

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 , ϵ .
- 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 ϵ 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

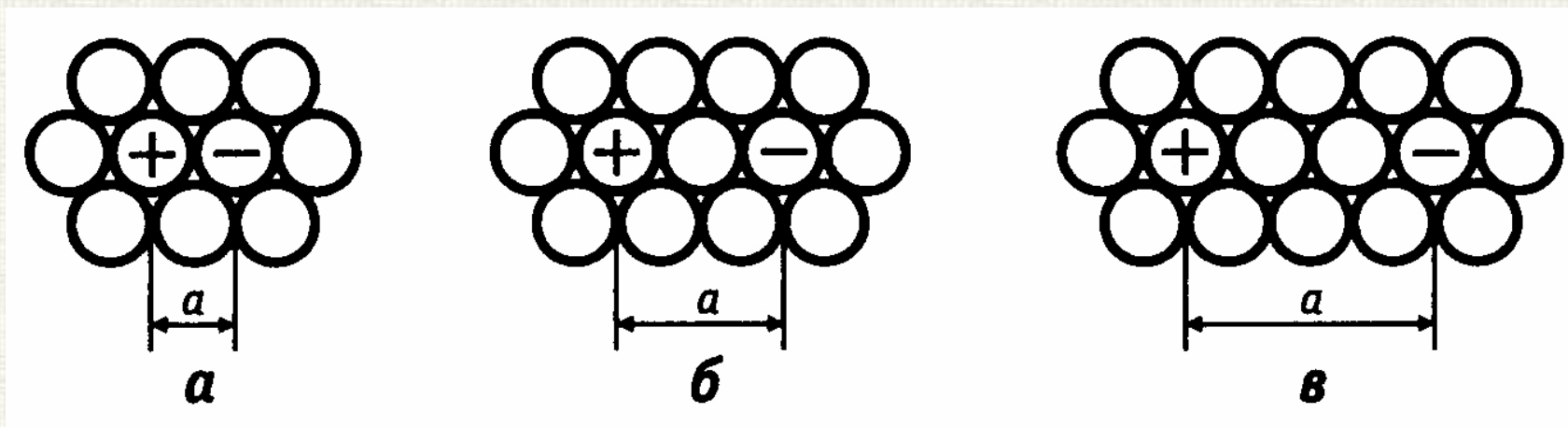
- Перше наближення дає результати, близькі до дослідних, в розчинах з концентраціями, меншими за 0.01 М. У більш концентрованих розчинах ці вирази непридатні, оскільки іони не здатні зближуватися на нульову відстань.
- Гідратовані іони мають кінцеві розміри, **в другому наближенні Дебай і Гюккель** врахували 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,

b – іони розділені молекулою води,

v – 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.

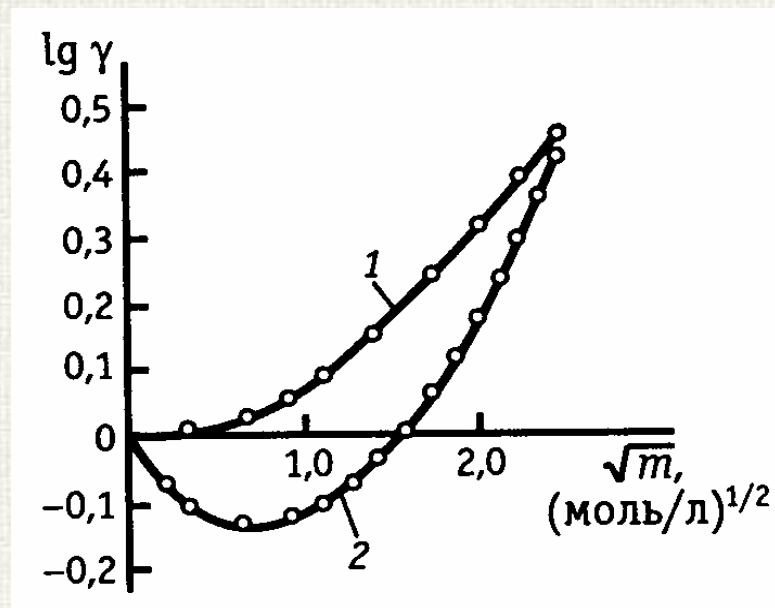
Приклади коефіцієнтів активності в концентрованих розчинах :

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

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

HClO_4 , $m = 7$, $\gamma_{\pm} = 500$

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

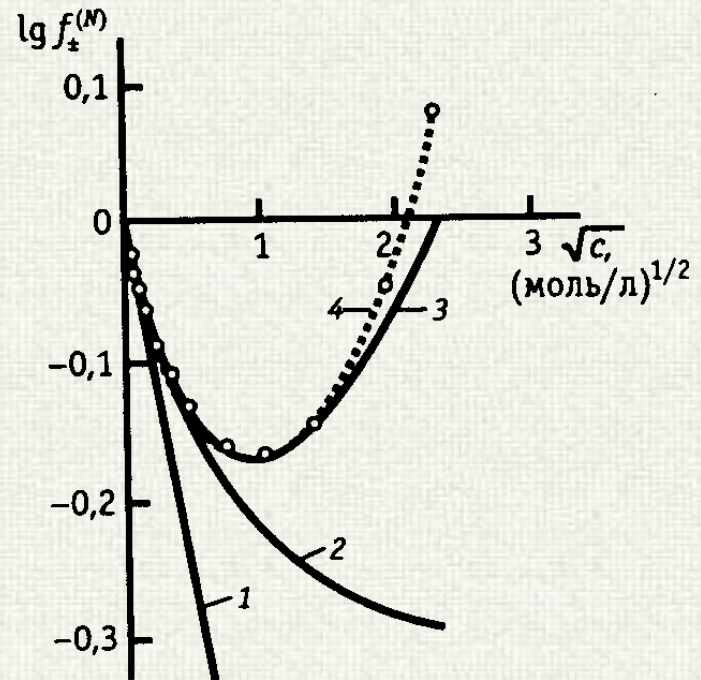
Концентрація, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
- $\lg f_{\pm}$ експеримент	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
- $\lg f_{\pm}$ розрахунок	0,0154	0,0325	0,0441	0,0844	0,1077

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