

Oldatok termodinamikája

Na-ionmolekulákhoz kötött ionok

Elektrolitok

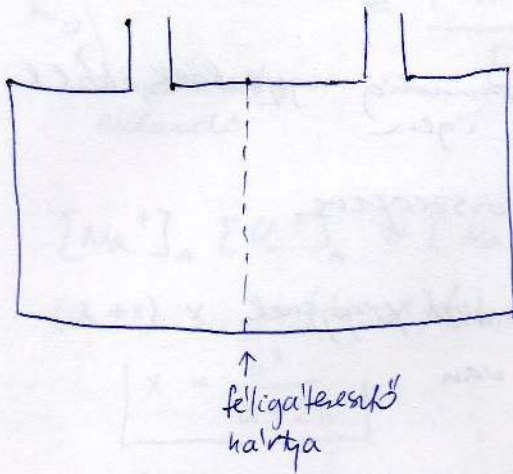
$M_o^{\pm}$ átlagolt standard, ion kémiai potenciál

$\gamma_{\pm}$ átlagolt ion aktivitási koefficiens

oszmózisnyomás elektrolitoldatok esetén

Donnan potenciál

Debye-Hückel effektus



Ozmométer

$$[P] = \alpha$$

↑
protein



NaCl oldat

$$G = \mu_{H_2O} n_{H_2O} + \mu_{NaCl} n_{NaCl}$$

az oldat szabadenergiaja

$$G = \mu_{H_2O} n_{H_2O} + \mu_{Na^+} n_{Na^+} + \mu_{Cl^-} n_{Cl^-}$$

$$\parallel n_{NaCl} = n_{Na^+} \neq n_{Cl^-}$$

// jelölés:

$$\text{legyen : } Na^+ := +$$

$$: Cl^- := -$$

az indexekben

Raoult koncentrációjából (híg oldatoknál)

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm} C_{\pm}$$

állandó + egy az aktivitási koefficiens
logaritmusával analóg mennyiség

// A kémiai potenciál hajtja a folyamatokat a kiegyensúlyozás irányába.

A szabadenergia a rendszer 2 állapota között kiemelhető
energiakülönbség.

Az aktivitási koefficiens viszonyítja a koncentrációt az aktivitáshoz
azt adja meg, hogy egy rendszer mennyire tér el az ideálisról

ideális $\Rightarrow$ energia jellegű mennyiség lennie végtelen, a rendszerrel
közeli kölcsönhatás miatt lehet hirtelen
lévetszerűtlen

- társul
- + társul

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- C_-$$

$$\mu_{NaCl} = \mu_+^0 + \mu_-^0 + RT \ln \gamma_+ \gamma_- C_+ C_-$$

Külön nem tudjuk a Na^+ kémiai potenciálját mérni, mindössze van valamilyen disszociációs ion.

$$\mu_{\pm}^0 = \frac{\mu_+^0 + \mu_-^0}{2} \quad \text{átlagolt standard kémiai potenciál}$$

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_- \quad \text{átlagolt ionaktivitási koefficiens}$$

$\underbrace{\gamma_{\pm}^2}_{\text{mérhetők}} = \underbrace{\gamma_+ \gamma_-}_{\text{nem mérhetők}}$

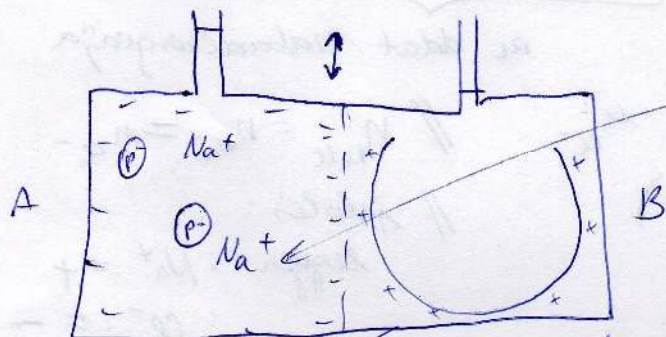
$$\mu_{NaCl} = 2\mu_{\pm}^0 + RT \ln \gamma_{\pm}^2 C_+ C_-$$

ez nem mindig egyenlő, NaCl esetén speciálisan igen

$$\pi = RT \sum C_i \quad \text{egykompartmentes összeréteg}$$

↑ oszmózisnyomás, kolligatív tulajdonság, csak a részecskék számától függnek

$$\pi = RT \Delta C_i \quad \text{ha két kompartment van}$$



Na^+ ion sem megy át a másik oldalra, mert nem tud tartóssan elszakadni a Cl^- ionjától. Nekem az azert megy át, mert az

↓ oszmózisnyomás, na a fél félre 2x részecskére disszociál, az oszmózisnyomás a kétszeres lesz

$$\pi = RT \cdot 2a$$

$$[Na^+]_B = 10^{-11} M$$

$$a = 10^{-5} M$$

↑ a koncentráció a másik oldalon minden milliomodik alacsony, relatíve kevés, abszolút sok

$$\pi = RT(n+1)a$$

<u>Indulási</u>	A	B	<u>Egyensúly</u>	A	B
[P]	a	0	a	0	
[Na ⁺]	a	0+b	a+x	b-x	
[Cl ⁻]	0	0+b	x	b-x	

x-et kell kiszámolni



A szabadon áramló anyagok kémiai potenciálja megegyezik.

$$K_D \overset{\substack{\text{diszociációs} \\ \text{állandó}}}{=} = \frac{[Na^+]_A [Cl^-]_A}{[NaCl]_A} = \frac{[Na^+]_B [Cl^-]_B}{[NaCl]_B}$$

$$[NaCl]_A = [NaCl]_B$$

$$[Na^+]_A [Cl^-]_A = [Na^+]_B [Cl^-]_B$$

$$(a+x) x = (b-x)(b-x)$$

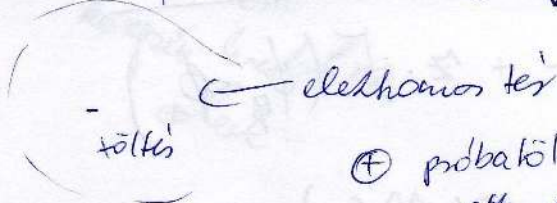
$$x = \frac{b^2}{a+2b}$$

$$\pi = RT(a + a + x + x - (b-x) - (b-x)) \Rightarrow \pi = RT \left(\frac{2a^2 + 2ab}{a+2b} \right)$$

ha $b=0$: nincs só $\pi = RT 2a$

ha $b \gg a$ $\pi = RT a$

ϕ : elektromos potenciál $M_c: V = \frac{\mathcal{E}}{C}$



⊕ próbatöltést elvinnem a ∞-be,
ahol $\phi = 0$,
amit a referencia az adott pontban,
az elhárított munka

$\phi > 0$ munkát
vegyünk

$\phi < 0$ H-nyerés

1C töltés, 1 F

1 Faraday $\int (q dt) = \text{konverziós faktor} = N_A \cdot e = 96,487 \frac{C}{mol}$

$e = 1,6 \cdot 10^{-19} C \Leftarrow$ elemi töltés

A feladat is a Na^+ potenciálkülönbséget alakítsa ki

$$\Delta \phi = \phi_A - \phi_B$$

$$[P]_B = 10^{-11} \text{ M}$$

$$[P] = a = 10^{-5} \text{ M}$$

Alapötlet Aitken-féle
 elektro-
 kémiai potenciál azokra az anyagokra, amelyek szabadon választhatóak a fázisok között, megfigyelik.

$\bar{\mu} \equiv$ elektrokémiai potenciál

$$\bar{\mu}_+ = \left(\frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_-}$$

$$\bar{\mu}_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ C_+ + z F \phi$$

egyensúly $(\bar{\mu}_+)_A = (\bar{\mu}_+)_B$

$$(\bar{\mu}_+)_B = \mu_B^0(P) + RT \ln(\gamma_+ C_+) + z F \phi_B$$

A kémiai potenciál egyensúlyt tart az elektronos potenciállal
 $\Rightarrow$ elektrokémiai potenciál egyensúly

$$- (\bar{\mu}_+)_A = \mu_A^0(P, T) + RT \ln(\gamma_+ C_+)_A + z F \phi_A$$

$$0 = 0 + RT \ln \frac{(\gamma_+ C_+)_B}{(\gamma_+ C_+)_A} + z \cdot F \cdot (\phi_B - \phi_A)$$

$$\Delta \phi_D = \phi_B - \phi_A = - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left[\frac{(\gamma_+ C_+)_B}{(\gamma_+ C_+)_A} \right]$$

Donnan-potenciál

$$\Delta \phi_D = - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left[\frac{(C_+)_B}{(C_+)_A} \right]$$

Behelyettesítve:

$$[C_+]_A = 10^{-5}$$

$$[C_+]_B = 10^{-11}$$

$\Delta \phi_D \approx 360 \text{ mV}$ potenciálkülönbség lép fel a membrán mentén

$$b = [NaCl]_B$$

$$b \gg a$$

	A oldal	B oldal
$[P^-]$	a	0
$[Na^+]$	a+x	b-x
$[Cl^-]$	x	b-x

$$\Delta\phi_b = -\frac{RT}{z \cdot F} \ln \left(\frac{(b-x)}{a+x} \right)$$

$$x = \frac{b^2}{a+2b} \quad \text{ha } b \gg a$$

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{z \cdot F} \ln \left(\frac{b}{a+b} \right)$$

$b \neq 0$ esetén $\ln \frac{1}{a} \rightarrow \infty$

Ilyen nem lehet

D-H effektus az oldat nemidealitását is lehet vésztetni az ideálisra való megközelítéssel



Egy idő után maga ellen dolgozik a rendszer, van egy határpotenciál