

ELEKTROLYTTER OG PROTOLYTTER

Grundlæggende begreber

Litteratur

- PWA Peter W. Atkins: Physical Chemistry, Sixth and Seventh edition 10.2
Oxford University Press 2001 and 2002
- QUSPC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry,
Blackwell Scientific Publications, London 1988.

Elektrolytopløsninger

Elektrolytopløsninger er blandinger af ioner og af neutrale molekyler. Vi betragter en opløsning af forskellige ioner i vand. *Ladningstallet* for ionart nummer i er

$$z_i = \frac{Q_i}{e} \quad (1)$$

hvor Q_i er den fysiske ladning (med SI grundenheden coulomb = C), og hvor e er protonens ladning = $1.602 \cdot 10^{-19}$ C. Ladningstallet er et helt tal, positivt for kationer, negativt for anioner og nul for uladede molekyler. For et molekyle er z_i det tal der står i formeludtrykkets øverste højre hjørne. For eksempel er $z_i = -2$ for SO_4^{2-} . En elektrolytopløsnings *ionstyrke* defineres her ved

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (2)$$

hvor c_i er den molære koncentration af i og summationen omfatter samtlige ionarter i opløsningen. I Atkins defineres ionstyrken på lignende måde ved hjælp af molale koncentrationer. De to definitioner giver asymptotisk identiske teorier ved uendelig fortynding.

Udover 1., 2. og 3. hovedsætning må den termodynamiske tilstand for en elektrolytopløsning tilfredsstille endnu en hovedsætning som udtrykker at der er lige mange positive og negative ladninger i ethvert makroskopisk delvolumen v således, at den samlede ladning er 0. Dette *elektroneutralitetsprincip* kan udtrykkes ved

$$\sum_i n_i z_i = 0 \quad (3)$$

hvor n_i betegner stofmængden af ionart nummer i i v , og hvor der summeres over samtlige ionarter i opløsningen.

Termodynamik for fortyndede elektrolytopløsninger

En opløsning er under alle omstændigheder ideal fortyndet hvis det enkelte molekyle fra det opløste stof (soluten) kun vekselvirker med molekyler fra opløsningmidlet (solventet) og ikke med andre solutmolekyler. For uladede molekyler er dette tilfældet hvis opløsningen er tilstrækkelig fortyndet. Det er uden betydning for idealiteten at hvert solutmokyle modificerer en sky af solventmolekyler i den nærmeste omegn såfremt sandsynligheden for at to sådanne skyer overlapper hinanden er meget lille.

Hvad menes der med at fortyndingen er tilstrækkelig? Hvis vekselvirkningens rækkevidde er mindre end afstanden mellem solventmolekylerne bliver ingen andre molekyler end de nærmeste påvirket. I dette simple tilfælde kan man lave et skøn over hvor fortyndet opløsningen skal være for med sikkerhed at være ideal. Hvis alle molekyler er omtrent lige store er antallet af nærmeste naboer omtrent lig med antallet af nærmeste naboer i den tætteste kuglepakning som er 12. Man vil forvente at den absolut øverste grænse for idealitet ligger ved molbrøken $x = \frac{1}{12}$. Hvis solventet er vand svarer dette til en solutkoncentration på ca. $55.5\text{M}/12 = 4.5\text{M}$. Typisk rækker vekselvirkningen mellem solut og solvent molekyler udover de inderste skaller af solventmolekyler. I så fald ligger den øvre grænse for idealitet ved en tilsvarende lavere solutkoncentration som for eksempel 0.3M.

For ladede molekyler er den direkte og den inducerede vekselvirkning så langtrækkende, at elektrolytopløsninger ikke er ideale selv ved uendelig fortynding. Ioner i en opløsning fordeler sig imidlertid ikke jævnt, men sådan at hver positive ion i overvejende grad er omgivet af negative ioner og omvendt. Man siger at ionerne skærmer for hinanden. Medens der ikke findes nogen tilfredsstillende teori der tillader en beregning af afvigelser fra idealitet for neutrale molekyler, kan de afvigelser fra idealitet, som den elektrostatiske skærmning forårsager, beregnes ved hjælp af en teori, som blev udviklet af Peter Debye og Erich Hückel i en publikation fra 1923. Der findes derfor et koncentrationsområde af samme størrelse som for tilsvarende uladede molekyler, hvor det er meningsfyldt at betragte uladede molekyler som ideale og beregne afvigelserne fra idealitet for ionerne ved hjælp af Debye-Hückels teori.

Debye-Hückels teori for fortyndede elektrolytopløsninger.

Idealitet for et opløst stof i udtrykkes normalt gennem det kemiske potential

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i. \quad (4)$$

μ_i^\ominus er stoffets standard kemiske potential, der kun afhænger af temperaturen. a_i er stoffets *aktivitet*, som normalt udtrykkes ved stoffets molalitet. I praksis anvendes imidlertid for det meste molære koncentrationer, og i de tilfælde er det mest praktisk at sætte aktiviteten i relation til stoffets molære koncentration med udtrykket

$$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c^\ominus} \quad (5)$$

hvor nævneren er standardkoncentrationen $c^\ominus = 1 \text{ mol/L}$. Aktivitetskoefficienten γ_i afhænger af de samme variable som det kemiske potential, d.v.s. af temperaturen, af trykket og af koncentrationerne af samtlige solutter.

Hovedresultatet af Debye-Hückels teori er en formel for ionaktivitetskoefficienten i fortyndede elektrolytopløsninger.

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}. \quad (6)$$

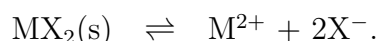
Når ionstyrken som her udregnes med molære koncentrationer fås

$$A = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{2\pi N_A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

I udtrykket for A er ϵ_r solventets permittivitet også kaldet dielektricitetskonstanten, som er en funktion af temperaturen. For solventet vand ved 25°C finder man $A = 0.509 \text{L}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$. Størrelsen B afhænger også af solventets egenskaber, men derudover af summen af ionradierne af de to involverede ioner. Hvis man sætter $B = 1 \text{L}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$, bliver ligningen et udtryk for γ_i s afhængighed af I for et repræsentativt gennemsnit af hyppigt forekommende ionarter. Med $B=0$ kaldes ligningen for Debye-Hückels grænselov. Med $B = 1 \text{L}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$ kaldes ligningen for Güntelbergs formel.

Da man ikke ved en termodynamisk proces kan fjerne én bestemt slags ioner fra opløsningen uden at overtræde elektroneutralitetsprincippet er det ikke muligt direkte at måle enkeltionaktivitetskoefficienter. En måde at checke teorien på er at måle opløseligheden af et fast stof i vand som funktion af ionstyrken og checke om det konstante opløselighedsprodukt kun afhænger af temperatur og tryk men ikke af koncentrationerne.

Som et eksempel på anvendelsen af teorien vises en beregning af opløselighedsproduktet for $\text{MX}_2(\text{s})$ ud fra en måling af opløseligheden O . Det antages at MX_2 er fuldt dissocieret i opløsningen.



Opløselighedsproduktet er

$$K_s = a_{\text{M}^{2+}} a_{\text{X}^-}^2 = \gamma_{\text{M}^{2+}} [\text{M}^{2+}] \gamma_{\text{X}^-}^2 [\text{X}^-]^2 \quad (8)$$

Af masse og ladningsbalance fås $O = [\text{M}^{2+}]$, og $[\text{X}^-] = 2[\text{M}^{2+}] = 2O$. Ionstyrken bliver $I = (4[\text{M}^{2+}] + [\text{X}^-])/2 = 3O$. Herefter kan $\gamma_{\text{M}^{2+}}$ og γ_{X^-} beregnes ved hjælp af Lign.6 og indsættes i Lign.8. Man finder

$$K_s = 10^{A^4 \frac{\sqrt{3O}}{1+B\sqrt{3O}}} O (10^{A \frac{\sqrt{3O}}{1+B\sqrt{3O}}} 2O)^2 = 10^{6A \frac{\sqrt{3O}}{1+B\sqrt{3O}}} 4O^3 \quad (9)$$

Det er eksperimentelt umuligt at bestemme aktivitetskoefficienten for en enkelt ion. Som beskrevet i PWA side 248 kan man derimod sætte målelige størrelser i relation til de såkaldte middelaktivitetskoefficienter, som derfor kan beregnes ud fra eksperimentelle målinger. Middelaktivitetskoefficienter kan derfor bruges til at teste Debye-Hückel approksimationens gyldighed i forskellige saltopløsninger. Hvis et salt indeholder p kationer og q anioner defineres middelaktivitetskoefficienten ved

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}} \quad (10)$$

I analogi med udtrykket for enkeltion aktiviteter kan Debye-Hückels teori nu formuleres for middelaktivitetskoefficienterne ved udtrykket

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+|z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (11)$$

Det ses at $\frac{\log \gamma_{\pm}}{z_+|z_-|}$ i grænsen af fortyndede opløsninger kun vil afhænge af ionstyrken og ikke af hvilket salt det drejer sig om. Nedenstående figur illustrerer for en række forskellige salte at dette med god tilnærmelse er tilfældet for små ionstyrker, men gradvis bliver værre når ionstyrken vokser. Figuren viser også, at Güntelbergs udtryk giver en god repræsentation af middelionaktivitetskoefficienten for et typisk salt, medens grænseloven giver værdier der er systematisk forskudt i forhold til de eksperimentelle målinger.

