
Электрохимия

(лекции, #4)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии**

Теория Дебая-Хюккеля (ДХ) и коэффициенты активности

Для идеального раствора i -го компонента $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$

Для реального раствора i -го компонента $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

Используя молярные доли $a_i = f_i^N N_i$, получаем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln f_i^N$$

Следовательно дополнительное слагаемое $RT \ln f_i^N$ и есть свободная энергия ΔG отклонения свойств реального раствора от идеального (химический потенциал – это ΔG в расчете на 1 моль i -го компонента).

Поскольку $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln f_i^N$, коэффициент активности характеризует работу переноса иона из идеального раствора в реальный.

По Дебаю-Хюккелю, это изменение свободной энергии ΔG целиком обусловлено энергией взаимодействия ионов с ионной атмосферой. Так как $\Delta G \approx \Delta U$, то в расчете на 1 моль ионов

$$RT \ln f_i^N = -N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}, \text{ где } \kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum (n_{i0} z_i^2)}$$

(N_A – число Авогадро).

Первое приближение теории ДХ для коэффициентов активности

Позволяет рассчитать рациональный коэффициент активности f^N для шкалы мольных долей.

Основное уравнение

$$\ln f_i^N = -\frac{N_A z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0 RT} = -\frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT},$$

т.к. постоянная Больцмана $k \equiv R/N_A$

или

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum(n_{i0} z_i^2)} = -\frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}$$

где J называется ионной силой раствора

$$J = \frac{1}{2} \sum(c_i z_i^2)$$

Вычисление ионной силы раствора

Для 1,1-валентного электролита NaCl

$$J = \frac{1}{2} [c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2] = c$$

Для 3,1-валентного электролита FeCl₃

$$J = \frac{1}{2} [c \cdot 3^2 + 3c \cdot 1^2] = 6c$$

Для 1,4-валентного электролита K₄[Fe(CN)₆]

$$J = \frac{1}{2} [4c \cdot 1^2 + c \cdot 4^2] = 10c$$

Для 3,2-валентного электролита Al₂(SO₄)₃

$$J = \frac{1}{2} [2c \cdot 3^2 + 3c \cdot 2^2] = 15c$$

Преобразование основного уравнения первого приближения теории ДХ

Сгруппируем все константы и перейдем к десятичным логарифмам. Получим:

$$\lg f_i^{(N)} = -z_i^2 h \sqrt{J},$$

где

$$h = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{2,3026 \cdot 8 \cdot 3,1416 \cdot (0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} =$$
$$= \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{3/2}.$$

Предельный закон Дебая-Хюккеля

Экспериментально может быть измерен не коэффициент активности отдельного иона, а только средний коэффициент активности

электролита (соли, кислоты, основания) $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}}$. Тогда

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -h\sqrt{J} \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-}$$

Эту дробь упрощаем, учитывая условие электронейтральности раствора

$$\begin{aligned} v_+ z_+ &= -v_- z_- \\ \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} &= \frac{-v_- z_+ z_- - v_+ z_+ z_-}{v_+ + v_-} = |z_+ z_-| \end{aligned}$$

и получаем предельный закон ДХ: $\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h\sqrt{J}$

Предельный закон Дебая-Хюккеля – хорошее согласие с экспериментом

- 1) Объясняет закон Льюиса-Рендалла: коэффициенты активности одинаковы в растворах с одинаковой J .
- 2) Правильно передает экспериментальную зависимость от z_i, T, ε .
- 3) Экспериментально обнаружено (Я. Брэнстед) для водного раствора 1,1-валентного электролита при $c \leq 0.01$ моль/л.

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

По теории ДХ при 20°C так и должно быть:

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

Коэффициенты активности в разных концентрационных шкалах

Так как

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{\rho_0 m}{c}$$

ρ_0 – плотность чистого растворителя, и

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001 \nu M_0 m)$$

M_0 – молярная масса чистого растворителя (кг/моль),
то в разбавленных растворах (примерно до $m \leq 0.01$)

$$f_{\pm}^{(N)} \approx \gamma_{\pm}$$

Кроме того, в разбавленном ВОДНОМ растворе при 25°C,

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm}$$

Предельный закон Дебая-Хюккеля – сильное расхождение с экспериментом в концентрированных растворах

В таблице даны средние коэффициенты активности NaCl в водном растворе при 25°C

m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (опытные)	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (рассчитанные по (3.3.8))	0,0162	0,0362	0,0511	0,1162	0,1614

С увеличением концентрации расхождение между теорией и опытом становится всё более существенным.

Причины концентрационной ограниченности первого приближения теории ДХ

- 1) Использование континуального уравнения Пуассона означает, что никак не учитывается молекулярная структура растворителя.
 - 2) Ионы считаются математическими точками (могут сближаться неограниченно), что неверно.
 - 3) Игнорирование изменения ϵ раствора по сравнению с растворителем.
 - 4) Игнорирование всех других возможных взаимодействий (ион-дипольное, сольватация, образование водородных связей, ассоциатов, комплексов и т.д.).
-

Причины концентрационной ограниченности первого приближения теории ДХ

5) Использование энергетического распределения Больцмана с дополнительным условием

$$|z_i e_0 \varphi| \ll kT.$$

В водном растворе 1,1-валентного электролита при 25°C это эквивалентно условию $|\varphi| \ll 25$ мВ. Используя общее решение теории ДХ

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}$$

находим $0,87 \sqrt{c} \ll 1$ или $c \leq 0.01$ моль/л.

Следовательно, первое приближение теории ДХ может использоваться в диапазоне концентраций от 0 до 0.01 моль/л.

Второе приближение теории Дебая-Хюккеля

заключается в учете конечного размера иона a – расстояния, до которого могут сближаться центры ионов. Это приводит к изменению граничного условия и постоянной интегрирования A_1 :

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

В результате основное уравнение 2-го приближения теории ДХ принимает вид:

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

где

$$B = \frac{e_0 (2N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(\epsilon\epsilon_0 kT)^{1/2}} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{(0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon T}} =$$
$$= \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}.$$

Второе приближение теории Дебая-Хюккеля

хорошо описывает эксперимент вплоть до $m \leq 0.1$. Но сольватация делает величину a неопределенной. Фактически получается, что a — это не межионное расстояние, а подгоночный параметр.

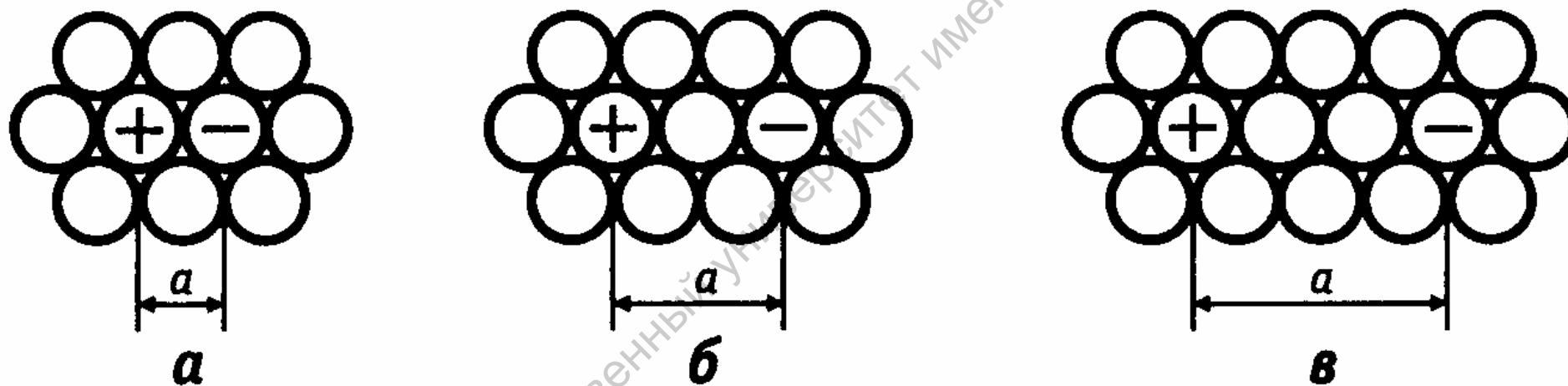


Рис. 3.3. Минимальное расстояние между ионами по различным моделям:

a — непосредственный контакт ионов; $б$ — ионы разделены одной молекулой воды; $в$ — ионы разделены двумя молекулами воды

Физическая основа падения активности по сравнению с концентрацией – это взаимное притяжение частиц. Оно преобладает в разбавленном растворе.

Физическая основа роста активности по сравнению с концентрацией – это взаимное отталкивание частиц. Оно преобладает в концентрированном растворе.

Какие же бывают коэффициенты активности в сильно концентрированных растворах?

КОН, $m = 21$, $\gamma_{\pm} = 55.4$

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

HClO₄, $m = 7$, $\gamma_{\pm} = 500$

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

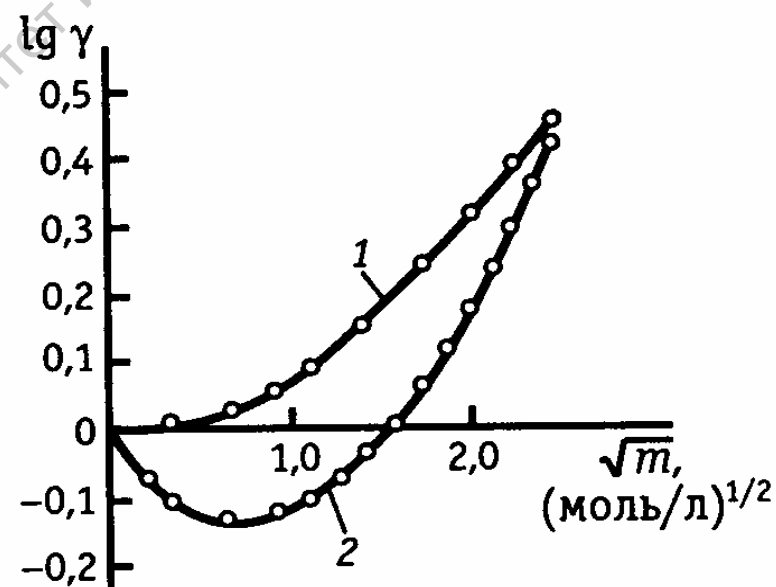


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (1) и хлорида лития (2) от их концентрации в водном растворе

Рассматривая второе приближение как полуэмпирическое и используя a как подгоночный параметр, можно расширить концентрационный диапазон применимости теории ДХ до примерно 0,1 М. Результаты расчета при $a = 4,8 \text{ \AA}$ совпадают с экспериментальными данными для водных растворов NaCl при 25 °С с точностью до 1–2% вплоть до $m = 0,1$. Ниже приведены средние коэффициенты активности для различных моляльностей m для водных растворов NaCl при 25 °С:

m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (опытные)	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (рассчитанные)	0,0154	0,0325	0,0441	0,0844	0,1077

Третье приближение теории Дебая-Хюккеля.

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

где a , C – эмпирические константы, подбором которых можно хорошо описать эксперимент до $m \approx 1 \div 2$.

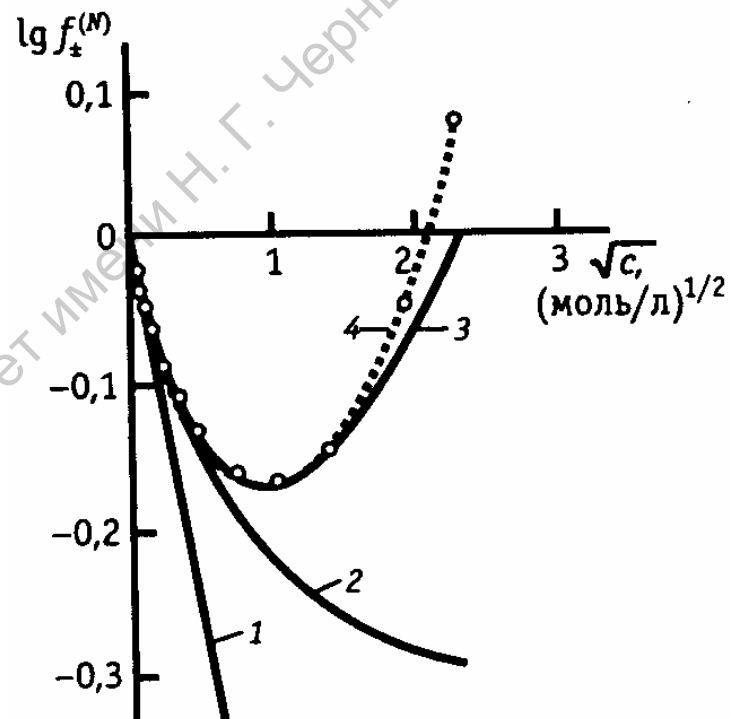


Рис. 3.4. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl:

1 — первое приближение теории Дебая—Хюккеля; 2 — второе приближение теории Дебая—Хюккеля; 3 — третье приближение теории Дебая—Хюккеля; 4 — экспериментальные данные

Дальнейшие модификации теории сильных электролитов

1) Формула Гюнтельберга

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

Достоинства: не содержит произвольных параметров, хорошо описывает до $J \leq 0.1$.

2) Формула Харнеда и Оуэна

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ + DJ^2$$

Достоинство: хорошо описывает до 4 М.

Дальнейшие модификации теории СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3) Формула Гхоша (1918 г.)

$$\ln f_{\pm} = -k\sqrt[3]{c}$$

Достоинства: хорошо описывает в интервале от 0,01 до 0,1 М; позже получила теоретическое обоснование в модели квазикристаллического строения раствора.

4) Формулы модели квазикристаллической решетки

$$\ln \gamma_{\pm} = -k_1 m^{1/3} + k_2 m$$

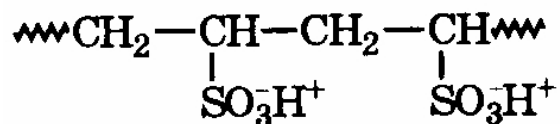
Достоинства: хорошо описывает до $m \approx 1$.

$$\ln \gamma_{\pm} = -k_1 m^{1/3} + k_2 m + k_1 m^{4/3}$$

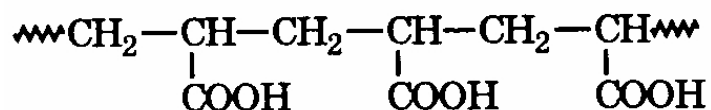
Достоинства: хорошо описывает вплоть до насыщенных растворов.

Растворы полиэлектролитов

Полиэлектролиты – полимеры, содержащие ионогенные группы. Примеры:
сильная полиэтиленсульфокислота



слабая полиакриловая кислота (ПАК)



белки, нуклеиновые кислоты.

ДНК:

электростатическое отталкивание между фосфатными группами (расстояние 2 нм) дестабилизирует вторичную структуру. Стабильность структуры и выполнение биологических функций макромолекул возможно только за счет гидратации и присутствия поддерживающего электролита (Na^+ , K^+ , Cl^-).

