



Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»



Фізична хімія

Лекція 14 Теорія Дебая – Гюккеля

Харків 2023

Зміст

1. Електролітична дисоціація: визначення, кількісні характеристики, закон розведення Оствальда, недоліки
2. Енергетика процесів розчинення.
3. Реальні розчини електролітів
4. Теорія Дебая – Гюккеля: перше, друге та третє наближення

Розчини електролітів: електролітична дисоціація

- В **іонних** розчинах речовина знаходиться у вигляді заряджених частинок – **іонів**, внаслідок чого такі розчини здатні проводити електричний струм і називаються **розчинами електролітів** або **електролітами**, на відміну від молекулярних розчинів - **розчинів неелектролітів**.
- Розпад молекул речовини на іони під час розчинення або розтоплення називають **електролітичною дисоціацією**.



Розчини електролітів: електролітична дисоціація



**Сванте Арреніус
(1859–1927)**

Першу кількісну теорію розчинів електролітів висунув С.Арреніус у 1883-87р., а подальший розвиток ця теорія дістала в роботах В.Оствальда, П.Вальдена, Л.В.Писаржевського та ін.



**Теодор Гротгус
(1785 - 1822)**

Електролітична дисоціація: кількісні характеристики



- Кількісними характеристиками процесу електролітичної дисоціації є **ступінь (α)** та **константа дисоціації (K_d)**.
- **Супінь дисоціації** дорівнює відношенню кількості молекул, які розпалися на іони (N_i), до загальної кількості молекул розчиненої речовини (N):

$$\alpha = \frac{N_i}{N}$$

Електролітична дисоціація: кількісні характеристики



- Дисоціацію слабого електроліту, як і будь-який рівноважний процес, можна охарактеризувати константою рівноваги, яку в цьому випадку називають **константою дисоціації**.

$$K_D = \frac{C_{Kt^{n+}}^m \cdot C_{A^{m-}}^n}{C_{Kt_m A_n}}$$

Оскільки $c_i = \alpha c$, то

$$K_D = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Електролітична дисоціація: закон розведення Оствальда



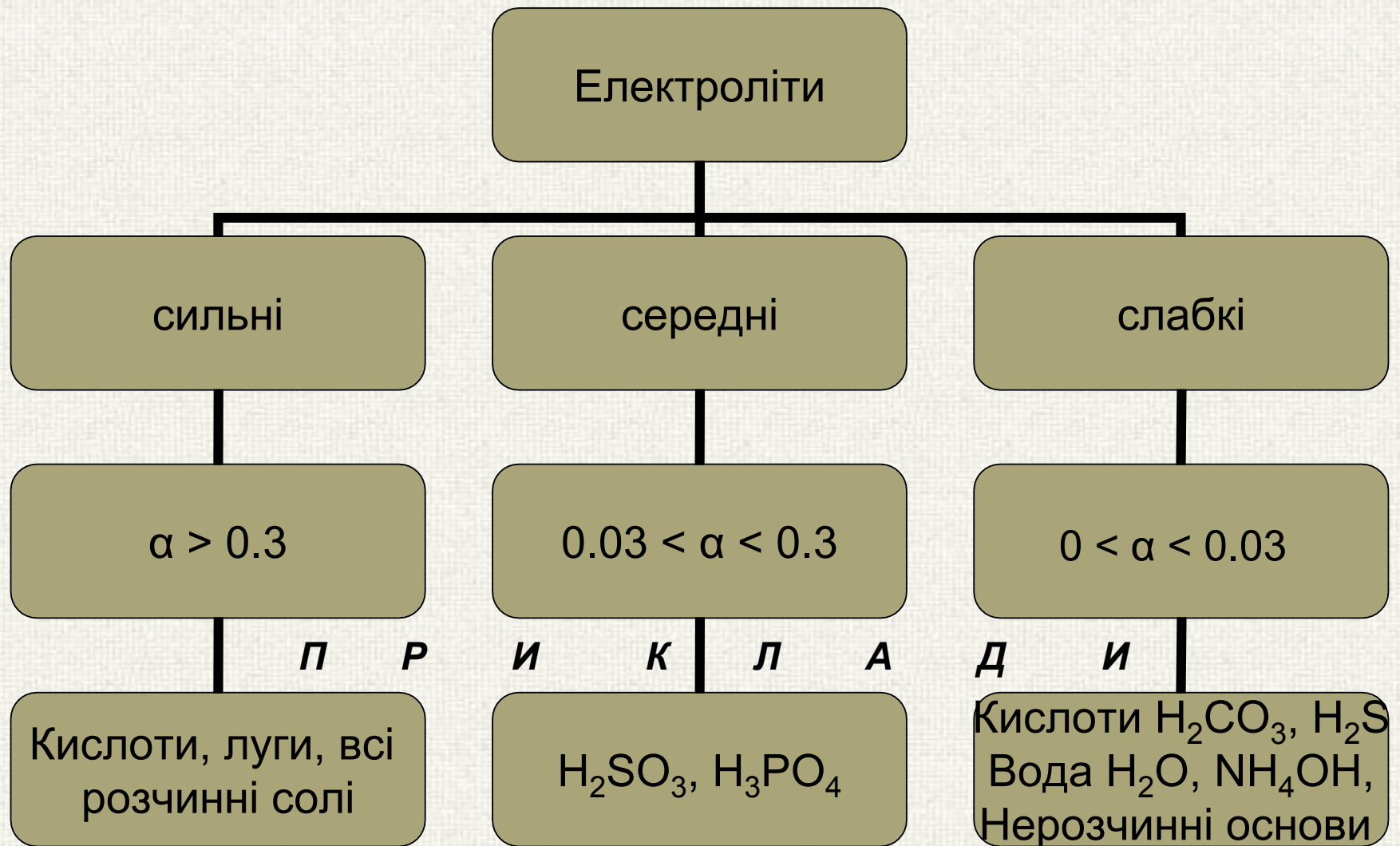
Вільгельм Оствальд
(1853 – 1932)

- Для слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому $K_d \approx \alpha^2 c$, тобто ступінь дисоціації можна розрахувати

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

- Співвідношення відоме як **закон розведення Оствальда** і відбиває залежність ступеня дисоціації від концентрації розчину електроліту: *з розведенням слабого електроліту ступінь його дисоціації зростає.*

Сильні та слабкі електроліти



Енергетика процесів розчинення і дисоціації

- У системі твердий кристал-розчинник діють три сили (мають місце **три типи взаємодії**):
- 1- між **іонами в кристалічних ґратках** (енергія кристалічної ґратки $\Delta W_{\text{кр}}$)
- 2- між **іонами і молекулами води** (енергія гідратації іонів $\Delta W_{\text{гдр}}$ – в загальному випадку енергія сольватації). В результаті гідратації утворюються комплексні (гідратовані) іони. Енергія гідратації досить значна, 40 -120 кДж/моль, майже як енергія хімічного зв'язку. Реально до складу гідратної оболонки іона входить декілька молекул води, тому загальна енергія гідратації буде вищою.
- 3- **сили теплового руху** (енергія на 1 моль дорівнює величині $RT \approx 5$ кДж/моль).

Енергетика процесів розчинення і дисоціації

- **Енергія кристалічної решітки** $\Delta W_{\text{кр}}$ може бути обчислена за формулою Борна, з якої витікає зрозумілий висновок – **чим більший розмір ґратки (відстань r між іонами), тим менша енергія ґратки.**
- **Енергія гідратації** $\Delta W_{\text{гдр}}$ може бути оцінена за іншою формулою Борна, як різниця енергій іона у вакуумі і розчині, висновком якої є твердження, що **чим вище діелектрична проникність розчинника (ϵ), тим більша енергія гідратації, і, отже, тим більша дисоціювальна здатність розчинника, - фактично як це встановлено раніше **правилом Вальдена.****

$$\epsilon^3 \sqrt[3]{V_{\alpha=\text{const}}} = \frac{\epsilon}{\sqrt[3]{C_{\alpha=\text{const}}}} \approx \text{const}$$

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**

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

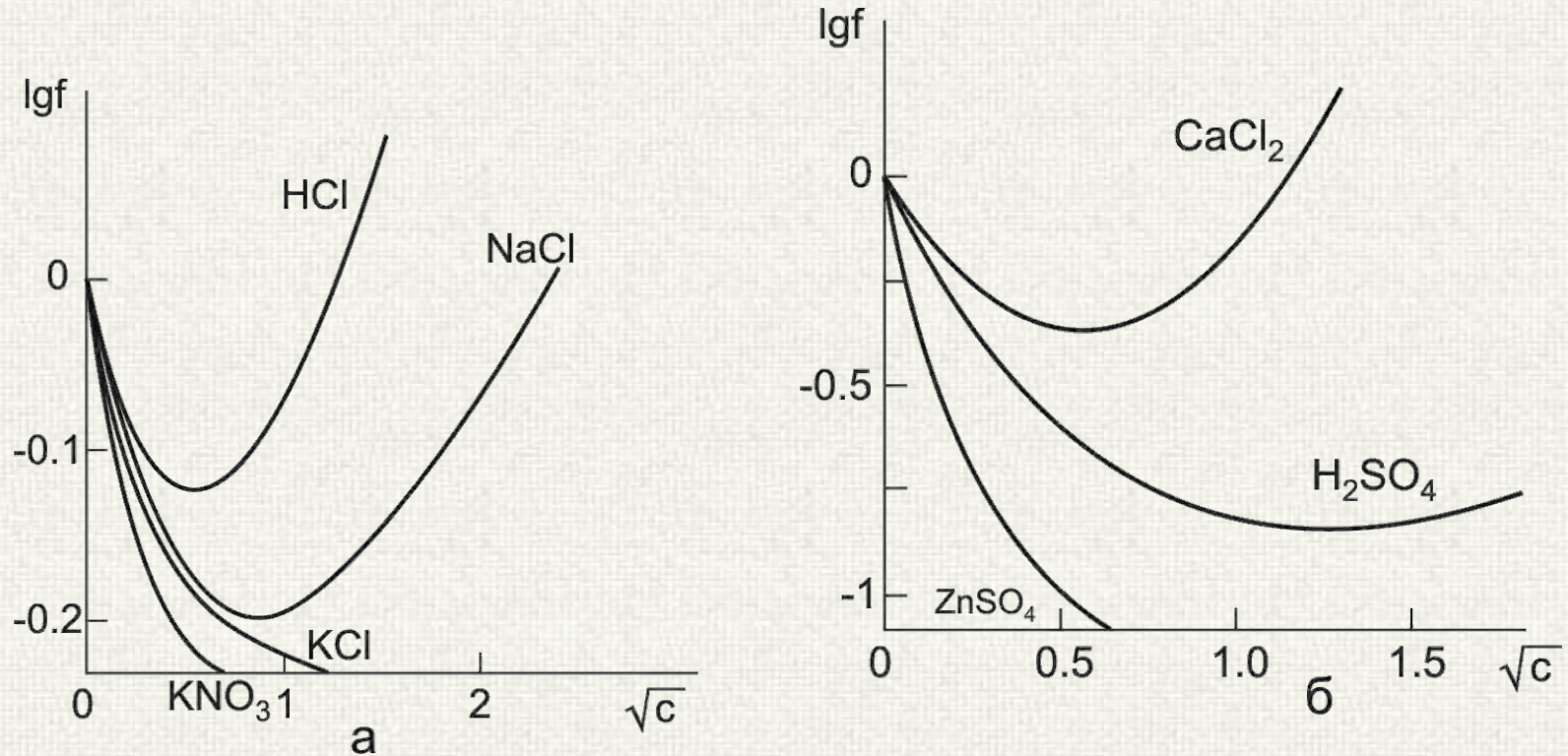
$$\lg f_{\pm} = -k \sqrt{I}$$

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 ν_{+} і ν_{-} 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