

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**

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

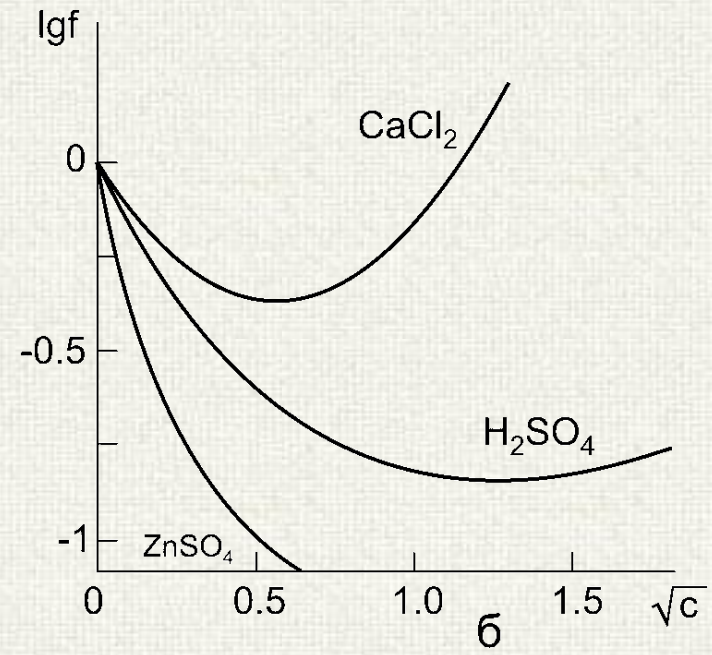
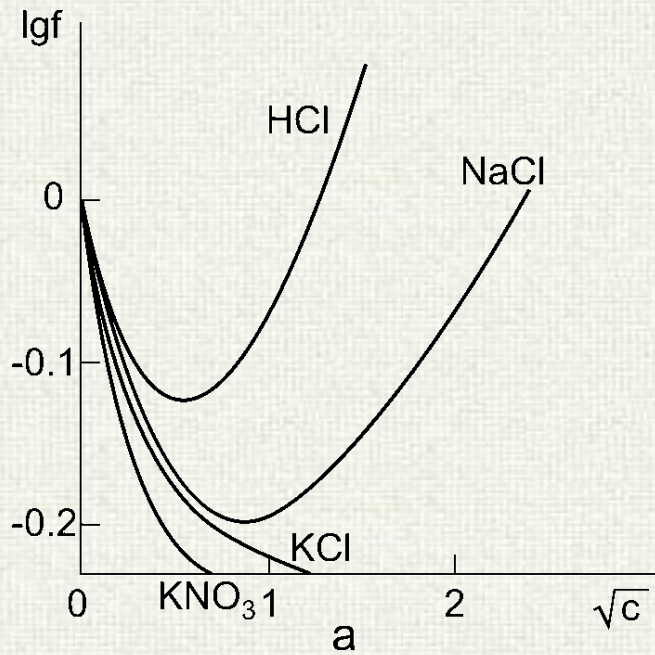
$$\lg f_{\pm} = -k \sqrt{I}$$

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

Теорія Дебая – Гюккеля: теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності.



**Пітер Дебай
(1884 - 1966)**

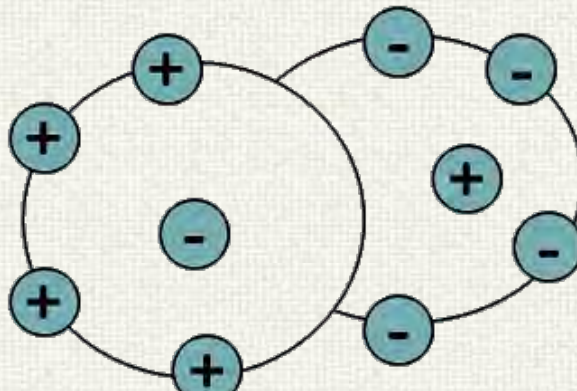
- Дебай і Гюккель в 1920-х роках запропонували **кількісну теорію будови розчинів електrolітів**, яка дозволяє розрахувати недоступні для вимірювань іонні коефіцієнти активності.



**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 :

ψ - потенціал електричного поля в даній точці,

ε - діелектрична проникність середовища,

ρ - густина електричного заряду.

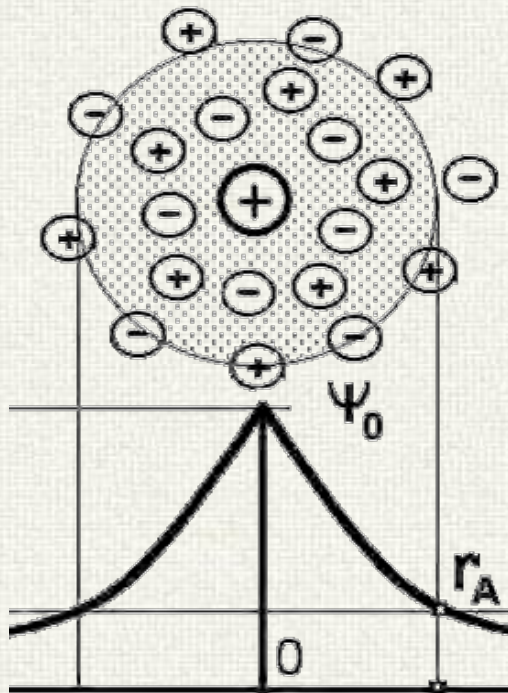
- В цьому рівнянні 2 невідомих (ψ і ρ), тому для одержання розв'язку необхідно мати ще одне рівняння.
- Для цього виділяють елементарний об'єм електроліту, в якому через існування іонної атмосфери може порушуватись закон електронейтральності, і пов'язують густину заряду зі створюваним ним електричним 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 Ψ 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 ΔU , 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 $z_1 = z_2 = 1$:

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