

HOMOGÉN EGYENSÚLYI ELEKTROKÉMIA: ELEKTROLITOK TERMODINAMIKÁJA

- I. Az elektrokémia áttekintése.
- II. Elektrolitok termodinamikája.
 - A. Elektrolitok jellemzése
 - B. Ionok termodinamikai képződési függvényei
 - C. Ionok aktivitása oldatokban, Debye–Hückel-elmélet.

I. Az elektrokémia áttekintése.

	Egyensúlyi elektrokémia (árammentes rendszerek)	Dinamikus elektrokémia (áramjárta rendszerek)
Homogén	Elektrolitoldatok termodinamikája: <ul style="list-style-type: none"> • elektrolitos disszociáció • ionok termodinamikája és aktivitása 	Elektrolitok vezetése: <ul style="list-style-type: none"> • elektrolitos vezetés • ionmozgékonyosság • Kohlrausch-törvények
Heterogén	Galvánelemek/galváncellák és elektródok termodinamikája: <ul style="list-style-type: none"> • elektrokémiai cellák • cella- és elektródpotenciál • elektródok típusai 	Elektródfolyamatok kinetikája: <ul style="list-style-type: none"> • csereáramok • túlfeszültség • Tafel-egyenlet • Butler-Volmer-egyenlet • elektrolízis • akkumulátorok

II. Elektrolitok termodinamikája.

- A. Elektrolitok jellemzése
- B. Ionok termodinamikai képződési függvényei
- C. Ionok aktivitása oldatokban, Debye–Hückel-elmélet.

II. Elektrolitok termodinamikája.

A. Elektrolitok jellemzése

- Az **oldatok** csoportjába tartoznak: **homogén**, **többkomponensű** rendszerek
- Az ionos vegyületek poláris oldószerben való oldáskor **anion** (ok)ra és **kation** (ok)ra disszociálnak (Arrhenius, Nobel-díj, 1903)
- Nagyrészt ugyanolyan sajátságokat mutatnak, mint a többi (híg) oldat:
 - kolligatív sajátságok (fagyáspontcsökkenés, forráspont-emelkedés, ozmózis, megoszlás...)
 - lehetnek ideálisak és reálisak is
- Egyedi sajátság:
 - vezetnek az elektromosságot

II. Elektrolitok termodinamikája.

A. Elektrolitok jellemzése

- Az elektroneutralitás szigorúan érvényes – csak **kationt**, vagy csak **aniont** tartalmazó oldat nincs!
- Az elektromos vezetés: ionvezetés, ahol κ a hőmérséklet emelésével nő (vs. fémek).
- Az elektrolitok olvadékai (pl. NaCl(l)) is vezetnek.

II. Elektrolitok termodinamikája.

A. Elektrolitok jellemzése

- A savak, lúgok, sók elektrolit(oidat)ot képeznek:
 - Sók: gyakorlatilag teljes a disszociáció
 - Savak és bázisok: erősek vagy gyengék
- A disszociáció egyensúlyi folyamat:
 - K_a disszociációs állandó vagy
 - α disszociációfok írja le.
- Elektrolitos disszociáció:

$$\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{A}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \quad K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$
 - (sav-bázis egyensúlyok, pH, pufferek, indikátorok, pH-titrálás, pK_a)
 - komplexképződés)

II. Elektrolitok termodinamikája.

A. Elektrolitok jellemzése

- Gyenge savak disszociációja:

$$\text{HA}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{A}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$$
 - K_a disszociációs állandó ($K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$) vagy
 - α disszociációfok írja le.
 - $0 < \alpha < 1$
 - $\alpha = \frac{J_m}{J_m^0}$ (később még lesz róla szó)
 - $[\text{A}^-(aq)]_e = [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]_e = c\alpha$
 - $[\text{HA}(aq)]_e = c(1-\alpha)$
- $$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$
- Ez az **Ostwald-féle hígítási törvény**.

II. Elektrolitok termodinamikája.

A. Elektrolitok jellemzése

- A **szilárd sók** telített oldatában teljes a disszociáció.
- Az ionok nem az oldott molekulákkal, hanem a szilárd fázissal vannak egyensúlyban:

$$\text{KA}(s) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{sol}) + \text{A}^-(\text{sol})$$

$$K_{\text{sol}} = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{KA}}} = a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{A}^-}$$
- Kivétel: pl. HgCl_2 ($S = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$)

$$\text{HgCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(aq) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(aq) + 2 \text{Cl}^-(aq)$$



B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

- A termodinamikai formalizmust alkalmazzuk:
 - ideálishoz közeli viselkedés kb. 10^{-3} mol/dm^3 koncentrációig,
 - e fölött *reális oldatok*.
 - Koncentráció (c) helyett aktivitás (a).

B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

- Probléma: egyféle iont tartalmazó oldat (pl. kation-oldat) nem létezik, az ionok mindig párban vannak.
- Ismét önkényes konvenció:
 - $\Delta_f H^0(\text{H}^+, aq) = 0 \text{ J/mol}$ és
 - $\Delta_f G^0(\text{H}^+, aq) = 0 \text{ J/mol}$.
- Sőt:
 - $\Delta_f S^0(\text{H}^+, aq) = 0 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ minden hőmérsékleten. Ezt az entrópiát relatív skálán mérjük.
 - Az abszolút (termodinamika III. főtétele szerinti) $\Delta_f S^0(\text{H}^+, aq) = -21 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$.

B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

- Példa: $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
 - Erre a folyamatra $\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(\text{Ag}^+, aq) + \Delta_f H^0(\text{Cl}^-, aq) = -61,5 \text{ kJ/mol}$,
 - de a $\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(aq) + e^-$ és $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(aq)$ folyamatok és $\Delta_f H^0$ értékeik nem mérhetőek külön-külön.
- Megoldás: $\text{H}^+(aq)$ -tól kiindulva haladunk előre:
 - $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ folyamatra $\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(\text{H}^+, aq) + \Delta_f H^0(\text{Cl}^-, aq) = -167 \text{ kJ/mol}$, és így $\Delta_f H^0(\text{Cl}^-, aq) = -167 \text{ kJ/mol}$.
 - Most már $\Delta_f H^0(\text{Ag}^+, aq)$ is számolható.

B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

- Példa: Born-Haber-körfolyamat ionképződésre:

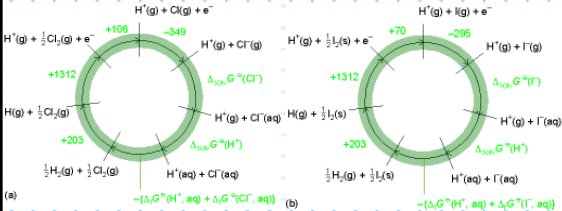
$$\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{X}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{X}^-(aq)$$

	ΔG^0 (kJ/mol)
H_2 disszociációja:	$\frac{1}{2} \text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}(g)$ +203
H ionizációja:	$\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$ +1318
H⁺ hidratációja:	$\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$ x = 0
Cl_2 disszociációja:	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$ +106
Cl elektronfelvétele:	$\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g)$ -355
Cl⁻ hidratációja:	$\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}^-(aq)$ y
- $\Delta_f G^0(\text{Cl}^-, aq) = x + y + 1272 \text{ kJ/mol}$.
- Ez a közvetlenül nem mérhető **hidratációs (szolvatációs) szabadentalpia** közvetett meghatározásának a módszere.

B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

Példa: Born-Haber-körfolyamat ionképződésre:
 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$

Cl és I összehasonlítása:



B. Ionok termodinamikai képződési függvényei

- A $\Delta_{\text{hyd}} G^0$ kísérletesen nem mérhető, de a körfolyamatból számolható, ha a $\Delta_{\text{hyd}} G^0$ -t Max Born megfontolásai szerint számoljuk.
- A **Born-egyenlettel** is számolható:

$$\Delta_{\text{hyd}} G^0 = \frac{-z_i^2 \cdot e^2 \cdot N_A}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

- ϵ_0 : vákuum permittivitása
- ϵ_r : dielektromos állandó (relatív permittivitás)
- r_i : ionsugár

C. Ionok aktivitása oldatokban

- Az ionoldatok (elektrolitok) viselkedése az ionok között ható elektrosztatikus kölcsönhatások miatt eltér az ideálistól, így a koncentrációk helyett az **aktivitást** használjuk (pl. az egyensúlyok, az elektródpotenciálok tárgyalásánál).

Eddig:

- $\mu = \mu^\rho + RT \ln a$
- $a = \gamma \cdot m/m^\rho$
- ahol m a molalitás.



$$\mu = \mu^\rho + RT \ln m/m^\rho + RT \ln \gamma$$

$$= \mu^\rho + RT \ln \gamma$$

ahol μ^ρ az ugyanolyan molalitású híg ideális oldat kémiai potenciálja.

C. Ionok aktivitása oldatokban

- Kérdések:
 - Mekkora γ értéke?
 - Mérhető-e?
 - Számítható-e?
- A szabadentalpia ideális 1:1 elektrolitban:
 - $G_m^0 = \mu_+^0 + \mu_-^0$, valamint
 - $G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^0 + \mu_-^0 + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^0 + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$
- γ_+ és γ_- kísérletesen nem választható szét, ezért a γ_\pm **közepes (ion)aktivitási együtthatót** használjuk: $\gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$

C. Ionok aktivitása oldatokban

- Általánosabban ($p:q$ sztöchiometriájú elektrolitban):

- $\gamma_\pm = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q}$ (mértani közép)
- Bármely i ionra: $\mu_i = \mu_i^{\text{ideális}} + RT \ln \gamma_\pm$

Kérdések:

- Mekkora γ értéke?
- Mérhető-e?
- Számítható-e?

C. Debye-Hückel-elmélet

Debye-Hückel-határtörvény:

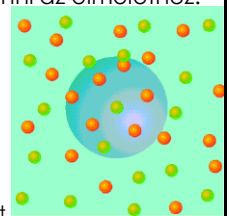
- A nem ideális viselkedést az ionok elektrosztatikus kölcsönhatása okozza. Elegendő ezt az egyféle kölcsönhatást figyelembe venni az elmélethez.

- Ebből a γ_\pm számítható.

Modell:

- Adott ion körül az ellenionok gömbszimmetrikus ionfelhőt alkotnak, így időátlagban többségben vannak.

- Ez az ionatmoszféra lecsökkenti az adott ion kémiai potenciálját.



C. Debye-Hückel-elmélet

γ_{\pm} értéke a Debye-Hückel-elmélet alapján:

- Az eredmény: $\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$
 - A: numerikus állandó (vízben, 25 °C-on 0,509 (mol/kg)^{1/2})
 - I: az oldat ionerőssége: $I = \frac{\sum z_i^2 m_i}{2}$
 - Az I értékébe minden ion beszámít!
- Ez csak kis koncentrációknál érvényes, ezért a **Debye-Hückel-törvény** ún. **határtörvény**.
- Nagyobb koncentrációknál egy határig **kiterjeszhető**:
 - B: változó paraméter $\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$

C. Debye-Hückel-elmélet

Az eredeti és a kiterjesztett Debye-Hückel-törvény:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \lg \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$$

- Áthidaló kényszermegoldás: nagyobb sókoncentrációval (KCl, NaCl, NaClO₄) állandó ionerősséget tartunk, és a termodinamikai állandók értékeit ilyen közegben mérjük és adjuk meg.

