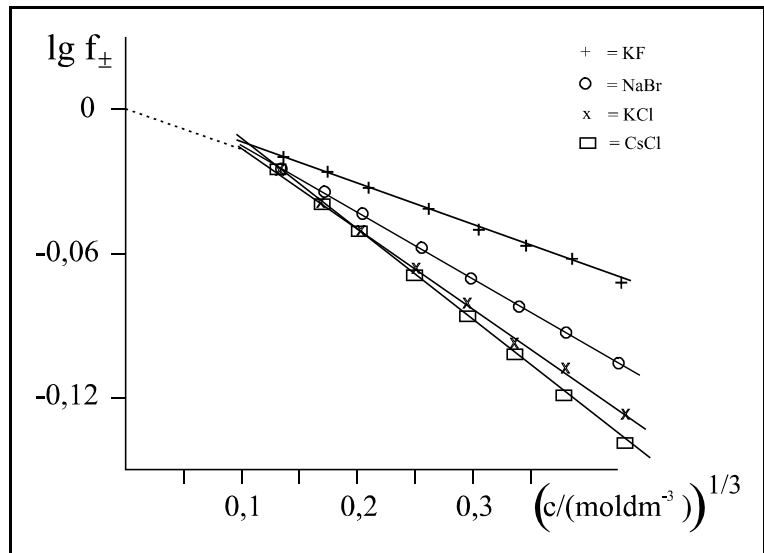


4.5 ábra A közepes aktivitási koefficiens változása az ionerősséggel különböző típusú elektrolitok esetén.



4.6 ábra Az aktivitási koefficiens változása a koncentrációval különböző oldatok esetén

további komplikáció lehet például az is, hogy az oldott ionok között párképződés játszódik le. Különösen olyan oldatokban, amelyekben az oldószer relatív permittivitása kicsi, 30 alatti, tehát nem jön létre megfelelően stabil solvatáció. Ennek hatására az aktivitási koefficiens kisebb mértékben változik, mint azt várhatnánk az elektrolitkoncentráció alapján.



4.7 ábra Az aktivitási együttható logaritmusának az elektrolitkoncentráció köbgyöke függvényében

Az ionok közötti kölcsönhatás leírására újabban ama feltételezés

alapján tettek kísérletet, hogy a valódi elektrolitok oldódásánál lényegében csak a kristály rácspontjaiban ülő ionok távolodnak el egymástól, de az eloszlás módja nem (vagy csak alig) változik. Az oldatban fellépő ion-ion kölcsönhatást tehát "kvázi-rács" közelítéssel lehet modellezni. Erre a közelítésre az a megfigyelés adott alapot (jóval Debye-Hückel modell kialakítása előtt), hogy az aktivitási koefficiens logaritmusának a koncentráció köbgyökével arányosan változik viszonylag nagy koncentráció intervallumban, mintegy jelezvén, hogy a kölcsönhatás a rács expanziójával csökken (4.7 ábra). Az elektrolitoldatok sajátosságainak tanulmányozására napjainkban spektroszkópiai, röntgendiffrakciós, Raman spektroszkópiai, NMR, stb. eljárásokat alkalmaznak, s jelenleg is élénk érdeklődéssel vizsgált témakör.

4.3. Az oldott elektrolitok aktivitási koefficiensének kísérleti meghatározása

A közepes aktivitási koefficiens, f_{\pm} meghatározására több eljárás áll rendelkezésre, amelyek közül az alábbiakat emeljük ki.

1. Koncentrációs elemek elektromotoros erejének (E_{MF}) értékéből egyszerű módon és nagy pontossággal határozható meg az aktivitási koefficiens. Az ún. átvitel nélküli koncentrációs elemekre (ld. később részletesen), amelyeknél nincs diffúziós potenciál

$$E_{MF} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{y_{\pm,2} c_2}{y_{\pm,1} c_1} \quad (4.62)$$

ahol y_{\pm} a közepes aktivitási koefficiens, c az oldat koncentrációja. (Az aktivitási koefficiens jelölése változik az összetételt jellemző mennyiséggel. A móltörtre vonatkoztatva f_i , molalításra vonatkoztatva γ_i és koncentrációra vonatkoztatva y_i .) Ha az egyik oldatot olyan hígunk választjuk,

hogy benne $y_{\pm}=1$ legyen, akkor a másik oldatra vonatkozó y_{\pm} -t c_1 , c_2 és z ismeretében, valamint E_{MF} mérésével meghatározhatjuk. E_{MF} értékének ± 1 mV körüli bizonytalansága kb. $\pm 0,02$ hibát okoz az aktivitási együtthatóban.

2. Erős elektrolitok aktivitási koefficiensének meghatározására viszonylag egyszerű eljárás az idegen ionok hatására bekövetkező oldhatóságváltozás mérése.

Egy oldhatósági egyensúlyra



az egyensúlyi állandó

$$K_a = a_K^m \cdot a_A^n = \left(\frac{y_K c_K}{c^0} \right)^m \left(\frac{y_A c_A}{c^0} \right)^n \quad (4.64)$$

ahol a az aktivitás, c^0 a standard koncentráció (1 mol dm^{-3}). A koncentrációkkal kifejezett K_c , az ún. oldhatósági szorzat

$$\left(\frac{c_K}{c^0} \right)^m \cdot \left(\frac{c_A}{c^0} \right)^n = \frac{K_a}{y_K^m \cdot y_A^n} = K_c \quad (4.65)$$

Legyen

$$K_a = y_{K,0}^m \cdot y_{A,0}^n \cdot K_{c,0} \quad (4.66)$$

tiszta vízben és

$$K_a = y_K^m \cdot y_A^n \cdot K_c = y_{\pm}^{m+n} \cdot K_c \quad (4.67)$$

az idegen ionok jelenlétében. Ha a kérdéses elektrolit tiszta vízben alig oldódik, tehát telített oldata is igen híg, akkor $y_{A,0} \approx y_{K,0} \approx 1$, és a közepes aktivitási koefficiens meghatározható a koncentrációkkal kifejezett oldhatósági szorzatokból:

$$y_{\pm} = \sqrt[m+n]{y_K^m \cdot y_A^n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{c,0}}{K_c}} \quad (4.68)$$

Mivel a telített oldat általában nem eléggé híg ahhoz, hogy az aktivitási koefficienseket egységnyinek tekintsük, azért az idegen elektrolit különböző koncentrációjú oldatában végzett oldhatósági mérések eredményeit zérus koncentrációhoz extrapolálva kell $K_{c,0}$ értékét meghatároznunk.

Az aktivitási koefficiens kísérleti meghatározása az előbbi két eljárás mellett az elektrolit gőznyomásából, gyenge elektrolitok oldataiban a disszociációs állandónak idegen ionok hatására bekövetkező változásából, valamint az oldószer aktivitási koefficienséből is lehetséges.

4.4 Függelék

4.4.1 A Poisson-féle kifejezés származtatása

A Poisson-féle egyenletet a Gauss-tételből kiindulva vezethetjük le.

$$\oint_F X_n df = \frac{1}{\epsilon} \sum_i Q_i \quad \left(= \frac{1}{\epsilon} \int_V \rho dV \right) \quad \text{F(4.1)}$$

ahol X_n a térerősségnek a df felületelemre eső normális irányú komponense, Q_i valamely F -en belüli töltés, ρ pedig a töltéssűrűség. Ezek szerint tehát egy tetszőleges zárt F felületen átmenő elektromos erőfluxus egyenlő az F -en belüli töltések algebrai összegének $1/\epsilon$ -szorosával, ill. a töltéssűrűség térfogati integráljának $1/\epsilon$ -szorosával.

A Gauss-tételből következően gömbszimmetrikus esetben

$$\oint_F X_n df = X_r 4\pi r^2 = \frac{1}{\epsilon} \int_V \rho_r dV = \frac{1}{\epsilon} \int_0^r \rho_r 4\pi r^2 dr \quad \text{F(4.2)}$$

Mivel

$$X_r = - \frac{d\psi_r}{dr} \quad \text{F(4.3)}$$

ezért

$$r^2 \frac{d\psi_r}{dr} = - \frac{1}{\epsilon} \int_0^r \rho_r r^2 dr \quad \text{F(4.4)}$$

r szerint deriválva

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = - \frac{1}{\epsilon} \rho_r r^2 \quad \text{F(4.5)}$$

átrendezve

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = - \frac{\rho_r}{\epsilon} \quad \text{F(4.6)}$$

4.4.2 A potenciál helyfüggésének származtatása

(4.19) meglehetősen nehezen kezelhető ebben a formában és sokkal egyszerűbb alakra hozhatjuk a következő helyettesítéssel:

$$\psi_r = \frac{q}{r} \quad \text{F(4.7)}$$

Könnyen belátható helyettesítéssel, hogy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 q}{dr^2} \quad \text{F(4.8)}$$

Ezt felhasználva

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 q}{dr^2} = \kappa^2 \frac{q}{r} \quad \text{F(4.9)}$$

vagy

$$\frac{d^2 q}{dr^2} = \kappa^2 q \quad \text{F(4.10)}$$

Ez egy közönséges, hiányos másodrendű differenciálegyenlet, amelynek általános megoldása:

$$q = A \exp(-\kappa r) + B \exp(\kappa r) \quad \text{F(4.11)}$$

alakban adható meg, amelyből (4.g) figyelembevételével

$$\psi_r = A \frac{\exp(-\kappa r)}{r} + B \frac{\exp(\kappa r)}{r} \quad \text{F(4.12)}$$

4.4.3 Az ionatmoszférából származó potenciál

Bontsuk fel a tetszőleges r távolságban fellépő potenciált (ψ_r) két részre. Az egyik a központi iontól származó rész (ψ_{ion}), a másik az ionatmoszférától származó (ψ_{ionatm}). (Különböző töltésektől származó térerősségek vektoriálisan, így a potenciálok skalárisan összegződnek a tér egy adott pontjában)

$$\psi_r = \psi_{ion} + \psi_{ionatm} \quad \text{F(4.13)}$$

Ugyanakkor a pontszerűnek tartott központi ion potenciálja az adott távolságban (2.10)-nek megfelelően:

$$\psi_{ion} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \quad \text{F(4.14)}$$

ψ_r (4.25) kifejezéséből és F(4.13), F(4.14) egyenletekből ψ_{ionatm} megadható.

$$\psi_{ionatm} = \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \right) - \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \right) \quad \text{F(4.15)}$$

Ennek a potenciálnak az értéke a központi ion helyén, azaz $r = 0$ -nál

$$(\psi_{ionatm})_{r=0} = \lim_{r \rightarrow 0} \psi_{ionatm} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\exp(-\kappa r) - 1}{r} \quad \text{F(4.16)}$$

Mivel ψ_{ionatm} $r = 0$ -nál $0/0$ alakú határozatlan kifejezés, ezért a l'Hospital-szabályt alkalmazzuk:

azaz

$$\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\exp(-\kappa r) - 1}{r} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{-\kappa \exp(-\kappa r)}{1} = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad \text{F(4.18)}$$

$$(\psi_{ionatm})_{r=0} = \frac{-z_i e}{4\pi\epsilon\kappa^{-1}} \quad \text{F(4.17)}$$

4.4.4 Feltöltési munka

Mivel az ionatmoszféra végső töltése $-z_i e$, ezért a feltöltési munka:

$$W = \int_0^{-z_i e} \psi_r dq \quad \text{F(4.19)}$$

dq viszont eloszlik az egész térben 0-tól ∞ -ig, és egy adott dr sugarú gömbhájban csupán

$$dQ = \rho_r 4\pi r^2 dr \quad \text{F(4.20)}$$

dr szerinti növekménye jelentkezik csak, azaz

$$\frac{d\left(\frac{dQ}{dr}\right)}{dq} = \frac{d^2 Q}{dr dq} = \frac{d(\rho_r 4\pi r^2)}{dq} \quad \text{F(4.21)}$$

Ennek r szerinti integrálja az egész térben adja dq -t.

Ezt F(4.19)-be helyettesítve, figyelembe véve, hogy a feltöltés $q = 0$ -tól $-z_i e$ -ig az egész térben, azaz $r = 0$ -tól ∞ -ig történik változó ψ_r -nél

$$W = \int_0^{-z_i e} \int_0^\infty \psi_r \frac{d(\rho_r 4\pi r^2)}{dq} dr dq \quad \text{F(4.22)}$$

Mivel csak az ionatmoszféra feltöltési munkájára vagyunk kíváncsiak a központi ion jelenlétében, ezért ψ_r a központi ion potenciálja az r helyen. Kifejtve F(4.22) egyenletet

$$W = \int_0^{-z_i e} \int_0^\infty \frac{q}{4\pi\epsilon r} \frac{-\kappa^2 \exp(-\kappa r)}{4\pi r} 4\pi r^2 dr dq = \frac{(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \int_0^\infty -\kappa \exp(-\kappa r) dr = -\frac{(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \quad \text{F(4.23)}$$

Azaz az ionatmoszféra feltöltési munkájával ugyanúgy leírható a kölcsönhatás.

Megjegyzés: az F(4.23) és a (4.36) egyenletek közös vonása, hogy nem a teljes rendszer feltöltési munkáját számolja, hanem ennek csak az i -edik fajta ionra vonatkozó részét. Azaz nem szabadentalpiát, hanem parciális szabadentalpia változást, miként a kémiai potenciált definiáltuk.

5. Ionok transzportja oldatokban, elektromos vezetés

5.1 Alapfogalmak

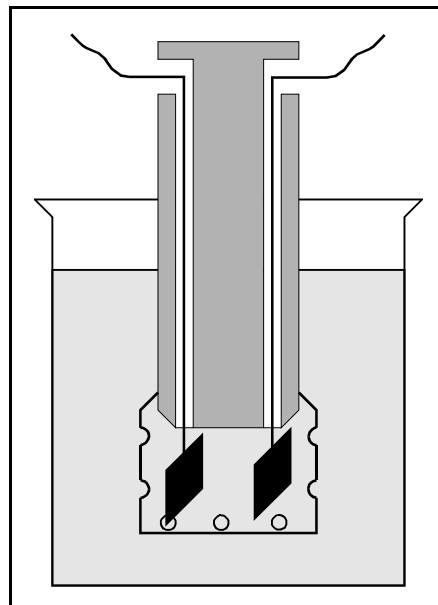
Az ionok nemcsak nyomáskülönbség vagy koncentrációkülönbség hatására mozdulhatnak el egy elektrolit oldatban, hanem, mint töltött részecskék, potenciálkülönbség hatására is. Ionok áramlását elektromos tér hatására migrációnak nevezzük.

Az elektromos tér hatására történő ionelmozdulás különböző sajátosságainak vizsgálata előtt néhány alapvető fogalmat kell tisztáznunk.

Egy homogén vezetőben folyó áram erőssége arányos a vezető két vége közötti feszültséggel, $I=G \cdot U$, ahol G a vezetés (az elektromos ellenállás, R reciproka). Mivel különböző hosszúságú és keresztmetszetű vezetők vezetése eltérő, ezért az anyagok tulajdonságainak összevethetősége érdekében definiáljuk az egységnyi hosszúságra és keresztmetszetre vonatkoztatott vezetést, az ún. fajlagos vezetést (κ). (Ez nyilván a fajlagos ellenállás reciproka.) Ez definíció szerint

$$\kappa = \frac{j}{X} \quad (5.1)$$

ahol j az egységnyi felületen átfolyó áram, azaz az áramsűrűség, X pedig az elektromos térerősség, ami homogén elektromos térben az egységnyi hosszúságra eső potenciálkülönbség, feszültség. (Ezek szerint κ az egységnyi élhosszúságú kocka vezetése, ha az áram a szembenálló lappárra merőlegesen halad, ld. 5.3 ábra.) A KCl oldat fajlagos vezetését az 5.1 táblázat tartalmazza.



5.1 ábra Vezetőképességi cella (harangelektrod)

5.1 táblázat

KCl oldatok fajlagos vezetése különböző koncentrációknál és hőmérsékleteken

c/ mol dm ⁻³	κ /(S·cm ⁻¹)		
	273,15 K	291,15 K	298,15 K
1,00	0,06514	0,09779	0,11187
0,10	0,00713	0,01116	0,01290
0,01	0,00077	0,00122	0,00143

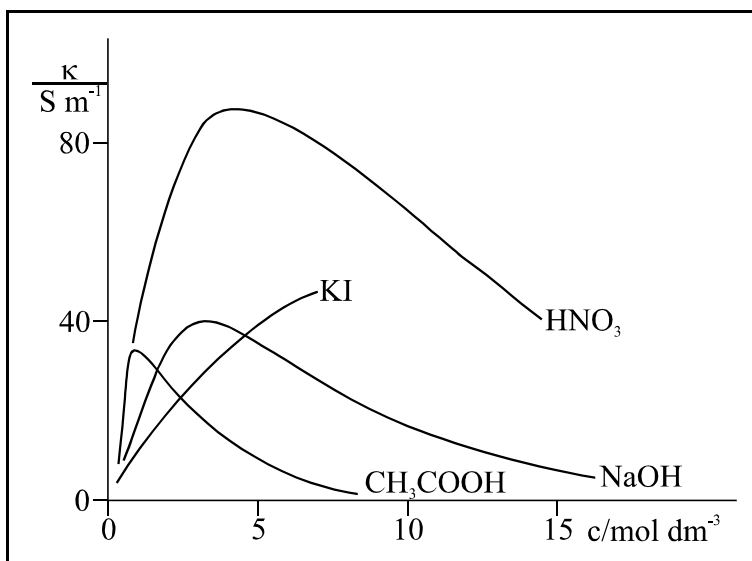
Az elektrolitok fajlagos vezetését ún. vezetőképességi cellában mérik (5.1 ábra). Mivel az

elektrolit ellenállása az elektródok méretétől, távolságától, alakjától, továbbá attól is függ, hogy a folyadék szintje hol áll, ezért a vezetési méréseket ezek változatlan értéke mellett kell végrehajtani az összehasonlíthatóság érdekében. A méréseknél el kell kerülni az elektródok polarizációját (lásd később), ezért a vezetést váltakozó árammal mérik. A vezetési cellában levő elektrolit vezetésének (G) vagy ellenállásának (R) mérésével a fajlagos vezetés:

$$\kappa = k_{cell} G = \frac{k_{cell}}{R} \quad (5.2)$$

ahol k_{cell} a vezetési cella összeállításától (geometriájától) függő cellaállandó.

Elektrolitoldatok vezetési sajátosságainak összehasonlítására a fajlagos vezetés nem elégségesen definiált, hiszen az elektrolit koncentrációjának változtatásával a vezetésben résztvevő részecskék száma változik egységnyi térfogatban, így a koncentráció függvényében a fajlagos vezetés is változik (5.2 ábra). Tiszta oldószertől indulva a fajlagos vezetés növekszik a vezetésben résztvevő ionok számának növekedésével. Egyes



5.2 ábra Különböző elektrolitok fajlagos vezetése a koncentráció függvényében.

elektrolitoknál κ egy adott koncentrációérték elérése után csökken, aminek elsődleges oka a vezetésben résztvevő ionok számának csökkenése asszociáció vagy ionpárképződés miatt.

Az elektrolitoldatok vezetésének összehasonlíthatósága miatt definiáljunk egy olyan paramétert, amely mindig azonos számú részecske vezetésére utal az oldat koncentrációjától függetlenül. Ez a moláris fajlagos vezetés, Λ_m , ami definíciószerűen:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V \quad (5.3)$$

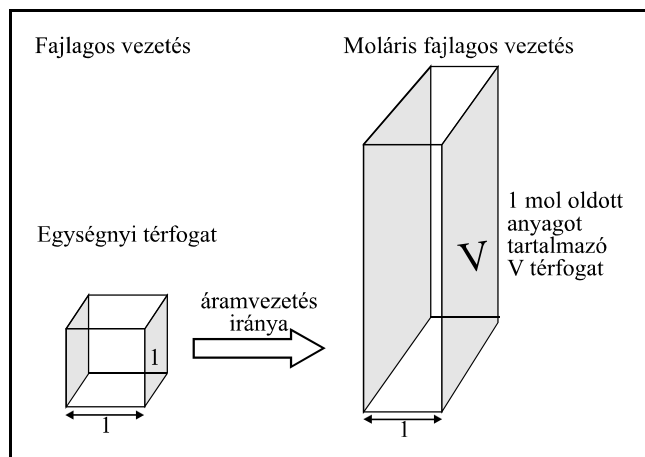
ahol c az elektrolitoldat koncentrációja, ill. V a hígítása.

κ definíciójából és a (5.3) egyenletből megállapítható, hogy Λ_m akkora térfogatú elektrolit vezetése, amelyben egységnyi anyagmennyiségű oldott anyag van (5.3 ábra).

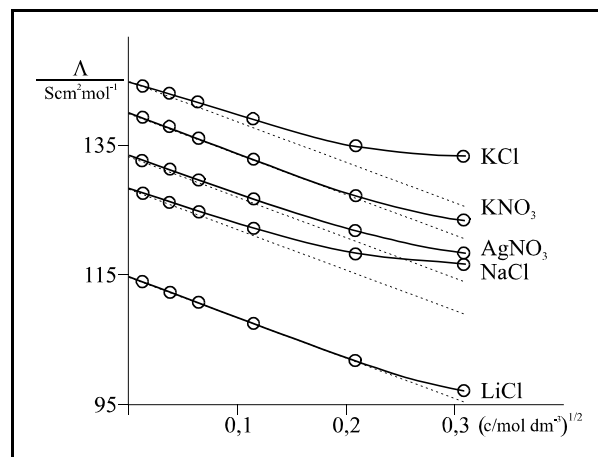
Λ megadásánál mindig definiálni kell azt a sztöchiometriai egységet (képletet), amelyre a c koncentráció vonatkozik (pl. $\Lambda(\text{ZnCl}_2)$, $\Lambda(1/2 \text{ZnCl}_2)$, stb.).

A moláris fajlagos vezetés a tapasztalatok szerint, a normalizálás ellenére, változik a koncentrációval, a koncentráció csökkenésével (ill. a hígítás növekedésével) növekszik (5.4 ábra), s

végtelen híg oldatnál egy határértéket ér el.



5.3 ábra A fajlagos vezetetés és a moláris fajlagos vezetetés közvetlen meghatározására szolgáló cellák.



5.4 ábra A moláris fajlagos vezetetés változása néhány elektrolitnál.

5.2 Az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye

Eddig az elektrolitok áramvezetésének tapasztalati leírásával foglalkoztunk. Ismert azonban, hogy az elektrolitoldatokban az áram vezetését ionok elmozdulása biztosítja. Adott elektromos erőterénél az ionok töltésük által meghatározott irányban mozognak. Ez a mozgás zeg-zugos, és csak átlagos irányát tekintve felel meg az elektromos tér irányának. (Innen ered az ion-vándorlás kifejezés.) Az áram irányára vonatkozóan a pozitív töltések elmozdulását adjuk meg megállapodászerűen. Az elektroliton átfolyó teljes áram az anionok és kationok elmozdulásából származó részáramok összege, ill. az áramsűrűsége ugyanúgy:

$$j = \sum_k j_k - \sum_a j_a = \sum_i |j_i| \quad (5.4)$$

ahol a az anion, k a kation, és i általában az ion jelzésére szolgáló index.

Az ionok az elektromos tér bekapcsolását követően gyorsulnak, ám kb. 10^{-11} - 10^{-12} s alatt átlagos sebességük állandóvá válik annak következtében, hogy a mozgással szemben súrlódás lép fel. Tapasztalati tény, hogy az ionok sebessége arányos a mozgást kiváltó elektromos térerősséggel, ezért a mozgásuk jellemzésére az ún. elektromos mozgékonytságot (u) alkalmazhatjuk a következő definíciónak megfelelően:

$$u_i = \left| \frac{v_i}{X} \right| \quad (5.5)$$

ahol v_i az X térerősség mellett kialakuló, az oldószerre vonatkoztatott átlagsebesség. (u_i tehát számértékben az egységnyi térerősségnél kialakuló átlagsebesség nagyságát jelenti.)

Az áramvezetésre molekuláris szinten jellemző mozgékonyságokkal kifejezhetjük a korábban definiált fajlagos vezetést, ill. moláris fajlagos vezetést is.

$v_i = u_i X$ sebesség mellett ugyanis dt idő alatt egy A keresztmetszeten:

$$dn_i = c_i dV = c_i A dx = c_i A v_i dt = c_i A u_i X dt \quad (5.6)$$

anyagmennyiség halad át az i -edik ionból. c_i a koncentráció, dV a térfogat, amelyből dt idő alatt az i -edik anyag át tud haladni az A felületen, dx a dt idő alatt megtett út. A dn_i anyagmennyiségű z_i töltésű ion által szállított töltésmennyiség tehát

$$dQ = |z_i| F dn_i = |z_i| F c_i A u_i X dt \quad (5.7)$$

ahol F a Faraday állandó. (Az ion töltésének abszolút értékét kell vennünk, mivel a mozgékonyt is abszolút értékben definiáltuk.) Azaz az i -edik ion által biztosított áramsűrűség:

$$j_i = \frac{I}{A} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = |z_i| F c_i u_i X \quad (5.8)$$

Az elektroliton átfolyó áram az egyes ionok által szállított részárámok összege, így a teljes áramsűrűsége:

$$j = \sum_i |z_i| F c_i u_i X \quad (5.9)$$

κ definícióegyenletéből:

$$\kappa = \frac{j}{X} = \sum_i |z_i| F c_i u_i \quad (5.10)$$

Ez biner elektrolit esetén, ha a két ion töltése egyenlő, egyszerűsödik,

$$\kappa = z F c (u_k + u_a) \quad (5.11)$$

ahol z az ionok töltése, u_k és u_a a kationok és az anionok elektromos mozgékonyága.

A moláris fajlagos vezetés definíciójának megfelelően:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = z F (u_k + u_a) \quad (5.12)$$

Definiálva az ún. ionos moláris fajlagos vezetést:

$$\lambda_i = |z_i| F u_i \quad (5.13)$$

az elektrolitoldat moláris fajlagos vezetése az ionok moláris fajlagos vezetésével is kifejezhető:

$$\Lambda_m = \lambda_k + \lambda_a \quad (5.14)$$

Ha a c analitikai koncentrációjú elektrolitnak csak α része szolgáltat szabad ionokat, akkor (5.10-11)-ben c_i helyére $\alpha \cdot c$ kerül, s így

$$\Lambda = \alpha z F (u_k + u_a) = \alpha (\lambda_k + \lambda_a) \quad (5.15)$$

Az egyenletben α a szabad ionok hányadát jelző szám, ami gyenge elektrolitoknál a disszociációfok, erős elektrolitoknál pedig az a hányad, amely az ionpárképződés mellett is szabad ion marad. Mindkét esetben α értéke az analitikai koncentráció függvénye, így természetesen a moláris fajlagos vezetés változik a koncentrációval. Az oldat hígításának növekedésével az asszociációfok

csökken, a disszociációfok nő, s végtelen híg oldatban nulla, ill. egy lesz az értéke. Ekkor az ionok olyan távol vannak egymástól, hogy közöttük nincs kölcsönhatás. A moláris fajlagos vezetéknek a határértéke pedig nulla koncentrációnál:

$$\Lambda_0 = \lambda_{k,0} + \lambda_{a,0} \quad (5.16)$$

Vagyis az oldat moláris fajlagos vezetése végtelen híg oldatban egyszerűen az összege az ionok moláris fajlagos vezetéseinek végtelen híg oldatban, azaz az ionok mozgása független az oldatban jelenlevő többi ion mozgásától. Ez az ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye.

Néhány ion elektromos mozgékonyága és moláris fajlagos vezetése végtelen híg oldatban a 5.2 táblázatban található.

5.2 táblázat
Néhány ion mozgékonyága és moláris fajlagos vezetése

Kation	$u_+ \cdot 10^{-4}$	λ_+	Anion	$u_- \cdot 10^{-4}$	λ_-
	cm^2/Vs	$\text{cm}^2/\Omega \text{ mol}$		cm^2/Vs	$\text{cm}^2/\Omega \text{ mol}$
H ⁺	36,25	349,8	OH ⁻	20,67	199,5
K ⁺	7,61	73,5	Br ⁻	8,12	78,4
Na ⁺	5,19	50,1	I ⁻	7,96	76,8
Li ⁺	4,01	38,7	Cl ⁻	7,91	76,3
1/2Ba ²⁺	6,59	63,6	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,24	40,9

5.3 Átviteli szám

Az elektrolit oldaton átfolyó áram nem egyenlően oszlik meg a résztvevő ionok között. A résztvétel mértékét az ún. átviteli számot a

$$t_i = \frac{|j_i|}{\sum_k |j_k|} \quad (5.17)$$

arányal definiálhatjuk (a k index végigfut az összes oldatban jelenlevő ionon), amelyből következik, hogy az oldat ionjaira vonatkozóan

$$\sum_i t_i = 1 \quad (5.18)$$

Biner elektrolitra könnyen belátható, hogy

$$t_k = \frac{j_k}{j_k + |j_a|} = \frac{u_k}{u_k + u_a}$$

és

(5.19)

$$t_a = \frac{u_a}{u_k + u_a}$$

(ld. 5.8-9 egyenletek.)

Az áramvezetésében való részvétel tehát az oldatban jelenlevő ionfajták mozgékonyaságától függ, és így egy ion átviteli száma az oldat összetételével változik. Az átviteli szám, többek között, az elektrolitoldat elektrolízisekor az anód, ill. a katód körüli térben létrejövő koncentráció változásából határozható meg. Ugyanis, ha az anion átviteli száma t_a , a kation átviteli száma $t_k = (1 - t_a)$, és 1 mól töltést visszük át az elektrolízis során, akkor a katód körüli térből 1 mól töltésű kationt választunk le, ám ide $(1 - t_a)$ mól töltésű kation érkezik, valamint t_a anion távozik el. A kation mennyiségében bekövetkező csökkenés $1 - (1 - t_a)$, azaz t_a , ami megegyezik az anionok mennyiségének csökkenésével. A katód körüli térben tehát az anionok átviteli számának megfelelő a koncentráció csökkenése. Az anód körüli térre hasonlóan kimutatható, hogy a kationok átviteli számával arányos a csökkenés, ha az anód nem oldódik és a növekedés, ha az anód oldódik.

Az elektrolitoldatban lejátszódó komplexképződés hatására az átviteli szám 0 alatti és 1 fölötti értékű is lehet. Ez a sajátosság biztos jele a komplexképződésnek.

5.4 Elektrolitoldatok elektromos vezetését befolyásoló tényezők

Az elektrolitoldatok vezetési sajátosságait a vezetésben résztvevő ionok száma és mozgékonyaságuk értéke határozza meg.

Az ionok számát potenciális elektrolitból készült oldatnál disszociációs egyensúly változtatásával befolyásolhatjuk, valódi elektrolitból készült oldat esetén viszont az ionpárképződés csökkenti a vezetésben résztvevő ionok mennyiségét.

Potenciális elektrolitnak nevezzük a tiszta állapotban kovalens kötésű vegyületeket, amelyekből az oldószerrel történő kölcsönhatás folytán képződnek ionok, pl. HCl, H₂SO₄, stb. Valódi elektrolitnak nevezzük azokat a anyagokat, amelyek tiszta állapotban is ionokat tartalmaznak, pl. alkáli-halogenidek.

5.4.1 A disszociáció hatása

Ha a disszociációs egyensúlyban vannak az ionok (ún. gyenge elektrolit), akkor a vezetési sajátosságokat az egyensúlyi állandó számítására is használhatjuk. Legyen például a moláris fajlagos

vezetés egy teljesen disszociált, azaz végtelen híg oldatban, egy egy-egy vegyértékű ($z = 1$) biner elektrolitra:

$$\Lambda_0 = F(u_{k,0} + u_{a,0}) \quad (5.20)$$

és α disszociációfok mellett, ha az ionok közötti kölcsönhatás még elhanyagolható (azaz a gyenge elektrolit elég híg oldatában a mozgékonyságok nem változnak):

$$\Lambda_c = \alpha F(u_{k,0} + u_{a,0}) \quad (5.21)$$

(Fontos tudnunk, hogy Λ_0 értékét közvetlen kísérleti úton nem nyerhetjük, hanem csak számíthatjuk az ionok mozgékonyági adataiból, mivel a teljes disszociáció ilyen esetekben általában nem biztosítható az oldat hígításával. Λ_c viszont meghatározható.)

A disszociációfok az (5.20), (5.21) egyenletekből

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad (5.22)$$

Ha egy



egyensúlyra híg oldatban (aktivitási együtthatók ≈ 1) a disszociációs állandó:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]c^0} \quad (5.24)$$

és

$$[K^+] = \alpha c, [A^-] = \alpha c, [KA] = (1 - \alpha)c \quad (5.25)$$

akkor

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)c^0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)c^0 V} \quad (5.26)$$

ahol $V=1/c$ a hígítás. α helyettesítésével (5.22)-ből

$$K_d = \frac{\Lambda_c^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)c^0} = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)c^0 V} \quad (5.27)$$

Ez az ún. Ostwald-féle hígítási törvény, amely a disszociációs állandó számítására hasznosítható híg oldatok esetén (aktivitási együtthatók ≈ 1).

5.4.2 Az ionpár képződés hatása

Az ionpár képződés, amely nemvizes oldószereknél gyenge szolvatáció esetén jelentkezik, hatásában hasonló eredményre vezet, mint a disszociációs egyensúly. Ennél a jelenségnél az ionos állapot nem szűnik meg, ám az ionpár kifelé semleges képződményként viselkedik, s így nem vesz részt az áramvezetésben.

Legyen egy



egyensúlyra

$$K_{IP} = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \frac{1}{c_a} \frac{y_{IP}}{y_{\pm}^2} \quad (5.29)$$

ahol θ az ún. asszociációfok, c_a az analitikai koncentráció, y_{\pm} a közepes aktivitási koefficiens. Mivel

$$\kappa = zF(u_{M^+} + u_{A^-})c = zF(u_{M^+} + u_{A^-}) \frac{c}{c_a} c_a \quad (5.30)$$

ahol c a szabad ionokra vonatkozó koncentráció, és a szabad ionkoncentráció és az analitikai koncentráció viszonya:

$$\frac{c}{c_a} = 1 - \theta \quad (5.31)$$

ezért

$$\kappa = zF(u_{M^+} + u_{A^-})(1 - \theta)c_a \quad (5.32)$$

Ennek megfelelően a moláris fajlagos vezetés:

$$\Lambda = zF(u_{M^+} + u_{A^-})(1 - \theta) \quad (5.33)$$

Tehát az ionpár képződés ugyanúgy befolyásolja az elektrolitoldat moláris fajlagos vezetését, mint a gyenge elektrolitok disszociációja.

5.4.3 Az ionatmoszféra hatása

Az előzőekben az oldat vezetésének változását vizsgáltuk a vezetésben résztvevő ionok számának változása következtében. A vezetés azonban változhat más okok miatt is. Ezeket erős elektrolitok példáját véve tekintjük át.

Erős elektrolitnak nevezzük azt az oldatot, amelynél a vezetésben résztvevő ionok számát a hígítás nem befolyásolja. Ilyen oldat képződik valódi elektrolitból, vagy teljesen disszociáló potenciális elektrolit esetén. A tapasztalat szerint erős elektrolitoknál a moláris fajlagos vezetési függ a koncentrációtól:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (5.34)$$

ahol A konstans és Λ_0 a végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetése. (5.34) az ún. Kohlrausch-féle négyzetgyök törvény (ld. 5.5 ábra). Ha a moláris fajlagos vezetést az ionmozgékonyságokkal írjuk fel egy-egy vegyértékű ($z = 1$) biner elektrolitra:

$$\Lambda_0 = F(u_{+,0} + u_{-,0})$$

$$\text{és} \quad (5.35)$$

$$\Lambda_c = F(u_+ + u_-)$$

(5.34) és (5.35) összehasonlításából látható, hogy

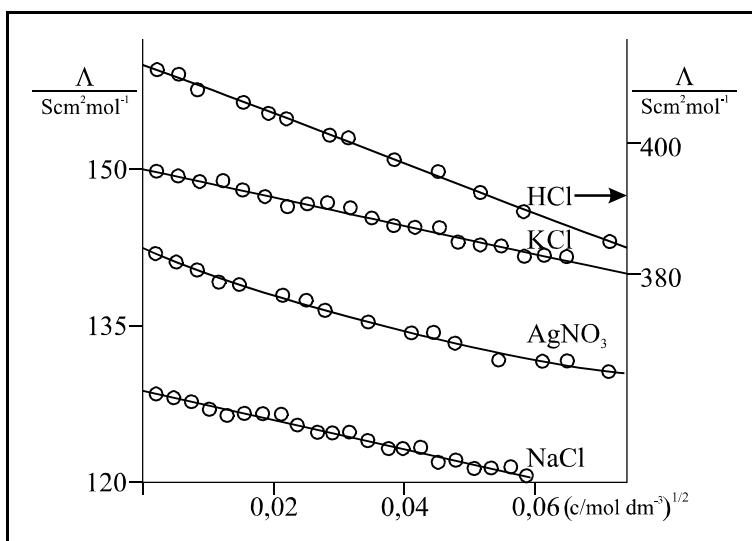
$$u_+ = u_{+,0} - A' \sqrt{c_+}$$

$$(5.36)$$

$$u_- = u_{-,0} - A' \sqrt{c_-}$$

azaz a moláris fajlagos vezetés változása az ionmozgékonyosság változásának a következménye.

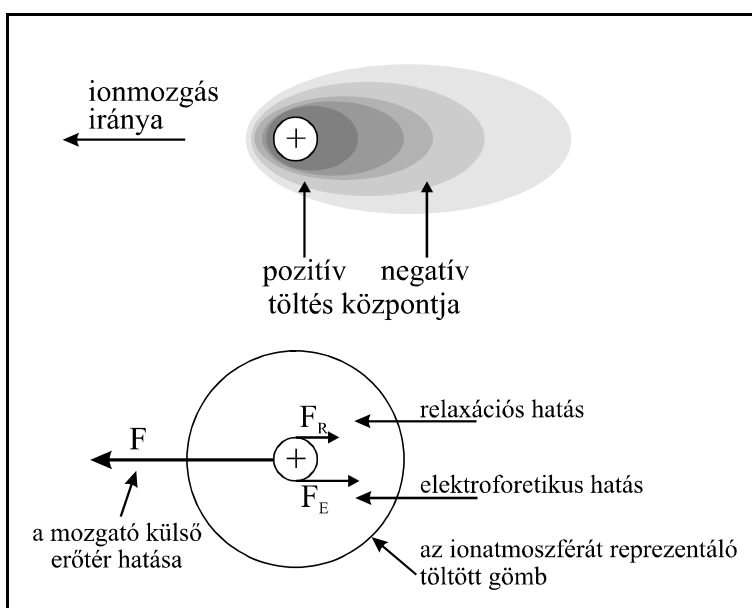
A (5.34, 5.36) összefüggés értelmezéséhez két hatást kell figyelembe venni. Az egyik az, hogy az elektromos tér hatására elmozduló ion mozgása során vele szemben mozgó, ellentétes töltésű ionok áramában halad, vagy másképpen megfogalmazva, az ion ellentétes irányba mozog, mint az ionatmoszférája. Ez a mozgást akadályozó tényező az elektroforetikus hatás.



5.5 ábra A moláris fajlagos vezetés számított és mért értéke néhány elektrolit híg oldatában

A másik hatás az, hogy az elmozduló ion nem semleges környezetből, hanem az ellentétes töltésű ionatmoszféra középpontjából indul el. Kilépve onnan, az ionatmoszférának át kellene rendeződni, összeomlani az ion mögött és felépülni az ion előtt. A mozgás miatt azonban az ionatmoszféra mindig késésben van, a gömbszimmetrikus eloszlás helyett a töltések "tojás alakú" eloszlást mutatnak az ion mozgásának irányában (ld. 5.6 ábra).

Ennek következtében a központi ion és az ionatmoszféra töltésének középpontja nem esik egybe, s a töltésszeparáció a



5.6 ábra Az ionatmoszféra eloszlása egy mozgó központi ion körül. A mozgó ionra ható erők összegzése.

külső térerő ellenében egy fékező erőt hoz létre. Ez a hatás tehát az ionatmoszféra folyamatos összeomlásának (relaxációjának) és felépülésének következménye, s relaxációs hatásnak hívjuk.

A két hatás kvantitatív kifejtése a Debye-Hückel elmélet alapján lehetséges, hosszadalmassága miatt azonban itt ettől eltekintünk. A két hatást leíró összefüggés a Debye-Hückel-Onsager-féle egyenlet, amely az ionok mozgékonyására felírva egy biner, azonos töltésű elektrolitra:

$$u = u_0 - \left[\frac{A' \cdot z^2}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} + \frac{B' \cdot z}{(\epsilon T)^{3/2}} u_0 \right] \sqrt{c} \quad (5.37)$$

ahol η és ϵ az oldószerre vonatkozó adatok, u_0 a végtelen híg oldatra extrapolált mozgékonyág. A moláris fajlagos vezetés kifejezve ennek segítségével, ill. összevonva az állandókat:

$$\Lambda = \Lambda_0 + (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} = \Lambda_0 - \text{konst} \cdot \sqrt{c} \quad (5.38)$$

A (5.37) és (5.38) egybevetéséből a Kohlrausch-féle négyzetgyöktörvény állandójának tartalma adható meg. (5.37)-ben az első tag az elektroforetikus, a második a relaxációs hatást írja le. Ezzel kapcsolatban erős elektrolitokra definiálják a

$$f_\Lambda = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \quad (5.39)$$

ún. vezetési együtthatót, amelynek tartalmára (5.37)-ből kaphatunk felvilágosítást.

5.4.4 Az elektromos tér hatása

Szokásos kísérleti körülmények mellett egy elektrolit ellenállása állandó, ezért alkalmazható rá az Ohm törvény. Rendkívül nagy, $10^4 - 10^5$ V/cm potenciálgradiens hatására azonban megnő a vezetés (Wien-effektus).

A vezetés általánosan

$$\Lambda_c = \alpha f_\Lambda \Lambda_0 \quad (5.40)$$

alakban írható, és az előbbi hatás oka

$$d\Lambda_c = \alpha f_\Lambda \left(\frac{\partial \Lambda_0}{\partial X} \right) dX + \alpha \Lambda_0 \left(\frac{\partial f_\Lambda}{\partial X} \right) dX + f_\Lambda \Lambda_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial X} \right) dX \quad (5.41)$$

mindhárom koefficiensénél kereshető. A $\partial \Lambda_0 / \partial X \neq 0$ azt jelentené, hogy végtelen híg oldatban a vezetés változik a térerősséggel, aminek csak az lehetne az oka, hogy az ionok mozgásánál fellépő súrlódás változik. Ez azonban csak rendkívül nagy sebességnél igaz, így az első tag elhanyagolható. A $\partial \alpha / \partial X = 0$ erős elektrolitoknál, mivel $\alpha = 1$. Gyenge elektrolitoknál, igen nagy térerősség esetén α változása is hozzájárul a vezetés növekedéséhez. $\partial f_\Lambda / \partial X > 0$, ami azt jelzi, hogy nagy térerősség hatására megnő az ionok mozgékonyága. Ez a sajátság azzal értelmezhető, hogy a nagy térerősség hatására a gyorsan mozgó ion hamarabb kikerül egy térfogatelemből mint az ionatmoszféra kialakulna, így a relaxációs

hatás elmarad és az elektroforetikus is. A moláris fajlagos vezetékesség a véges hígítású oldatban tehát közelít a végtelen híg oldathoz tartozó értékhez, ahogy a télerősség nő.

Nagyfrekvenciájú váltakozó áram hatására is növekszik a vezetékesség. Mivel az ionatmoszféra relaxációs ideje

$$\tau \approx \frac{10^{-10}}{zc} \text{ [s]} \quad (5.42)$$

(ennyi idő alatt csökken az ionatmoszféra töltésének értéke e-ad részére), ezért

$$v = \frac{1}{\tau} = zc \cdot 10^{10} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (5.43)$$

frekvenciánál nagyobb frekvencia vezetékességnövekedést okoz a relaxációs effektus elmaradása miatt. Itt azonban az elektroforetikus hatás megmarad.

5.4.5 A hőmérséklet hatása

A hőmérséklet hatását a

$$\frac{d\Lambda_c}{dT} = \alpha f_\Lambda \left(\frac{\partial \Lambda_0}{\partial T} \right) + \alpha \Lambda_0 \left(\frac{\partial f_\Lambda}{\partial T} \right) + f_\Lambda \Lambda_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \quad (5.44)$$

kifejezés egyes tagjainak vizsgálatából követhetjük.

Az ionok mozgékonyasága (így Λ_0) nő a hőmérséklettel. A változás kb. 2% fokként vizes oldatok esetén, és ez megfelel a víz belső súrlódásában bekövetkező csökkenésnek. Ez a sajátság a hidratált ion elmozdulását jelzi és egyben bizonyítja magát a hidratációt is.

A vezetékességi együttható a Debye-Hückel-Onsager-féle egyenlet tartalmának megfelelően változik a hőmérséklettel azon keresztül is, hogy az egyenletben η , ϵ és Λ_0 is hőmérsékletfüggő.

A disszociációfok változásától erős elektrolitok esetén eltekinthetünk. Gyenge elektrolitoknál α általában maximum görbe szerint változik, ami arra vezethető vissza, hogy a hőmérséklet kezdetben az egyensúlyi helyzet eltolását eredményezi, a továbbiak során azonban az oldószer permittivitásának csökkenése a disszociáció visszaszorulására vezet.

5.4.6 Az oldószer hatása

Valamely közegben mozgó testre a mozgását fékező közegellenállás hat. Egy r sugarú gömb v sebességű mozgásakor η viszkozitású folyadékban a Stokes törvénynek megfelelően ez a súrlódási erő:

$$F = -6\pi\eta r v \quad (5.45)$$

Azaz a súrlódás ellenében F erőt kell alkalmazni, hogy egyenletes v sebességet érjünk el. Ha egy oldatban v_i átlagos sebességgel mozgó iont egy η viszkozitású közegben mozgó r_i sugarú, $z_i e$ töltésű

gömbnek tekintünk, akkor az elektromos tér miatt ráható erő ellentétesen egyenlő a Stokes törvénnyel kifejezett súrlódási erővel, azaz

$$z_i e X = 6\pi\eta r_i v_i \quad (5.46)$$

Átrendezve az egyenletet:

$$\frac{v_i}{X} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} = u_i \quad (5.47)$$

Azaz ezekkel a közelítésekkel az ion elektromos mozgékonyága csak az ion adott oldószerbeli sugarától és az oldószer viszkozitásától függ. Biner elektrolitra tehát:

$$F(u_+ + u_-)\eta \text{ azaz } \Lambda\eta = \text{konstans} \quad (5.48)$$

ha r_i nem változik az oldószerrel, egyébként

$$\Lambda\eta r = \text{konstans} \quad (5.49)$$

kifejezés érvényes.

A (5.48), ún. Pisszarzsevszkij-Walden szabály tehát oldószercsere esetén alkalmazható, ha a szolvatáció változása nem befolyásolja a mozgó ion sugarát.

Az oldószerek egy csoportjában a valódi elektrolitok vezetése közelítőleg azonos nagyságrendű. Ezek a nivelláló oldószerek. Az ide tartozó oldószerek permittivitása nagy, az oldószermolekulák jelentős dipólus momentummal rendelkeznek. A többi oldószernél -ún. differenciáló oldószerek- a valódi elektrolitok vezetése nagymértékben eltérő az oldószer molekulákkal való nem elektrosztatikus természetű kölcsönhatások miatt, amelyek az individuális anyagi sajátosságoktól függenek. A potenciális elektrolitok oldatainak vezetése nagymértékben függ az ionok keletkezését előidéző hatásoktól. Ilyen vonatkozásban a disszociációt befolyásoló tényezők jutnak szerephez.

5.4.7 Protonok oldatokban

A protonok vizes oldatokban minimum H_3O^+ ion alakjában, hidratált formában létezhetnek. A H_3O^+ trigonális piramisos szerkezetű képződmény, amelynek koordinációs zónájában 3 további H_2O molekula található, és így H_5O_4^+ csoportot hoz létre. A protonok elektromos mozgékonyága kiugróan magas, $36 \text{ m}^2/\text{Vs}$, míg a többi ioné $5\text{-}6 \text{ m}^2/\text{Vs}$. A mobilitáskülönbség nem értelmezhető egyszerűen a proton kis méretével, pl. a Stokes törvény alapján, hanem csak úgy, ha feltételezzük, hogy a protonok által történő vezetés láncszerű mechanizmussal megy végbe. A protonátlépés folyamatát úgy képzeljük el, hogy amennyiben egy proton a vízben jelenlevő vízmolekula lánchoz kapcsolódik, akkor a lánc végén egy másik proton szakad le, és ez további protonátugrasi láncot indít meg. A proton csatlakozása egy vízlánchoz a láncon belül is protonátugrások sorozatát váltja ki, és ennek eredményeként jön létre a lánc végén az előbb említett protonleszakadás. Az egyes átugrásokat tekintve a folyamat nem értelmezhető aktiválási jelenségként, mivel az így adódó sebesség túl kicsiny lenne. A protontranszfer

értelmezéséhez fel kell tételeznünk, hogy az átugrás az elektronátlépéshez hasonlóan alagúthatással megy végbe, úgy azonban, hogy az egyes átugrások között a protonnak ki kell várni a szomszédos vízmolekula megfelelő irányú orientációját is. Ennek teljesülése esetén az átlépés megtörténik. A proton hosszabb időt tölt el a megfelelő orientáció kivárására, mint amennyit az átugrása vesz igénybe. A folyamat sebességmeghatározó lépése tehát a vízmolekulák orientációjának változása.

6. Elektrolitolvadékok állapota és vezetése

Az oldatok mellett az elektrolitolvadékok is fontos szerepet töltenek be mind a gyakorlati alkalmazás, mind az elméleti vizsgálat terén. Pl. az alumínium, a nátrium, magnézium, kalcium, stb. előállítására olvadékok elektrolízise útján történik.

Az oldatok és az olvadékok közötti alapvető eltérést az oldószer hiánya jelenti, amely az oldatoknál az ionok elválasztását, valamint egymástól való távoltartását biztosította. Az elektrolitolvadékok fizikai sajátságainak egy része hasonló a vízéhez, így pl. a viszkozitás, a hővezetés, a felületi feszültség ugyanolyan nagyságrendű mint a jég olvadékáé. Jelentős eltérést mutat viszont az elektromos vezetés. Az alkálisók olvadékainak fajlagos vezetése kb. 10^8 -szor nagyobb a víznél, de 10^4 -szer kisebb a fémeknél. Más sók viszont alig vezetnek az elektromosságot (AlBr_3 , AlCl_3 , SbBr_3). A tapasztalat szerint a fajlagos vezetés logaritmusosan fordítottan arányos a hőmérséklettel.

$$\kappa = A \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right) \quad (6.1)$$

ahol E_K a vezetés aktiválási energiája, kb. 8-40 kJ/mol.

Az olvadékok belső sűrűsége is exponenciálisan változik a hőmérséklettel. Az aktiválási energia erre a folyamatra kb. 3-szor nagyobb, mint a vezetés aktiválási energiája, ami arra mutat, hogy a két jelenség molekuláris sajátságaiban eltérés van. A vezetésben ugyanis csak ionok vesznek részt, a belső sűrűsödést viszont minden jelenlevő képződmény elmozdulása befolyásolja. Az ionrácsú sók olvadéka olyan ionos folyadék, amely kizárólag ionokat tartalmaz. Megolvadáskor a kristályrácsban uralkodó rendezettség nem szűnik meg teljesen, hanem bizonyos körzetekre kiterjedően megmarad. Az ionkristályok megolvadását kb. 20-25%-os térfogatnövekedés kíséri, azonban az ionok távolsága nem változik meg. A térfogat növekedését lyukak kialakulása hozza létre. Egy lyuk átlagos sugara

$$\bar{r} = A \left(\frac{kT}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.2)$$

kifejezéssel adható meg, ahol γ az olvadék felületi feszültsége. Ettől eltérő méretű lyukak a Boltzmann eloszlásának megfelelő arányban találhatók. A vezetés során ionok ugranak át a lyukakba, ha a lyukak mérete megfelelően nagy az ion befogadásához és az ion rendelkezik az átugráshoz szükséges aktiválási energiával.

7. Elektrolitok transzportja diffúzióval

Az elektrolitoldatok molekuláris szerkezete nemcsak az elektromos tér hatására történő ionvándorlást, hanem a koncentrációkülönbségek kialakulásával bekövetkező iontranszportot, a diffúziót is szabályozza. Most a diffúzió rövid, egyszerűsített leírására, ill. a migrációval való kapcsolatára térünk ki.

7.1 A diffúzió leírása

A diffúzió sajátosságait empirikusan Fick I. és II. törvénye írja le. Az első azt fejezi ki, hogy az i ion fluxusa egy A felületen az erre merőleges x irányból

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (7.1)$$

ahol J_i a fluxus, azaz számértékben az időegység alatt egységnyi keresztmetszeten áthaladó ion anyagmennyisége, dc_i/dx az i -edik ionra vonatkozó koncentráció hely szerinti deriváltja (általános esetben a gradiense), és D az ún. diffúziókoeficiens (diffúzió állandó).

Az ún. fenomenológikus leírás szerint bármely fluxust, így a diffúziós fluxust is valamely hajtóerő eredményének tekinthetjük (pl. a migráció hajtóereje egységnyi töltésre a térerő), s így általában egy J fluxus és az azt kiváltó F erő értékét

$$J = A + BF + CF^2 + \dots \quad (7.2)$$

polinom alakjában kapcsolhatjuk össze. Megfelelően közel az egyensúlyi helyzethez, azaz kis hajtóerő esetén, a magasabb rendű tagok figyelmen kívül hagyhatók, s mivel hajtóerő nélkül a fluxus nulla kell hogy legyen, ezért a konstans tag is nulla, azaz

$$J = B \cdot F \quad (7.3)$$

Diffúzió esetén egységnyi anyagmennyiségre vonatkozó hajtóerőnek a kémiai potenciál negatív gradiensét tekinthetjük. (Ennek elektromos analógja az elektromos potenciál negatív gradiense, a térerősség, ami a migráció hajtóereje egységnyi töltés esetén.) A diffúziót hajtó F_D erő egységnyi anyagmennyiség esetén tehát

$$F_D = - \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7.4)$$

ahol μ_i az i -edik ionfajta kémiai potenciálja. Ha nem 1 mól, hanem c_i mól ion van egységnyi térfogatban, akkor

$$F_D = - c_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7.5)$$

Fontos megjegyezni, hogy ez az erő nem tényleges, fizikailag ható erőhatást jelent, csupán azon tendencia kifejeződése, hogy a molekulák igyekeznek a rendelkezésükre álló teret egyenletesen kitölteni. Származtatása csupán más mozgásokkal való analógia eredménye.

A fentiek alapján a diffúziós fluxus

$$J = -Bc_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7.6)$$

A kémiai potenciál szokásos kifejezését figyelembe véve

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{y_i c_i}{c^0} \quad (7.7)$$

A fluxus tehát

$$J_i = -Bc_i \frac{d}{dx} \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{y_i c_i}{c^0} \right) \quad (7.8)$$

Mivel μ_i^0 (c^0) állandó, ezért

$$J_i = -Bc_i \frac{RT}{y_i c_i} \frac{d(y_i c_i)}{dx} = -BRT \frac{1}{y_i} \frac{d(y_i c_i)}{dx} \quad (7.9)$$

A differenciálás elvégezve

$$\frac{1}{y_i} \left(\frac{dy_i}{dx} c_i + y_i \frac{dc_i}{dx} \right) = \frac{c_i}{y_i} \frac{dy_i}{dx} + \frac{dc_i}{dx} = \frac{c_i}{y_i} \frac{dy_i}{dc_i} \frac{dc_i}{dx} + \frac{dc_i}{dx} = \frac{dc_i}{dx} \left(\frac{d \ln y_i}{d \ln c_i} + 1 \right) \quad (7.10)$$

azaz

$$J_i = -BRT \frac{dc_i}{dx} \left(1 + \frac{d \ln y_i}{d \ln c_i} \right) \quad (7.11)$$

Összehasonlítva ezt Fick I. egyenletével, a diffúziókoeficiens

$$D = BRT \left(1 + \frac{d \ln y_i}{d \ln c_i} \right) \quad (7.12)$$

A diffúziókoeficiens tehát általában változik az összetétellel az aktivitási koeficiens koncentrációfüggése miatt. Ha az oldat ideális, az aktivitás a koncentrációval helyettesíthető ($y_i = 1$), azaz $d \ln y_i / d \ln c_i = 0$, így

$$D = BRT \quad (7.13)$$

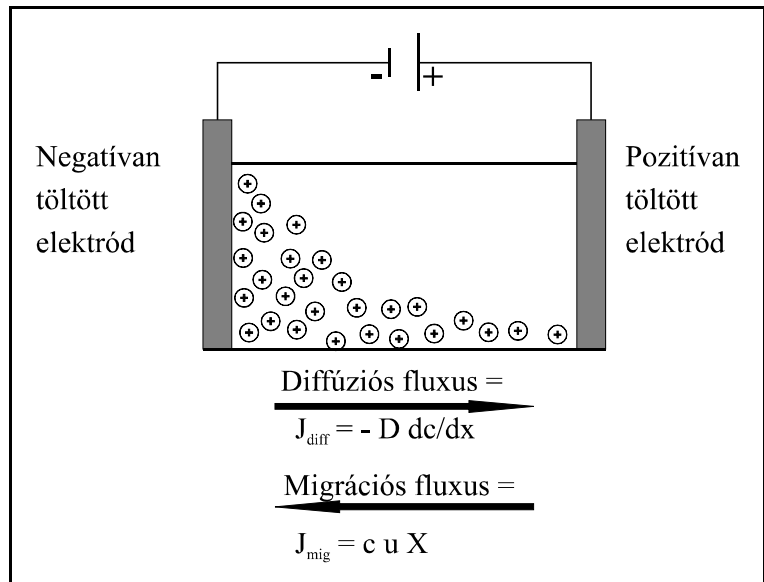
koncentrációfüggetlen kifejezés adódik a diffúziókoeficiensre (diffúzióállandó). Néhány ion diffúziókoeficiensét a 7.1 táblázat tartalmazza.

7.1 táblázat Ionok diffúziókoeficiense

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
D/ cm ² s ⁻¹	1,028·10 ⁻⁵	1,334·10 ⁻⁵	1,569·10 ⁻⁵	2,032·10 ⁻⁵	2,080·10 ⁻⁵

A diffúzió harmadik szintű leírása csupán a molekulák rendezetlen, véletlenszerű mozgását veszi figyelembe. Eszerint a látszólag egyirányú anyagáramlás azért történik, mert ahol több ion van eredetileg, onnan több tud átmozogni a kisebb koncentrációjú térrészbe mint fordítva.

Mivel itt az ionok adott közegbeli mozgására a lényeges, nyilvánvaló, hogy kapcsolat található a diffúzió és az ugyancsak a részecskék



7.1 ábra Egy gondolkísérlet vázlatja, amelyben az alkalmazott térerő éppen ellensúlyozza valamely ion diffúzióját.

mozgását jelentő migráció között. Ennek bemutatására képzeljünk el egy olyan helyzetet, ami a 7.1 ábrán látható. Ebben a gondolkísérletben a diffúziós fluxus, J_D Fick I. törvényével adható meg

$$J_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (7.14)$$

Ha most egy külső elektromos teret kapcsolunk be, akkor minden ion ennek megfelelő v_m migrációs sebességgel mozogna

$$v_m = uX \quad (7.15)$$

ahol X a térerősség, u az elektromos mozgékonyosság. Ez a sebesség

$$j = zFcv_m \quad (7.16)$$

áramsűrűséget, azaz

$$J_m = \frac{j}{zF} = cv_m = cuX \quad (7.17)$$

migrációs anyagfluxust jelentene. Ha a térerősség értékét úgy állítjuk be, hogy a nettó fluxus nulla legyen, azaz egy stacionárius helyzet alakuljon ki, felírható, hogy

$$J_D + J_m = -D \frac{dc}{dx} + cuX = 0 \quad (7.18)$$

másképpen

$$\frac{dc}{dx} = \frac{cuX}{D} \quad (7.19)$$

Ilyen "kiegyensúlyozott" helyzetben a koncentráció térbeli eloszlását a Boltzmann egyenlettel írhatjuk le, ahol a hőmozgással szemben ható kölcsönhatási energia nyilván a külső térből származó potenciális energiának felel meg, azaz

$$c = c^0 \exp\left(-\frac{ze\Psi}{kT}\right) \quad (7.20)$$

és ebből

$$\frac{dc}{dx} = c^0 \exp\left(-\frac{ze\Psi}{kT}\right) \left(-\frac{ze}{kT} \frac{d\Psi}{dx}\right) = \frac{cze}{kT} \left(-\frac{d\Psi}{dx}\right) = \frac{cze}{kT} X \quad (7.21)$$

Összevetve ezt a 7.19 egyenlettel, adódik

$$\frac{cuX}{D} = \frac{czeX}{kT} \quad (7.22)$$

azaz

$$D = \frac{kT}{ze} u = \frac{RT}{zF} u \quad (7.23)$$

Az ionok diffúziókoeficiense tehát arányos mozgékonyaságukkal. Ez az eredmény jól hangsúlyozza, hogy a diffúzió és a migráció molekuláris szinten ugyanazon folyamat, az ionok mozgásának két megjelenési formája. Az egyenlet egyben értelmezi a fenomenológikus leírás B paraméterét is, hiszen 7.13-mal összevetve látható: $B=u/zF$.

7.2 Diffúziókoeficiens és az ionok mozgékonyasága oldatokban

A fentiekben megmutattuk, hogy a diffúzió és az elektromosság vezetése közös alakra vezethető vissza, mindkettőnél ionok elmozdulása történik egy adott közegben, ennél fogva nem meglepő, hogy a diffúziót jellemző D és az áramvezetésben meghatározó szerepet betöltő ionmozgékonyaság, u kapcsolatban van egymással. Nem foglalkoztunk azonban azzal a ténnyel, hogy az ionok nem lehetnek önállóan egy adott oldatban, hanem csak ellentétes töltésű párjukkal együtt. Ennek nagy jelentősége van a diffúziónál ugyanúgy, ahogy a migrációnál láttuk.

Nyilvánvaló a 7.23 egyenletből, hogy eltérő mozgékonyaságú ionok diffúziója során a nagyobb mozgékonyaságú nagyobb sebességgel diffundálna, lebegné a párját. Ionok esetében azonban ez töltésszeparációt jelent, ami az elkülönülő töltések között potenciálkülönbség kialakulását jelenti. Ennek eredményeként a gyorsabban vándorló ion mintegy húzza magával a másikat, s végül valami közös sebességgel mozoghatnak csak tovább. Így az individuális ionok diffúziókoeficiense helyett a diffúzió sebessége valamely más, közös diffúziókoeficienssel lesz jellemezhető. Ennek származtatása sokféleképpen lehetséges, itt most az általánosság igénye nélkül példaképpen mutatunk egyet, biner, azonos töltésű anionokat és kationokat tartalmazó sót feltételezve.

Legyen valamely elektrolitban a diffúziós fluxus

$$J_{\pm} = -D_{\pm} \frac{dc}{dx} \quad (7.24)$$

ahol az index mutatja, hogy ez a teljes sóra vonatkozik. Nyilvánvalóan pl. a sóban levő kationok a saját diffúziókoeficiensüknek megfelelő diffúziós fluxust biztosítanak, amit azonban az elkülönülő kationok és anionok közötti vonzóhatás módosít, a fellépő potenciálkülönbség, ún. diffúziós potenciál hatására egy migrációs fluxus (ld. 7.17 egyenlet) adódik hozzá vagy vonódik le belőle. Azaz pl. a kationok teljes fluxusa egy diffúziós fluxus és egy migrációs fluxus összegeként írható fel.

$$J_k = J_{D,k} + J_{m,k} = -D_k \frac{dc_k}{dx} + c_k u_k X \quad (7.25)$$

Az anionokra ugyanígy, figyelembe véve, hogy a térerő ezeket ellentétes irányban mozgatja

$$J_a = -D_a \frac{dc_a}{dx} - c_a u_a X \quad (7.26)$$

Az elkülönülő ionok között kialakuló elektromos erőtér hatásával módosított fluxusok most már egyenlők és megegyeznek a só diffúziós fluxusával.

$$J_{\pm} = J_k = J_a \quad (7.27)$$

Figyelembe véve a 7.23 egyenletet a D és u kapcsolatára, valamint a tárgyalást a továbbiakban az egyszerűség kedvéért biner, azonos töltésű ionokat tartalmazó sóra korlátozva ($z_a = z_k = z$, és $c_a = c_k = c$)

$$-D_{\pm} \frac{dc}{dx} = -\frac{RT}{zF} u_k \frac{dc}{dx} + c u_k X \quad (7.28)$$

és

$$-D_{\pm} \frac{dc}{dx} = -\frac{RT}{zF} u_a \frac{dc}{dx} - c u_a X \quad (7.29)$$

A 7.28 egyenletből kifejezhető a térerősség, X , amit behelyettesítve a 7.29 egyenletbe

$$-D_{\pm} \frac{dc}{dx} = -\frac{RT}{zF} u_a \frac{dc}{dx} - c u_a \frac{\left(-D_{\pm} + \frac{RT}{zF} u_k\right) \frac{dc}{dx}}{c u_k} \quad (7.30)$$

Kifejezve ebből a só diffúziókoeficiensét

$$D_{\pm} = \frac{2RT}{zF} \frac{u_k u_a}{u_k + u_a} \quad (7.31)$$

Azaz a sóra jellemző diffúzió közös diffúziókoeficiens az individuális ionok mozgékonyságának függvénye. A 7.31 egyenletet átrendezve

$$\frac{1}{D_{\pm}} = \frac{zF}{2RT} \left(\frac{1}{u_k} + \frac{1}{u_a} \right) \quad (7.32)$$

Eszerint a diffúziókoeficiens reciproké értéke additív módon tartalmazza az ionmozgékonyságok

reciprok értékeit. 7.23 egyenletet figyelembe véve

$$D_{\pm}^{-1} = \frac{D_k^{-1} + D_a^{-1}}{2} \quad (7.33)$$

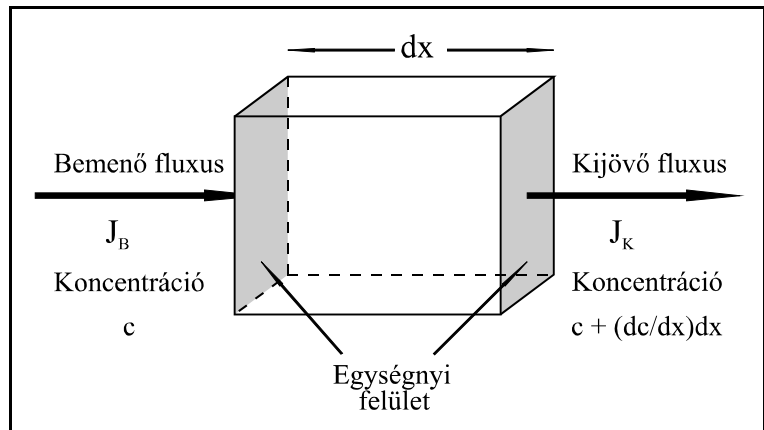
Azaz a sóra jellemző diffúziókoeficiens reciproka egyszerűen az átlaga az individuális diffúziókoeficiens reciprokainak.

7.3 Általános diffúzióegyenlet

Az eddigiekben a stacionárius diffúzióról volt szó, amelyben az adott anyag koncentrációja csak a helytől függött. Általánosabban azonban a diffúzió során éppen a koncentráció kiegyenlítődése történik, azaz a koncentráció a hely és az idő függvénye. Ennek a sajátosságának a matematikai leírása Fick II. törvénye.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t \quad (7.34)$$

Ezek szerint a koncentráció idő szerinti változása valamely x helyen arányos a koncentráció hely szerinti második deriváltjával valamely t időpillanatban, s az arányossági tényező a diffúziókoeficiens. (7.34 azért tekinthető az általános diffúzióegyenletnek, mert magában foglalja a $dc/dt=0$ stacionárius esetet is.)



7.2 ábra Segédábra Fick II. törvénye levezetéséhez

Ennek az egyenletnek a levezetése Fick

I. törvényéből lehetséges egyszerűen deriválással, de fizikailag szemléletesebb a 7.2 ábra alapján származtatni.

Tegyük fel, hogy az elektrolitban valamely x helyen a koncentráció c . Ekkor $x+dx$ helyen a koncentráció felírható, mint $c+(dc/dx)dx$. Ennek megfelelően egy dx vastagságú és egységnyi homlokfelületű elemi térfogatba bemenő és kijövő anyagfluxus felírható

$$J_B = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{és} \quad (7.35)$$

$$J_K = -D \frac{d}{dx} \left(c + \frac{dc}{dx} dx \right) = -D \frac{dc}{dx} - D \frac{d^2c}{dx^2} dx$$

Az $1 \cdot dx$ térfogatelemben a nettó fluxus (fluxusváltozás) tehát

$$J_B - J_K = D \frac{d^2c}{dx^2} dx \quad (7.36)$$

A két fluxus különbsége azonban az anyagmennyiség időbeli változása a dx térfogatelemben, azaz

$$\frac{J_B - J_K}{dx} = \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (7.37)$$

A diffúziót leíró 7.34 egyenletnek általános megoldása nem ismert, azonban konkrét problémák során a megfelelő kiindulási és peremfeltételek esetén megoldható az egyenlet. Fick II. törvényét az elektrokémiai reakciók diffúziós kinetikájának tárgyalásánál vesszük majd később igénybe.