

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**

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

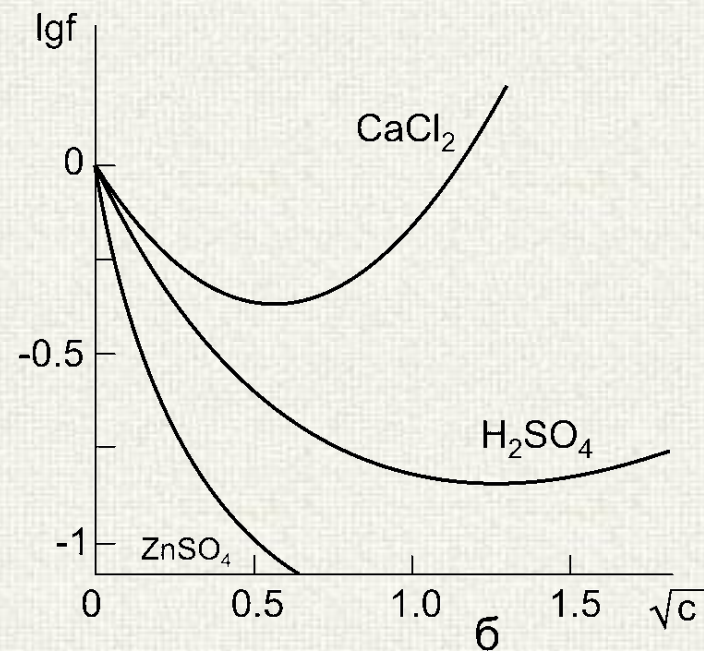
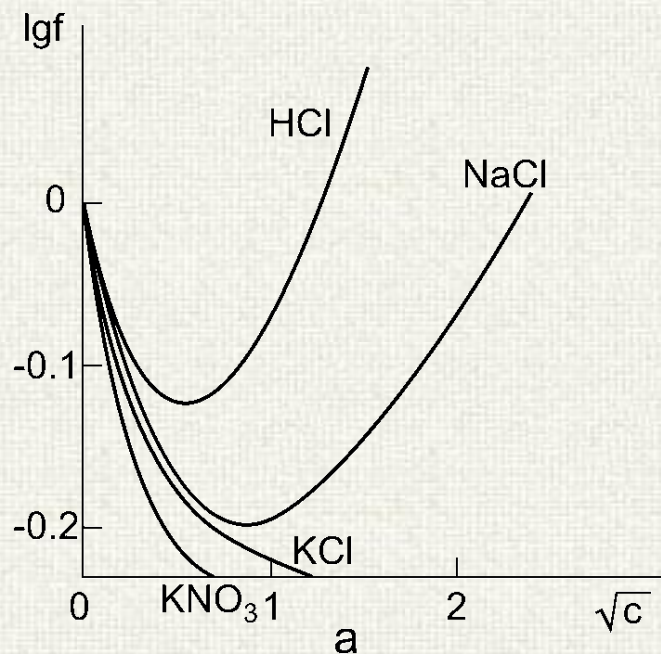
$$\lg f_{\pm} = -k \sqrt{I}$$

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

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

Розчини електролітів: реальні розчини



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

Теорія Дебая – Гюккеля: теоретичний розрахунок коефіцієнтів активності.



Пітер Дебай
(1884 - 1966)

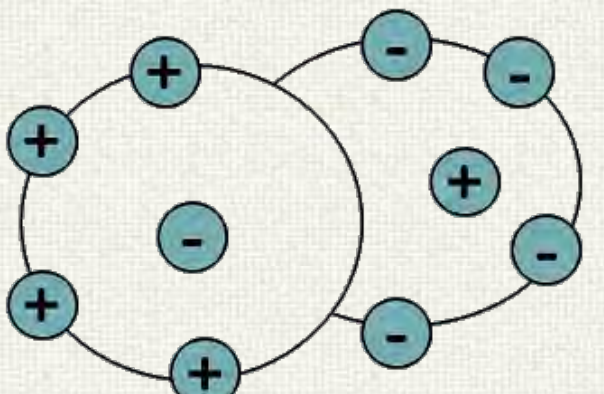
- Дебай і Гюккель в 1920-х роках запропонували **кількісну теорію будови розчинів електролітів**, яка дозволяє розрахувати недоступні для вимірювань іонні коефіцієнти активності.



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 :

ψ - потенціал електричного поля в даній точці,

ε - діелектрична проникність середовища,

ρ - густина електричного заряду.

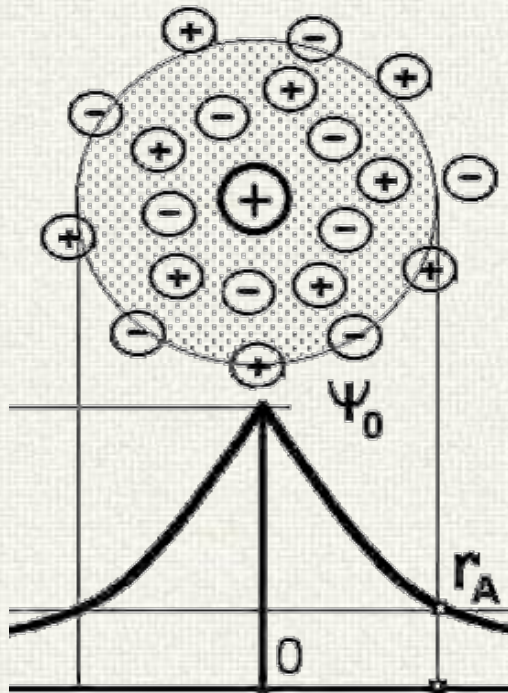
- В цьому рівнянні 2 невідомих (ψ і ρ), тому для одержання розв'язку необхідно мати ще одне рівняння.
- Для цього виділяють елементарний об'єм електроліту, в якому через існування іонної атмосфери може порушуватись закон електронейтральності, і пов'язують густину заряду зі створюваним ним електричним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

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

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

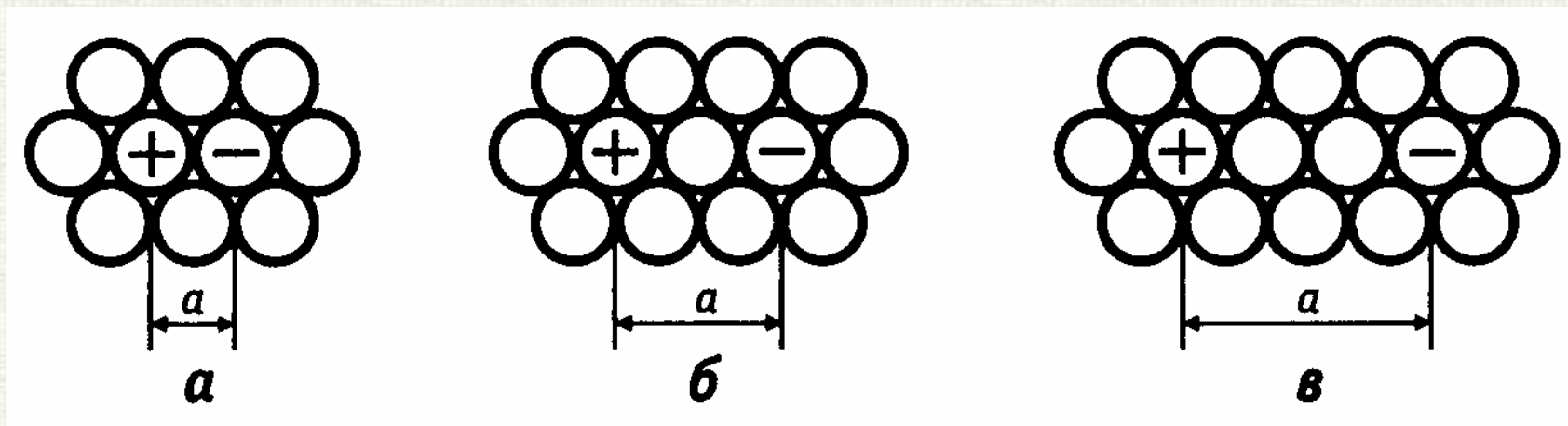
- Перше наближення дає результати, близькі до дослідних, в розчинах з концентраціями, меншими за 0.01 М. У більш концентрованих розчинах ці вирази непридатні, оскільки іони не здатні зближуватися на нульову відстань.
- Гідратовані іони мають кінцеві розміри, **в другому наближенні Дебай і Гюккель** врахували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

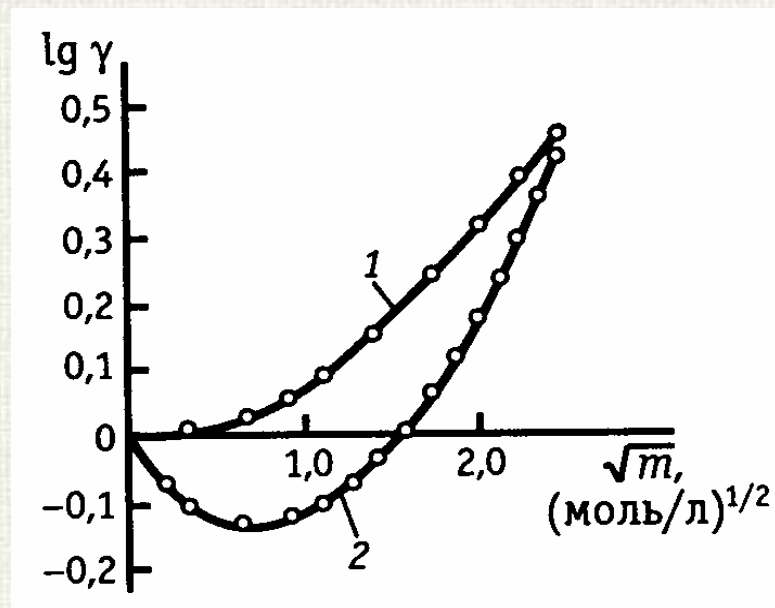
Приклади коефіцієнтів активності в концентрованих розчинах :

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

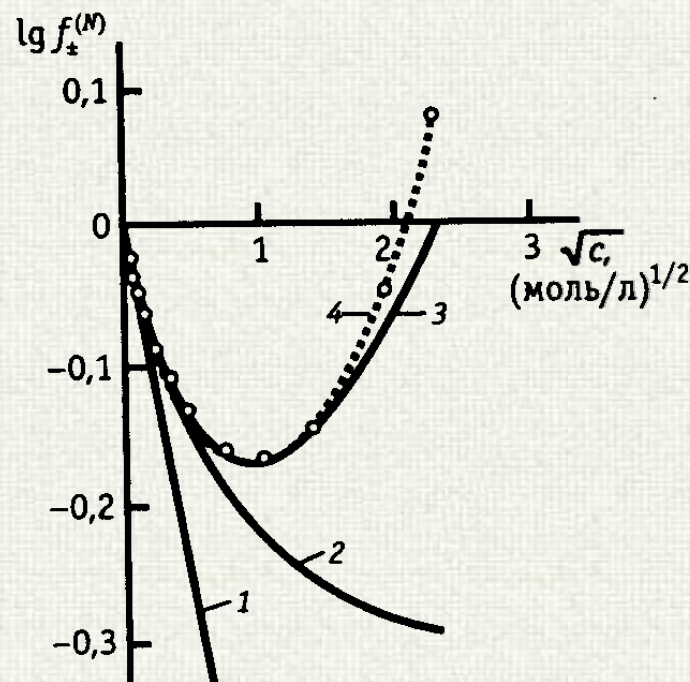
Концентрація, моль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
- $\lg f_{\pm}$ експеримент	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
- $\lg f_{\pm}$ розрахунок	0,0154	0,0325	0,0441	0,0844	0,1077

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

Третє наближення теорії Дебая-Гюккеля.

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

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**