

# Розчини електролітів: реальні розчини

- При переході до **реальних** розчинів форма рівнянь залишається незмінною, але визначальним параметрам надається інший сенс: замість концентрації речовин застосовують їх активність. **Активність** частинок ( $a_i$ ) відбиває наявність сил взаємодії і визначається як добуток концентрації на певний множник  $f_i$  – так званий **коефіцієнт активності**  $a_i = c_i f_i$
- **Коефіцієнт активності** віддзеркалює поправку на міжчастинкову взаємодію і характеризує роботу з перенесення іона з ідеального розчину в реальний.

# Розчини електролітів: реальні розчини

- Коефіцієнти активності залежать *не від хімічної природи речовин, а від концентрації окремих іонів, їх зарядів, а також загальної концентрації розчину.*
- Для урахування такого зв'язку застосовують **середній коефіцієнт активності** (тобто коефіцієнт активності солі  $f_{\pm}$ ) та **іонну силу розчину  $I$**

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

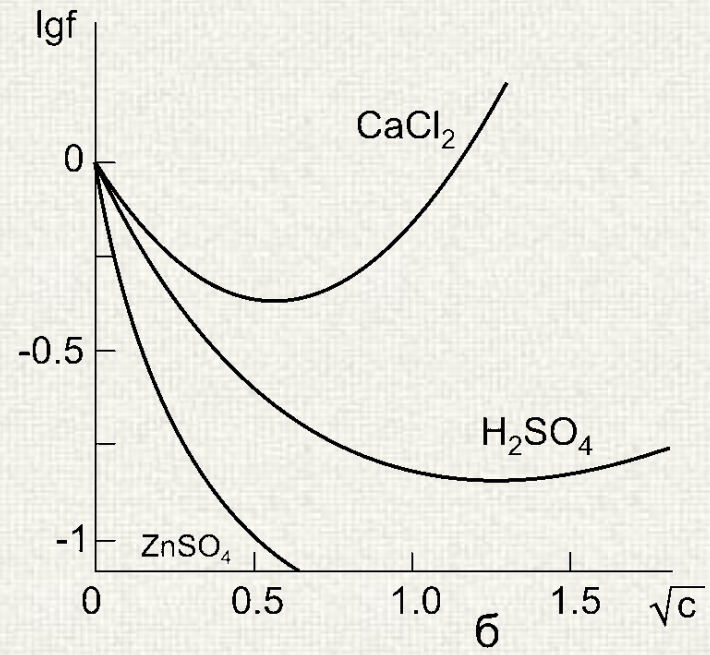
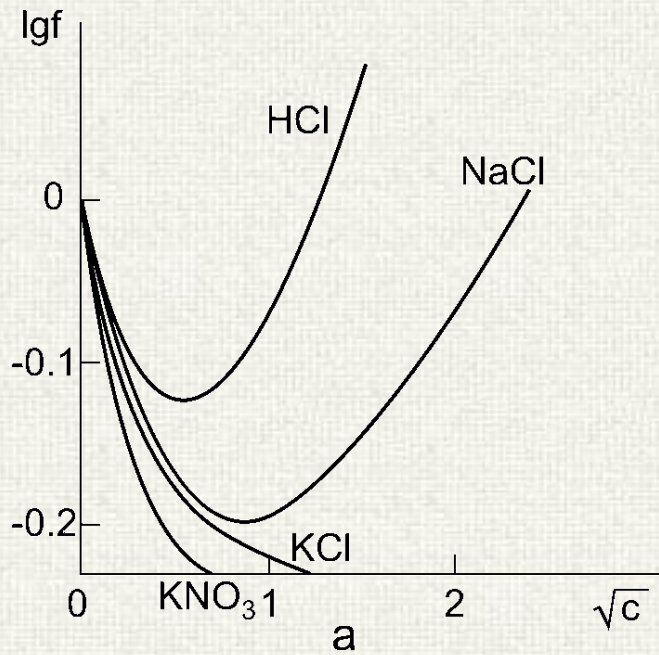
$$\lg f_{\pm} = -k \sqrt{I}$$

# Розчини електролітів: реальні розчини

- Коефіцієнт активності **можна виміряти тільки для розчину в цілому**, його позначають індексом ( $\pm$ ) як  $f_{\pm}$ . Іонні ж коефіцієнти активності виміряти неможливо, тому їх оцінюють теоретично.
- Зв'язок між загальним та іонними ( $f_{+}$ ,  $f_{-}$ ) коефіцієнтами активності електроліту, молекула якого дисоціює на  $\nu_{+}$  і  $\nu_{-}$  іонів, при  $\nu_{+} = \nu_{-} = 1$  надається загальним виразом

$$f_{\pm} = \nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}} \sqrt[\nu_{+} + \nu_{-}]{(f_{+}^{\nu_{+}} \cdot f_{-}^{\nu_{-}})} \quad f_{\pm} = \sqrt[2]{(f_{+} \cdot f_{-})}$$

# Розчини електролітів: реальні розчини



Приклади залежності середнього коефіцієнта активності від концентрації розчину одно- (*a*) та багатозарядних (*б*) іонів

# Теорія Дебая – Гюккеля: теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності.



**Пітер Дебай  
(1884 - 1966)**

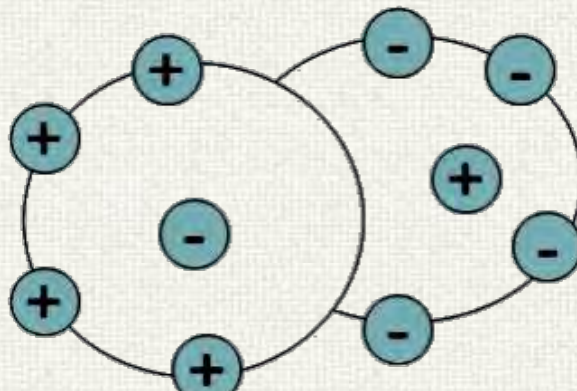
- Дебай і Гюккель в 1920-х роках запропонували **кількісну теорію будови розчинів електролітів**, яка дозволяє розрахувати недоступні для вимірювань іонні коефіцієнти активності.



**Еріх Гюккель  
(1896–1980 )**

# Теорія Дебая – Гюккеля : вихідні положення

- 1 - Електроліти в розчині повністю дисоційовані
- 2 – Іони ототожнюються з матеріальними точками, тобто мають заряд але не розміри
- 3 - В розчині електроліту зберігається така ж будова, як у іонного кристала – кожен гідратований іон оточений гідратованими іонами протилежного знаку.
- 4 - Тепловий рух молекул розчинника в деякій мірі розмиває регулярну структуру, тому іони в розчині можуть міняти місцями.
- 5 - Кожен іон оточений своєю наближеною групою іонів - **іонною атмосферою**, і кожен іон входить до складу інших іонних атмосфер.
- 6 - Електричні поля всіх іонних атмосфер між собою взаємодіють, і це є головна ознака, що відрізняє реальні розчини електролітів від ідеальних.



# Перше наближення теорії Дебая – Гюккеля: модельні уявлення

- Центральний іон створює навколо себе сферичне електричне поле, яке описується **рівнянням Пуассона**,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \cdot \rho$$

- де :

$\psi$ - потенціал електричного поля в даній точці,

$\varepsilon$ - діелектрична проникність середовища,

$\rho$  - густина електричного заряду.

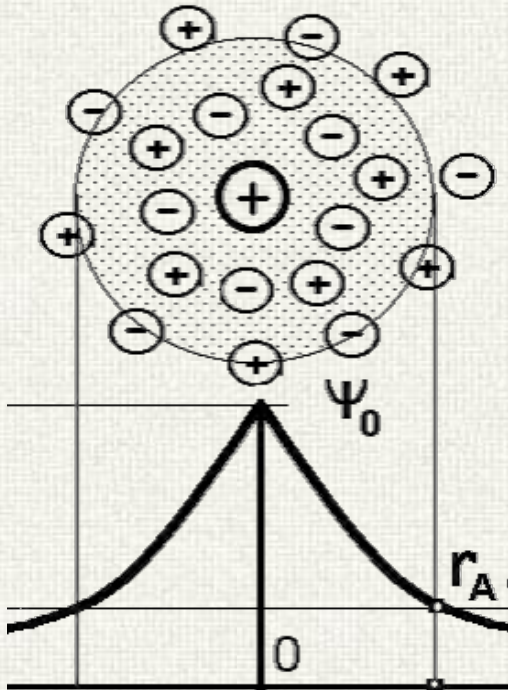
- В цьому рівнянні 2 невідомих ( $\psi$  і  $\rho$ ), тому для одержання розв'язку необхідно мати ще одне рівняння.
- Для цього виділяють елементарний об'єм електроліту, в якому через існування іонної атмосфери може порушуватись закон електронейтральності, і пов'язують густину заряду зі створюваним ним електричним полем.

$$\rho = e \sum z^2 n \exp(-ez\psi/kT)$$

# Перше наближення теорії Дебая – Гюккеля: модельні уявлення

Розв'язок рівняння Пуассона має вигляд експоненційної функції розподілу потенціалу  $\Psi$  по радіусу іонної атмосфери  $r_A$

$$\Delta\Psi(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon kT} \Psi(r) \sum_i n_i Z_i^2 = \frac{2Ie^2}{\epsilon_0\epsilon kT} \Psi(r) = \chi^2 \Psi(r)$$



- де  $\chi = \sqrt{[(e^2/\epsilon\epsilon_0 kT)\sum z^2 n]}$   
 $1/\chi$  – **характеристична довжина**, яку ототожнюють з радіусом іонної атмосфери.



# Перше наближення теорії Дебая – Гюккеля: аналіз результатів

Оскільки енергія міжіонної взаємодії має кулонівський характер, її можна ототожнити з енергією зарядження центрального іона в полі іонної атмосфери. За таких умов роботу по зарядженню конденсатора  $\Delta U$ , що складається з центрального атома і сферичної оболонки з радіусом  $1/\chi$ , можна пов'язати з доданком у рівнянні хімічного потенціалу, який саме відбиває відмінність ідеальних розчинів від реальних

$$RT \ln f_i = N_A \Delta U = - N_A (z^2 e^2 \chi) / (8 \pi \epsilon \epsilon_0)$$

При зменшенні радіусу іонної атмосфери, тобто при зростанні концентрації електроліту, зростає і потенціал, який створюється іонною атмосферою, отже зростає сила її електростатичної взаємодії з центральним іоном.

Встановлено кількісний зв'язок між енергією взаємодії іон - іонна атмосфера і коефіцієнтом активності для  $z_1 = z_2 = 1$ :

$$\ln(f_i) = -1.28 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2} \sqrt{J} = -0.51 \sqrt{C}$$

## Граничний закон теорії Дебая – Гюккеля: співпадіння з експериментом

- 1) Пояснює закон Льюїса-Рендалла : коефіцієнти активності однакові в розчинах з однаковою  $J$ .
- 2) Вірно передає експериментальну залежність від  $z_i$ ,  $T$ ,  $\epsilon$ .
- 3) Експериментально встановлено Я. Бренстедом для водного розчину 1,1 електроліту при  $c \leq 0.01$  моль/л .

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg f_{\pm}^{(N)} = -0,5\sqrt{c}$$

Згідно теорії Д-Г при 20°C повинно бути :

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{1,825 \cdot 10^6}{(80,1 \cdot 293)^{3/2}} \sqrt{c} = -0,507 \sqrt{c}$$

## Граничний закон теорії Дебая – Гюккеля: суттєва відмінність в концентрованих розчинах

В таблиці надано середні коефіцієнти активності NaCl у водному розчині при 25°C

Концентрація, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
- lg $f_{\pm}$ експеримент	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
- lg $f_{\pm}$ розрахунок	0,0162	0,0362	0,0511	0,1162	0,1614

Із зростанням концентрації відмінність між теорією і експериментом стає все більш суттєвою.

# Причини концентраційного обмеження першого наближення теорії Дебая-Гюккеля

1. Застосування континуального рівняння Пуассона означає, що ніяк не враховується молекулярна структура розчинника.
2. Іони ототожнюються з матеріальними точками, тому можуть наближатись один до одного необмежено, що не вірно.
3. Ігнорувалась змінення  $\epsilon$  розчину у порівнянні з розчинником
4. Ігнорувалась всі інші можливі взаємодії (іон-дипольне, сольватація, утворення водневих зв'язків, асоціатів, комплексів і т.і.).

## Друге наближення теорії Дебая – Гюккеля: співставлення результатів

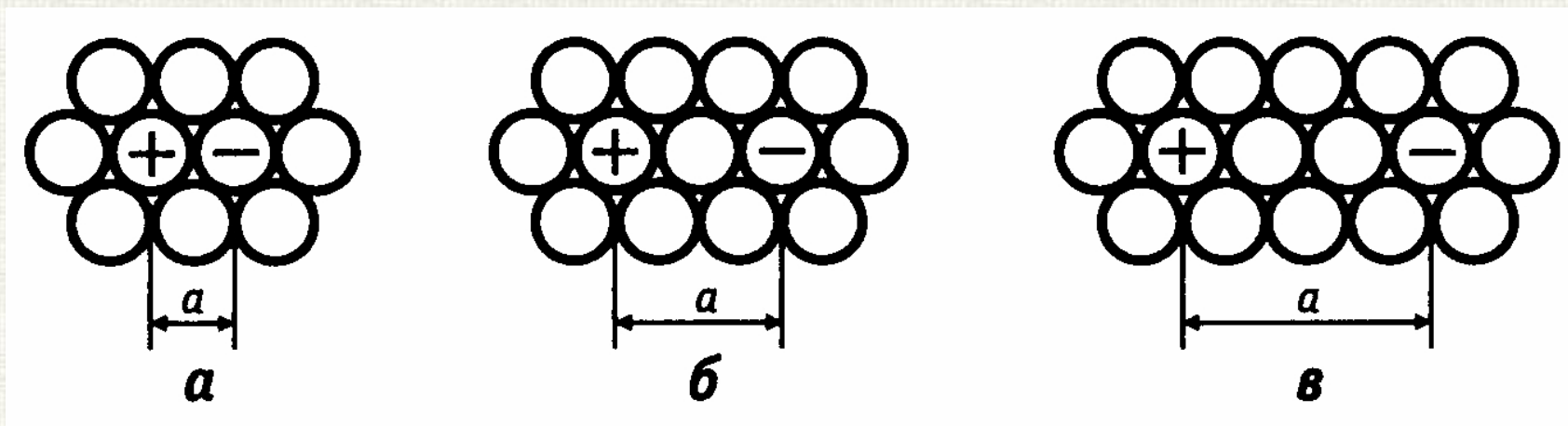
- Перше наближення дає результати, близькі до дослідних, в розчинах з концентраціями, меншими за 0.01 М. У більш концентрованих розчинах ці вирази непридатні, оскільки іони не здатні зближуватися на нульову відстань.
- Гідратовані іони мають кінцеві розміри, **в другому наближенні Дебай і Гюккель** врахували розміри гідратованих іонів і граничну відстань “а” між їх центрами (тобто відстань максимального зближення), що привело до появи додаткового множника. В ідеальних (розведених) розчинах радіус іонної атмосфери  $r_A$  великий, другий доданок в знаменнику близький до нуля і множник дорівнює одиниці, тому результат розрахунку збігається з першим наближенням).

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + a B \sqrt{J}}$$

$$\frac{1}{1 + \frac{a}{r_A}}$$

## Друге наближення теорії Дебая – Гюккеля

доволі добре описує експеримент аж до  $m \leq 0.1$ . Але сольватація робить величину  $a$  невизначеною, тому фактично  $a$  – це не міжіонна відстань, а підгоночний параметр.



Мінімальна відстань між іонами за різними моделями:  
 $a$  – безпосередній контакт іонів,  
 $\text{б}$  – іони розділені молекулою води,  
 $\text{в}$  – іони розділені двома молекулами води.

# Неспівпадіння $a$ з $c$

- Фізичний сенс зниження активності у порівнянні з концентрацією – взаємне притягіння частинок, яке переважає в розведених розчинах.
- Фізичний сенс зростання активності у порівнянні з концентрацією – взаємне відштовхування частинок, що домінує в концентрованих розчинах.

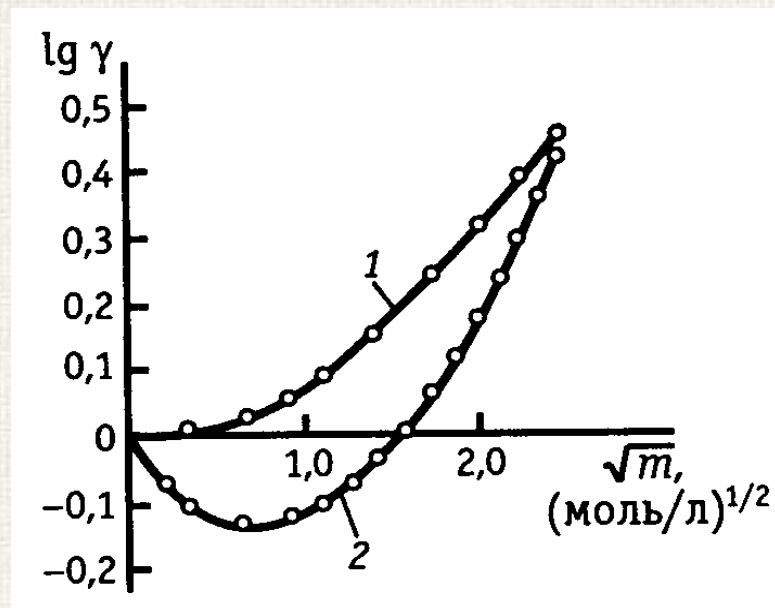
Приклади коефіцієнтів активності в концентрованих розчинах :

$\text{KOH}$ ,  $m = 21$ ,  $\gamma_{\pm} = 55.4$

$\text{LiBr}$ ,  $m = 20$ ,  $\gamma_{\pm} = 485$

$\text{HClO}_4$ ,  $m = 7$ ,  $\gamma_{\pm} = 500$

$\text{HJ}$ ,  $m = 12$ ,  $\gamma_{\pm} = 1039$



Залежність коефіцієнта активності цукру (1) і літію хлориду (2) від їх концентрації в розчині

## Друге наближення теорії Дебая – Гюккеля в концентрованих розчинах ( $\leq 0,1$ моль/л)

В таблиці надано середні коефіцієнти активності NaCl у водному розчині при 25°C

Концентрація, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
- $\lg f_{\pm}$ експеримент	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
- $\lg f_{\pm}$ розрахунок	0,0154	0,0325	0,0441	0,0844	0,1077

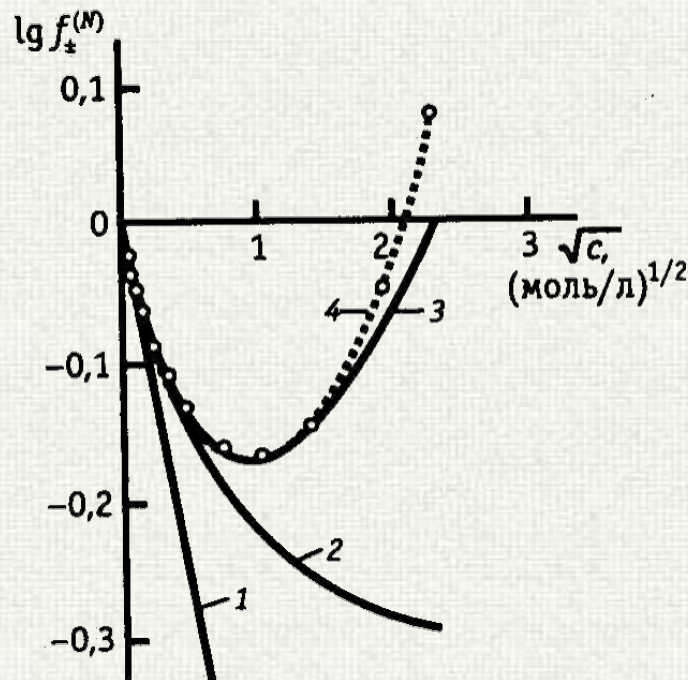
Відмінність між теорією і експериментом значно менша у порівнянні з першим наближенням.



# Третє наближення теорії Дебая-Гюккеля.

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ$$

$a$ ,  $C$  – емпіричні константи, підбором яких можна описати результати експерименту до  $m \approx 1 \div 2$ .



**Залежність середнього коефіцієнта активності від іонної сили у водному розчині NaCl :**

- 1 – перше наближення теорії Д-Г,**
- 2- друге наближення теорії Д-Г**
- 3 – третє наближення теорії Д-Г,**
- 4 – експериментальні дані**