

FIZIKAI KÉMIA



Miként jut a rendszer egyensúlyba?

I./9 Kémiai egyensúly
I./10 Egyensúlyi elektrokémia

III./24 Molekulák mozgásban – fizikai változások, nem reaktív rendszerek

III./25-28 A kémiai reakciók sebessége, mechanizmusa, molekuláris dinamikája, folyamatok szilárd felületeken, fotokémia... – inntől reaktív rendszerek (következő félév)

III./29 Dinamikus elektrokémia

Molekulák mozgásban

- Különböző halmazállapotok (fázisok) és ezek jellemzése, hasonlóságok és különbözőségek
- Transzportfolyamatok
 - Diffúzió: anyagtranszport
 - Hővezetés: energiatranszport
 - Viskozitás: impulzustranszport
- Gázok, kinetikus gázelmélet
- Effúzió

A gázok tulajdonságai (áttekintés)

Halmazállapot	GÁZ (g)	FOLYADÉK (l)	SZILÁRD (s)
Makroszkopikus alaktartóság	nincs	nincs	van
Térfogatállandóság	nincs	van	van

Ez így a fenomenológus leírás mintája.

Halmazállapot	GÁZ (g)	FOLYADÉK (l)	SZILÁRD (s)
Részecskék potenciális energiája	kicsi	közepes	nagy
kinetikus energiája	nagy	közepes	kicsi
rendezettsége	nincs	van?	van

Ez pedig már a (kvalitatív) értelmezés példája.

- **Ebből következnek:** a molekulák mozgása és ennek makroszkopikus következményei jelentősen különböznek a három fázisban, de sok közös vonással is bírnak.

Példák a hasonlóságra és különbözősége:

- a **diffúzió** és a **hővezetés** mindhárom halmazállapotban (fázisban) fellépő jelenség: a c , illetve T gradiens kiegyenlítődése molekuláris szintű transzport (nem makroszkopikus konvekció) révén; azonos jellegű egyenlettel írhatók le.
- a **viszkozitás** (folyás) csak fluid (gáz- és folyadékfázisban) lép fel, kristályokban nem
- az **ionvezetés**: csak elektromos erőter-gradiens (azaz feszültség) hatására, csak oldatokban és olvadákokban jön létre. Szilárd fázisban elektronvezetés van, gázban nincs vezetés, csak kisülés.

Példák a hasonlóságra és különbözősége:

- a **nyomás**:
 - gázfázisban: a molekulák kinetikus energiája nagy, a falon ütközve impulzusok változik, ez okozza az edény minden falán fellépő nyomást (alul, oldalt és felül is!) Ez külső erőter nélkül is létezik, pl. az űrhajókban.
 - folyadékfázisban: a molekulák kinetikus energiája már kicsi, ez közvetlenül nem okoz nyomást, de gravitációs erőterben a folyadék súlya az edény alján nyomást okoz, amit a molekulák mozgása átvissz az edény oldalfalára is.
 - szilárd fázisban: csak a gravitáció okozta súly eredményez nyomást, s csak az test alsó falán.

Adott halmazállapotú rendszerek csoportosítása:

- külső erőterektől mentes állapotban. Ezen belül:
 - T, p, c tekintetében homogének (egyensúly!)
 - T, p, c tekintetében inhomogének, azaz bennük T, p, c vagy pl. sűrűséggradiens van. Ekkor μ kiegyenlítődései (transzport) folyamatok indulnak el (hővezetés, diffúzió, viszkozitás, konvekció, keveredés, nyomáshullám).
- külső erőterben (inhomogén nyomás, gravitáció, elektromos, mágneses erőter ...)
 - Ekkor halmazállapottól is függő változások mennek végbe: V, p változás, alakváltozás, folyás, áramlás, sűrűségeloszlás, elektromos vezetés ...

Molekulák mozgásban

Ismét az egyszerű rendszerekkel kezdjük:

- **fizikai jelenségeket** tárgyalunk, melyekben nincsenek kémiai változások (transzportjelenségek vagy transzportfolyamatok, nem reaktív rendszerek)
 - ezt követően tárgyaljuk a **kémiai változásokat** (reakciók, reaktív rendszerek) – beleértve a dinamikus elektrokémiát.
1. Megfogalmazzuk a jelenséget, megmérjük a fenomenológikus viselkedést, felírjuk az egyenleteket,
 2. majd egyszerű modellek segítségével – a molekulák mozgásával – értelmezzük azokat.

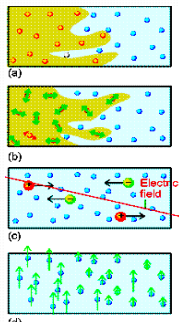
Transzportjelenségek

Jelenség	-gradiens	-transzport
Diffúzió	Koncentráció-	Anyag-
Hővezetés	Hőmérséklet-	Energia-
Viszkozitás	Sebesség-	Impulzus-
Elektrolitvezetés	Elektromos potenciál-	Töltés-

- A transzportjelenségek elvileg mindhárom fázisban megvalósulnak, bár néhány kivétel van (gázban, szilárd fázisban nincs elektrolitvezetés).
- Itt csak a molekulák vannak mozgásban, a rendszer vagy makroszkopikus részei nincsenek: sem konvekcióval, sem kever(ed)éssel nem számolunk.

Transzportfolyamatok

- Diffúzió:
 - részecsketranszport
- Hővezetés:
 - energiástranszport
- Elektrolit vezetés:
 - töltéstranszport
- Viszkozitás:
 - impulzustranszport



Transzportfolyamatok

A transzportjelenségek közös fogalmai:

- **gradiens:** valamely paraméter ($T, c, E \dots$) nem egyenletes, inhomogén eloszlása a térben, annak legalább egy iránya („tengelye”) mentén.
- **fluxus:** egy adott sajátság ($m, v \dots$) vándorlásának jellemzője – annak egységnyi felületen, egységnyi idő alatt áthaladt mennyisége. Jele: J (anyag, töltés stb.).

$$J(\text{anyag}) \propto \frac{dN}{dz}$$

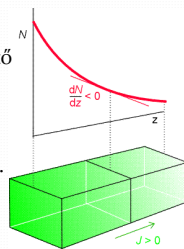
N : részecskesűrűség (részecskék száma egységnyi térfogatban)

Diffúzió: anyagtranszport (molekuláris szinten)

$$J(\text{anyag}) = -D \frac{dN}{dz}$$

$[J]: (\text{db}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ anyagfluxus
 $[D]: \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ diffúziós együttható
 $dN/dz: (\text{db}) \cdot \text{m}^{-4}$ koncentrációgradiens

- **Fick I. törvénye:** az anyagfluxus arányos a koncentrációgradienssel.
- A koncentrációkülönbség értelmezhető a kémiai potenciál különbségeként is (mivel μ függ c -től),
- itt a μ kiegyenlítődése (azaz az egyensúly elérése) diffúzióval történik.
- Gyakorlati jelentősége: pl. anyagmozgások a talajban.
- **Konvekció és folyás: makroszkopikus!**



Hővezetés: energiástranszport

$$J(\text{energia}) = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

$[J]: \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ energiafluxus
 $[k]: \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ hővezetési együttható
 $dT/dz: \text{K} \cdot \text{m}^{-1}$ hőmérsékleti gradiens

- **Fick I. törvényéhez hasonlóan:** az energiafluxus arányos a dT/dz hőmérsékletgradienssel.
- Jó hővezetők: fémek (Ag, Cu, Au, Al), márvány, gyémánt
- Jó hőszigetelők: vákuum, CO₂, pehelytoll, műanyag, fa
- Egy gyakorlati jelentőség: házak (falak, üvegek) hőszigetelése.
- Megkülönböztetünk **molekuláris hővezetést, makroszkopikus (konvektív) hőáramlást és fotonok hordozta hőszigetelést.**

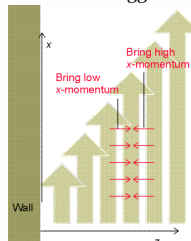
Viszkózitás (folyás): impulzustranszport

$$J(\text{impulzus})_z = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

$[\eta]:$ kg m⁻¹ s⁻² impulzusfluxus
 $[\eta]:$ kg m⁻¹ s⁻¹ viszkózitás (i együttható)
 $1 \text{ P (poise)} = 0,1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$dv_x/dz: \text{ s}^{-1} \quad \text{sebességgradiens}$$

- **x:** a folyadék és az impulzus eredeti haladási iránya
- **z:** a súrlódás révén az impulzus ebben az *x*-re merőleges *z* irányban „transzportálódik”.



Adatok gázokra:

- Diffúziós együtthatók: $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Hővezetési együtthatók: $0,01-0,1 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Viszkózítások: $1-2 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

24.1. táblázat Gázok transzportsajátságai 1 atm nyomáson

Levegő	$\kappa /$ (J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹)	$\eta / \mu\text{P}$	
		273K	293K
Ar	0,0163	173	182
C ₂ H ₄	0,0164	210	223
CH ₄	0,0302	97	103
Cl ₂	0,079	103	110
CO ₂	0,0145	123	132
H ₂	0,1682	136	147
He	0,1442	84	88
Kr	0,0087	187	196
N ₂	0,0240	234	250
Ne	0,0465	166	176
O ₂	0,0245	298	313
Xe	0,0052	195	204
		212	228

Most következnek a kísérleti tapasztalatok:

- a transzportegyenletek, azon belül
- az együtthatók értelmezése molekuláris modellezéssel.
- A fenomenológikus leírás (az egyenletek alakja) nem, de az egyes rendszerek tulajdonságai, és így a megfontolások, a modellek már függenek a rendszer halmazállapotától.

Kinetikus gázelmélet

- Molekulák gradiensmentes gáztérben (makroszkópos egyensúly).
 - A gázmolekulák (*m* tömegpontok) szüntelen, véletlenszerű, egyenes vonalú, egyenletes (nem gyorsuló) mozgása és
 - rugalmas (alakváltozás-mentes) ütközések.
- A gázmolekuláknek „csak” *m* tömege és *v* sebessége számít, így impulzusuk, kinetikus energiájuk van (minőség, méret, alak, szerkezet, orientáció elhanyagolható).
- Más jelenségekhez is ezt az egyszerű modellt finomítjuk.
- **Reális gázok** viselkedéséhez a molekulák közötti vonzó/taszító erőket és saját térfogatukat is figyelembe vesszük (van der Waals-egyenlet).
- Maxwell-Boltzmann-eloszlás (E_a értelmezéséhez).

Kinetikus gázelmélet

A kinetikus gázelmélet (többek között)

- értelmezi a gáznyomást a (kis) edény falán:
 - *m* tömegű, *v* sebességű, *mv* impulzusú részecskék rugalmasan (alakváltozás nélkül) ütköznek a falon, impulzusváltozásuk ($+mv$ -ből $-mv$ lesz) eredményezi a nyomást, ami a teljes gáztérben egyenletes.
- $$pV = \frac{1}{3} nMv^2$$
- A folyadékot tartalmazó edényben fellépő nyomást – a Föld gravitációs erőterében – a folyadékrészecskék súlya, s nem translációs mozgása okozza. Ilyen nyomás az űrben (gravitációs tér = 0) nem lép fel, gáznyomás viszont ott is van.

Kinetikus gázelmélet részeredményei:

- **Közepes szabad úthossz:** $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p}$
 - σ : ütközési hatáskeresztmetszet
 - *A p* és *T* hatása λ -ra a képletben kiegyenlíti egymást.
- Az *m* tömegű (azaz $M=N_A \cdot m$ móltömegű) részecske **átlagsebessége:** $\bar{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$
 - Az átlagsebesség egyenesen arányos $T^{1/2}$ -vel, és
 - fordítva arányos $M^{1/2}$ -vel.
- **Ütközési fluxus:** $Z_w = \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$
 - Z_w : az ütközések száma egységnyi felületen, egységnyi idő alatt

Effúzió – jelensége, törvénye és értelmezése

- **Effúzió:** a gáz az edényből kis lyukon át a külső vákuumba lassan távozik (a lyukas autógumi leereszt: nem durrdékt!). [A vákuum viszonylagos, lényeg az egyirányú effúzió.]
- **Graham-féle effúziós törvény:** az effúzió sebessége fordítottan arányos a moláris tömeg négyzetével (korábban móltömeg meghatározásra is használták):

$$\text{effúzió sebessége} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$
- A maradó gáz tömegének mérésével a folyamat egyszerűen és jól követhető.
- Az effúzió sebessége az ütközési szám (Z_w) és A_0 lyuk felület szorzatából közvetlenül adódik:

$$\text{effúzió sebessége} = Z_w A_0 = \frac{p A_0}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} = \frac{p A_0 N_A}{(2\pi M R T)^{1/2}}$$

Effúzió – hasznosítása

- A nyomás az effúziós kamrában időben exponenciálisan csökken:

$$p = p_0 e^{-t/\tau}, \quad \text{ahol } \tau = \left(\frac{2\pi m}{k_B T}\right)^{1/2} \frac{V}{A_0}$$
- Kevésbé illékony anyagok gőznyomásának meghatározása az effúzió időbeli követésével: ez fontos pl. vékony fémbevonatok párologtatás előállításakor. A fémeket az effúziós kamrában magasabb T -n tartják. A fém párologása pótolja az effúziós kiáramlást, a Δt idő alatti Δm tömegvesztés jól mérhető:

$$p = \left(\frac{2\pi R T}{M}\right)^{1/2} \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}$$

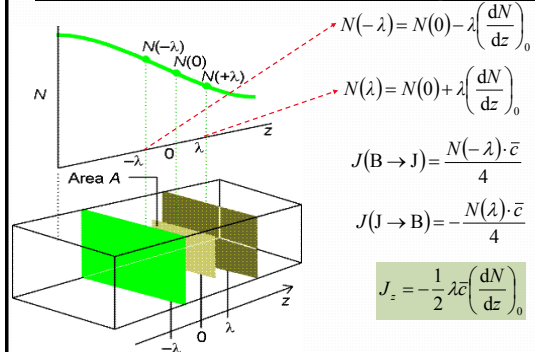
A gáznyomás inhomogenitása külső erőterben:

- Erőterben (pl. a Föld gravitációs erőterében) nagyobb dimenziókban (pl. az atmoszférában) már nem egyenletes, hanem felfelé exponenciálisan csökken a nyomás. Ezt a – könnyen levezethető és kimérhető – ún. barometrikus formula írja le:

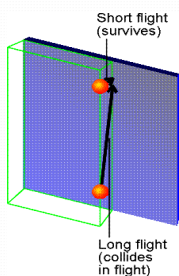
$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

- Mesterséges „gravitációs” erőterben (pl. centrifugában) is előidézhető ez a jelenség, s az így létrejövő – M móltömegtől is függő – nyomás (azaz koncentráció) - eloszlás tesz lehetővé izotópduzírást.

A diffúzióállandó kiszámítása gázban:



A transzportállandók számítás a kinetikus gázelméletből:



diffúziós együttható:	$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}$
hővezetési együttható:	$\kappa = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} C_{v,m} [A]$
viszkozitási együttható:	$\eta = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} m N$

A diffúzióról bővebben:

- Az F' **termodinamikai erő** fogalma: a mechanikai erőhöz [$dw = -F'dx$] hasonló fogalom.
- A termodinamikában a maximális nemtérfogati munka értéke: $dw = d\mu$
- Ha a kémiai potenciál a helykoordináta függvénye, akkor:

$$dw = d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} dx$$
- A két egyenlet összevetéséből a kémiai potenciálok különbségéből származó termodinamikai erő:

$$F' = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T}$$

A diffúzióról bővebben:

- A koncentrációgradiensből származó termodinamikai erő oldott anyagra: $\mu = \mu^0 + RT \ln a$
- Ha az oldat koncentrációja inhomogén: $F' = -RT \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} \right)_{p,T}$
- Ha az oldat ideális: $a \rightarrow c$? így: $F' = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T}$
 - Az F' értéke számítható, pl. kN mol⁻¹ értékekben.
- A diffúzió Fick-féle I. törvénye: $J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$
- A J fluxus arányos az s vándorlási sebességgel (és a c koncentrációval): $J = sc$
- Ekkor az F' bevonásával: $s = \frac{J}{c} = -\frac{D}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{DF'}{RT}$
- Ebből az s vándorlási sebesség vagy D számolható.

A diffúzióról bővebben:

- Ionvándorlásnál (lásd később) tudjuk: $s = \epsilon u = \frac{\epsilon z F D}{RT}$
- Ebből néhány lépésben kapjuk az **Einstein-összefüggést**: $D = \frac{uRT}{zF}$
- Ez kapcsolat a jól mérhető u ionmozgékonyosság és a D diffúziós együttható között (ionok esetén).
- Ebből származtatható a **Nernst-Einstein-egyenlet**: $A_m^0 = \frac{F^2}{RT} (v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_-)$
- és a **Stokes-Einstein-egyenlet**: $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_{hydr}}$

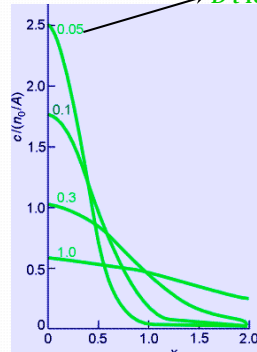
A diffúzió időbelisége: a diffúzióegyenlet (Fick II. törvénye)

- Az adott x helyen bekövetkező koncentrációváltozás időbelisége: $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

A diffúzióegyenlet néhány megoldása:

- A megoldáshoz egy kezdeti feltételt és két peremfeltételt kell megadnunk:
 - $t = 0$ időpontban az x , y síkban a koncentráció N_0
 - Nincs a rendszerben nyelő
 - A koncentráció mindig véges
 - Ilyen a cukor a tea alján modell: térbeni diffúzió

$D \cdot t$ relatív időskála



- A diffúzióegyenlet egyik megoldása: $c = \frac{n_0}{A(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$
- Koncentráció-eloszlások különböző síkok felett – különböző $D \cdot t$ relatív időskála értékeknél

A diffúzióegyenlet kiterjesztése

- Csak diffúzió:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

- Konvekció és diffúzió:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_z \frac{\partial c}{\partial z}$$

- Kémiai reakció, konvekció és diffúzió:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_z \frac{\partial c}{\partial z} - kc$$

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 	Elektrodfolyamatok kinetikája: <ul style="list-style-type: none"> csereáramok túlfeszültség Tafel-egyenlet Butler-Volmer-egyenlet elektrolízis akkumulátorok

Elektrolitok vezetése

Mint transzportjelenség, egyben homogén dinamikus elektrokémia

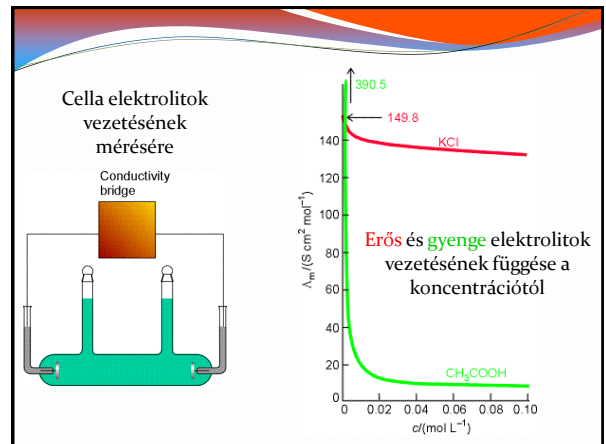
- I. Az elektrolitoldatok vezetése (κ , Λ_m , Λ_m^0)
 - az ionok független vándorlása
 - Kohlrausch-törvény: $\Lambda_m = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$
- II. Erős elektrolitok:
 - Kohlrausch vezetési törvénye: $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$
- III. Gyenge elektrolitok: ($\alpha < 1$, $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^0$)
 - Ostwald-féle hígítási törvény
- IV. Az ionok mozgékonyága
- V. Az ion-ion kölcsönhatások következményei

I. Az elektrolitoldatok vezetése

- Ionvezetés: az Ohm-törvény érvényes rá: $I = U / R_{el}$
- A G vezetés az R_{el} ellenállás reciproka: $G = 1 / R_{el}$
- T növelésével κ is nő (fémvezetésnél fordítva van).
- Oldatban célszerűen: κ fajlagos vezetés: $\kappa = GI / A = GC$ (l : cellahossz, A : felület, C : cellaállandó)
- A koncentráció fontos, ezért használjuk a moláris (fajlagos) vezetést is: $\Lambda_m = \kappa / c$
- A Λ_m határértéke a Λ_m^0 (végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetése).

I. Az elektrolitoldatok vezetése

- A koncentráció fontos, ezért használjuk a moláris (fajlagos) vezetést is: $\Lambda_m = \kappa / c$
- A Λ_m határértéke a Λ_m^0 (végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetése).
- Az elektrolit vezetése az ionok vezetéséből adódik össze: ez az **ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvénye**: $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$
 - λ_+ és λ_- : a kation és anion saját (egyedi) végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetése
 - ν_+ és ν_- : a kation és anion sztöchiometriai száma

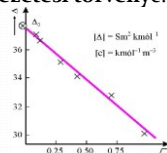


II. Erős elektrolitok

- Fogalom (definíció): az erős elektrolitok oldatában minden koncentrációban gyakorlatilag (közel) teljes a disszociáció, azaz $\alpha = 1$.
- Disszociációfok (α): a disszociált molekulák hányada.
- Az erős elektrolitok **Kohlrausch-féle vezetési törvénye**:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$$

- K : kísérletileg meghatározható állandó; elsősorban az elektrolit összetételétől, és nem a minőségétől függ.



III. Gyenge elektrolitok

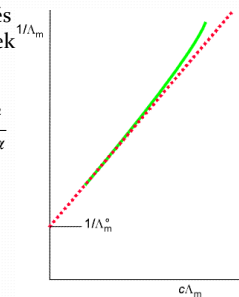
- Az α disszociációfok jól tükröződik az adott koncentrációjú oldat Λ_m , és a végtelen híg oldat Λ_m^0 vezetésének viszonyában:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

- Savi disszociációs állandó: $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

- Ostwald-féle hígítási törvény:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{K_a (\Lambda_m^0)^2} \cdot c \Lambda_m + \frac{1}{\Lambda_m^0}$$



IV. Az ionok mozgékonyága

- vándorlási sebesség (s)
- az ionok mozgékonyága (u)
- közegellenállási tényező (f)
- mozgékonyág (u) és vezetés (λ)
- átviteli számok (t_+ és t_-)
- átviteli számok meghatározási módszerei

IV. Az ionok mozgékonyága

- Molekuláris kép: az a_{hydr} sugarú ionok az η viszkozitású közegben az F_{el} elektromos erő hatására felgyorsulnak, de ezt az F_{fric} ellenkező irányú súrlódási erő lefékezi (Stokes-törvény).

$$F_{el} = ze\varepsilon \quad F_{fric} = f s = 6\pi\eta a_{hydr} s$$

- Beáll a stacionárius s egyenletes sebességű mozgás:

$$s = \frac{ze\varepsilon}{f} = u\varepsilon$$

- Az ionvándorlás sebessége az ε elektromos térerő és az u ionmozgékonyág szorzata. Az u értéke:

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a_{hydr}}$$

IV. Az ionok mozgékonyága

206-1. táblázat: Néhány kation és anion moláris fajlagos vezetése végtelen híg oldatban, 298 K hőmérsékleten

Kation	Λ_m (S cm ² mol ⁻¹)	Anion	Λ_m (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	349,6	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	442,0
Ca ²⁺	119,0	OH ⁻	199,1
Zn ²⁺	105,6	SO ₄ ²⁻	160,0
Rb ⁺	77,8	Br ⁻	78,1
K ⁺	73,5	Γ ⁻	76,8
NH ₄ ⁺	73,5	Cl ⁻	76,35
Na ⁺	50,1	NO ₃ ⁻	71,46
Li ⁺	38,7	CH ₃ COO ⁻	40,9

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a_{hydr}}$$

IV. Az ionok mozgékonyága

- Az (ion)mozgékonyág és a (moláris) vezetés kapcsolata: érthető, hogy minél nagyobb a mozgékonyág, annál nagyobb a vezetés: $\lambda = zuF$

- Ebből végtelen híg oldatra adódik:

$$\Lambda_m^0 = (z_+ u_+ \nu_+ + z_- u_- \nu_-) F$$

- szimmetrikus elektrolitra:

$$\Lambda_m^0 = z(u_+ + u_-) F$$

Átviteli szám

- Az **átviteli szám**: az áthaladó áram hányad részét szállítja a vizsgált ion: $t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I}$
- Értelemszerűen: $t_+ + t_- = 1$
- A végtelen híg oldat átviteli számát kísérleti úton, extrapolációval kapjuk.
- Másrészt az ionmozgékonyágokból is adódik: $t_{\pm}^0 = \frac{u_{\pm}}{u_+ + u_-}$
- Az átviteli számok meghatározási módszerei:
 - mozgó határfelületek módszere
 - Hittorf-módszer (elektrodterek koncentrációváltozásának mérésével)
 - átvitteles galvánelem cellapotenciáljának összehasonlítása az átvitel nélküli elemével

V. Az ion-ion kölcsönhatás

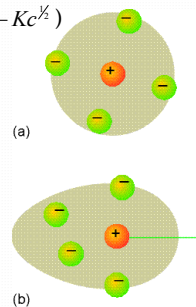
- (lásd: Kohlrausch-törvény: $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - Kc^{1/2}$)

$$K = A + B\Lambda_m^0$$

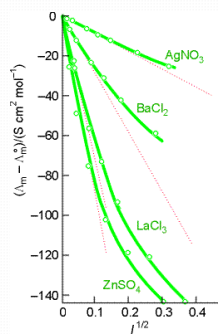
$$A = \frac{z^2 e^2 F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{1/2}$$

$$B = \frac{qz^2 e F}{24\pi\epsilon RT} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{1/2}$$

- Figyeljük meg ε és η hatását.



Debye–Hückel–Onsager-féle elmélet



- A Debye–Hückel-elmélet alkalmazása ionvezetésre.

a moláris fajlagos vezetés függése az ionerősség négyzetgyökétől – számított görbék és mért adatok: