ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 1 **Η θεωρία Debye–Hückel**

Η ανάπτυξη της θεωρίας Debye-Hückel των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ξεκινά με την εύρεση της σχέσης μεταξύ του έργου που απαιτείται για τη φόρτιση ενός ιόντος και του χημικού του δυναμικού. Στη συνέχεια, το έργο αυτό συνδέεται με την αλληλεπίδραση του ιόντος με την ατμόσφαιρα των αντίθετου φορτίου ιόντων που έχει σχηματιστεί γύρω του ως αποτέλεσμα του ανταγωνισμού της έλξης μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ιόντων, της άπωσης μεταξύ ιόντων ίδιου φορτίου και της επίδρασης της θερμικής κίνησης.

Βήμα 1 *Υπολογίζουμε το έργο φόρτισης ενός ιόντος*

Φανταστείτε ένα διάλυμα στο οποίο όλα τα ιόντα βρίσκονται στις πραγματικές τους θέσεις, αλλά οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις Coulomb έχουν εξαλειφθεί οπότε συμπεριφέρονται «ιδανικά». Η διαφορά στη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs μεταξύ του ιδανικού και του πραγματικού διαλύματος ισούται με w_e, δηλαδή με το ηλεκτρικό έργο φόρτισης του συστήματος σε αυτή τη διάταξη. Για ένα άλας M_pX_q, γράφουμε

$$w_e = \overbrace{(p\mu_+ + q\mu_-)}^{G_m,\ \text{φορτισμένο}} - \overbrace{(p\mu_+^{\text{ιδαν.}} + q\mu_-^{\text{ιδαν.}})}^{G_m^{\text{ιδαν.}},\ \text{αφόρτιστο}}$$

$$= p(\mu_+ - \mu_+^{\text{ιδαν.}}) + q(\mu_- - \mu_-^{\text{ιδαν.}}) \qquad (1)$$

Από την εξ. 5ΣΤ.26 ($\mu_i = \mu_i^{\text{ιδαν.}} + RT\ln\gamma_\pm$), οι όροι στις παρενθέσεις γράφονται

$$\mu_+ - \mu_+^{\text{ιδαν.}} = \mu_- - \mu_-^{\text{ιδαν.}} = RT\ln\gamma_\pm$$

Έπεται λοιπόν ότι

$$w_e = p\overbrace{RT\ln\gamma_\pm}^{\mu_+ - \mu_+^{\text{ιδαν.}}} + q\overbrace{RT\ln\gamma_\pm}^{\mu_- - \mu_-^{\text{ιδαν.}}} = (p+q)RT\ln\gamma_\pm$$

και συνεπώς ότι

$$\ln\gamma_\pm = \frac{w_e}{sRT} \qquad s = p+q \qquad (2)$$

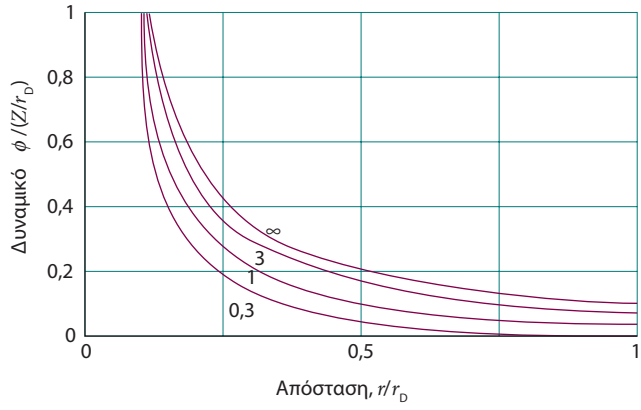
Από την εξίσωση αυτή καταλαβαίνουμε ότι πρέπει πρώτα να βρούμε την τελική κατανομή των ιόντων και έπειτα το έργο φόρτισής τους σε εκείνη την κατανομή.

Βήμα 2 *Υπολογίζουμε το δυναμικό Coulomb που υφίσταται ένα ιόν*

Το δυναμικό Coulomb σε απόσταση r από ένα απομονωμένο ιόν φορτίου z_ie σε ένα μέσο επιτρεπτότητας ε είναι

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \qquad Z_i = \frac{z_ie}{4\pi\varepsilon} \qquad (3α)$$

Ωστόσο, λόγω της ιοντικής ατμόσφαιρας το δυναμικό φθίνει με την απόσταση πιο απότομα από ό,τι συνεπάγεται αυτή η έκφραση. Μια τέτοια θωράκιση είναι πολύ κοινό πρόβλημα στην ηλεκτροστατική, και η επίδρασή της λαμβάνεται υπόψη με την αντικατάσταση του δυναμικού Coulomb από το **θωρακισμένο δυναμικό Coulomb**, μια έκφραση της μορφής



Σχήμα 1 Η μεταβολή του θωρακισμένου δυναμικού Coulomb με την απόσταση για διαφορετικές τιμές του μήκους Debye, r_D/a. Όσο μικρότερο είναι το μήκος Debye, τόσο πιο απότομα το δυναμικό φθίνει προς το μηδέν. Σε κάθε περίπτωση, το a είναι μια αυθαίρετη μονάδα μήκους.

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r}e^{-r/r_D} \qquad \text{Θωρακισμένο δυναμικό Coulomb} \qquad (3β)$$

όπου το r_D ονομάζεται **μήκος Debye**. Όταν το r_D είναι μεγάλο, το θωρακισμένο δυναμικό είναι πρακτικά ίδιο με το αθωράκιστο δυναμικό. Όταν το r_D είναι μικρό, το θωρακισμένο δυναμικό είναι πολύ μικρότερο από το αθωράκιστο, ακόμα και σε μικρές αποστάσεις (Σχ. 1).

Για να υπολογίσουμε το r_D, χρειάζεται να γνωρίζουμε πώς η **πυκνότητα φορτίου**, ρ_i, της ιοντικής ατμόσφαιρας, το φορτίο σε μια μικρή περιοχή διά του όγκου αυτής της περιοχής, μεταβάλλεται με την απόσταση από το ιόν. Στο βήμα αυτό ανατρέχουμε σε ακόμα ένα κοινό αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής, σύμφωνα με το οποίο η πυκνότητα φορτίου και το δυναμικό συνδέονται με την **εξίσωση του Poisson**:

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \qquad \text{Εξίσωση του Poisson} \qquad (4α)$$

όπου $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Επειδή η ιοντική ατμόσφαιρα είναι σφαιρικά συμμετρική, η πυκνότητα φορτίου εξαρτάται μόνο από την απόσταση από το κεντρικό ιόν και η εξ. 4α γίνεται:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi_i}{dr}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon} \qquad (4β)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση για το θωρακισμένο δυναμικό, όπως δίνεται από την εξ. 3β, καταλήγουμε στην

$$r_D^2 = -\frac{\varepsilon\phi_i}{\rho_i} \qquad (5)$$

Βήμα 3 *Υπολογίζουμε το μήκος Debye*

Για να λύσουμε την εξ. 5 ως προς το r_D πρέπει να συνδέσουμε τα ρ_i και ϕ_i. Για το βήμα αυτό σημειώνουμε ότι η ενέργεια ενός ιόντος εξαρτάται από το πόσο κοντά αυτό βρίσκεται στο κεντρικό ιόν, και έπειτα χρησιμοποιούμε την κατανομή Boltzmann για να υπολογίσουμε την πιθανότητα ένα ιόν να βρεθεί σε κάποια απόσταση από το κεντρικό ιόν.

Η ενέργεια ενός ιόντος j φορτίου z_je σε απόσταση όπου υφίσταται δυναμικό ϕ_i από το κεντρικό ιόν i σε σχέση με την ενέργειά του όταν βρίσκεται πολύ μακριά μέσα στο διάλυμα είναι το γινόμενο του φορτίου του z_je επί του δυναμικού ϕ_i. Επομένως, σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, ο λόγος της γραμμομοριακής συγκέντρωσης, c_j, ιόντων σε απόσταση r όπου η ηλεκτροστατική τους ενέργεια είναι $z_je\phi_i$ και της γραμμομοριακής συγκέντρωσης σε μεγάλη απόσταση, c_j°, όπου η ηλεκτροστατική τους ενέργεια είναι μηδέν, είναι

$$\frac{c_j}{c_j^\circ}=\mathrm{e}^{-z_je\phi_i/kT} \tag{6}$$

Η πυκνότητα φορτίου, ρ_i, σε απόσταση r από το ιόν i είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση κάθε τύπου ιόντος πολλαπλασιασμένη επί το φορτίο ανά mole ιόντων, $z_ieN_A = z_iF$ (F είναι η σταθερά του Faraday, $F = eN_A$). Έπεται ότι

$$\rho_i=c_+z_+F+c_-z_-F=c_+^\circ z_+F\mathrm{e}^{-z_+e\phi_i/kT}+c_-^\circ z_-F\mathrm{e}^{-z_-e\phi_i/kT} \tag{7}$$

Επειδή η μέση ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης είναι μικρή σε σύγκριση με το kT, μπορούμε να αναπτύξουμε το εκθετικό σύμφωνα με τη σχέση $\mathrm{e}^x = 1 + x + \cdots$ και να γράψουμε την πυκνότητα φορτίου ως

$$\rho_i=c_+^\circ z_+F\left(1-\frac{z_+e\phi_i}{kT}+\cdots\right)+c_-^\circ z_-F\left(1-\frac{z_-e\phi_i}{kT}+\cdots\right)$$

$$=\overbrace{(c_+^\circ z_++c_-^\circ z_-)}^{0}F-(c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2)\frac{Fe\phi_i}{kT}+\cdots$$

Ο όρος του αναπτύγματος με το γαλάζιο χρώμα είναι μηδέν διότι είναι η πυκνότητα φορτίου στον κυρίως όγκο του ομογενούς διαλύματος και το διάλυμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Αντικαθιστώντας το e με F/N_A και το N_Ak με R, οδηγούμαστε στην ακόλουθη έκφραση:

$$\rho_i=-(c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2)\frac{F^2\phi_i}{RT} \tag{8}$$

Οι παραλειπόμενοι όροι υψηλότερης τάξης θεωρούνται αμελητέοι. Μπορούμε να εκφράσουμε την εξίσωση αυτή συναρτήσει της ιοντικής ισχύος, σημειώνοντας ότι στα αραιά υδατικά διαλύματα που εξετάζουμε είναι $c \approx b\rho$, όπου ρ η πυκνότητα μάζας του διαλύτη. Επομένως

$$c_+^\circ z_+^2+c_-^\circ z_-^2\approx\overbrace{(b_+^\circ z_+^2+b_-^\circ z_-^2)}^{2Ib^\ominus}\rho=2Ib^\ominus\rho$$

Με αυτές τις προσεγγίσεις, η εξ. 8 γίνεται

$$\rho_i=-\frac{2Ib^\ominus\rho F^2\phi_i}{RT} \tag{9}$$

Όταν αντικαταστήσουμε την έκφραση αυτή στην $r_D^2=-\varepsilon\phi_i/\rho_i$, τα ϕ_i απαλείφονται και το αποτέλεσμα είναι

$$r_D=\left(\frac{\varepsilon RT}{2\rho F^2Ib^\ominus}\right)^{1/2} \tag{10}$$

Μήκος Debye

Βήμα 4 *Υπολογίζουμε το έργο για τη φόρτιση του ιόντος παρουσία της ιοντικής ατμόσφαιρας*

Για να υπολογίσουμε το έργο φόρτισης του κεντρικού ιόντος χρειάζεται να γνωρίζουμε το δυναμικό στη θέση του ιόντος λόγω της ατμόσφαιράς του, $\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}$. Το δυναμικό αυτό είναι η διαφορά μεταξύ του ολικού δυναμικού, που δίνεται από την εξ. 3β, και του δυναμικού που οφείλεται στο ίδιο το κεντρικό ιόν:

$$\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}=\phi-\phi_{\text{κεντρ. ιόντος}}=Z_i\left(\frac{\mathrm{e}^{-r/r_D}}{r}-\frac{1}{r}\right) \tag{11α}$$

Το δυναμικό στη θέση του κεντρικού ιόντος (για $r = 0$) προκύπτει παίρνοντας το όριο αυτής της έκφρασης καθώς $r \to 0$ και είναι

$$\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}(0)=Z_i\lim_{r\to0}\left(\frac{1-r/r_D+\cdots}{r}-\frac{1}{r}\right)=-\frac{Z_i}{r_D} \tag{11β}$$

Η έκφραση αυτή μάς δείχνει ότι το δυναμικό της ιοντικής ατμόσφαιρας είναι ισοδύναμο με το δυναμικό που οφείλεται σε ένα μόνο φορτίο ίσης απόλυτης τιμής αλλά αντίθετου προσήμου με εκείνο του κεντρικού ιόντος και το οποίο βρίσκεται σε απόσταση r_D από το ιόν. Αν το φορτίο του κεντρικού ιόντος ήταν Q και όχι z_ie, τότε το δυναμικό λόγω της ατμόσφαιράς του θα ήταν

$$\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}(0)=-\frac{Q}{4\pi\varepsilon r_D} \tag{11γ}$$

Το έργο για την προσθήκη φορτίου $\mathrm{d}Q$ σε μια περιοχή όπου το ηλεκτρικό δυναμικό είναι $\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}(0)$ (από τη σχέση $\mathrm{d}w = \phi\mathrm{d}Q$) είναι

$$\mathrm{d}w_e = \phi_{\text{ατμόσφαιρας}}(0)\mathrm{d}Q \tag{12}$$

Επομένως, το ολικό γραμμομοριακό έργο για την πλήρη φόρτιση του ιόντος i παρουσία της ατμόσφαιράς του είναι

$$w_{e,i}=N_A\int_0^{z_ie}\phi_{\text{ατμόσφαιρας}}(0)\mathrm{d}Q=-\frac{N_A}{4\pi\varepsilon r_D}\int_0^{z_ie}Q\mathrm{d}Q$$

$$=-\frac{N_Az_i^2e^2}{8\pi\varepsilon r_D}=-\frac{z_i^2F^2}{8\pi N_A\varepsilon r_D} \tag{13}$$

Βήμα 5 *Υπολογίζουμε τον συντελεστή ενεργότητας*

Το ολικό έργο φόρτισης p κατιόντων και q ανιόντων παρουσία των ιοντικών ατμοσφαιρών τους είναι $w_e = pw_{e,+} + qw_{e,-}$, και επομένως ο μέσος συντελεστής ενεργότητας των ιόντων είναι

$$\ln\gamma_\pm=\frac{pw_{e,+}+qw_{e,-}}{sRT}=-\frac{(pz_+^2+qz_-^2)F^2}{8\pi N_AsRT\varepsilon r_D} \tag{14α}$$

Ωστόσο, λόγω της ουδετερότητας ισχύει $pz_+ + qz_- = 0$. Επομένως,

$$pz_+^2 + qz_-^2 = \overbrace{pz_+}^{-qz_-} z_+ + \overbrace{qz_-}^{-pz_+} z_- = -\overbrace{(p+q)}^{s}\overbrace{z_+z_-}^{-|z_+z_-|} = s|z_+z_-|$$

Συνεπώς, έχουμε

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi N_A RT\varepsilon r_D} \qquad (14β)$$

Αντικαθιστώντας το r_D με την έκφραση από την εξ. 10 παίρνουμε

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{|z_+z_-|F^2}{8\pi N_A RT\varepsilon}\left(\frac{2\rho F^2 I b^\ominus}{\varepsilon RT}\right)^{1/2}$$

$$= -|z_+z_-|\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\} I^{1/2} \qquad (15)$$

όπου έχουμε ομαδοποιήσει τους όρους με τρόπο ώστε να δείχνουν ότι η έκφραση αυτή αρχίζει να παίρνει τη μορφή του οριακού νόμου ($\log\gamma_\pm = -|z_+z_-|AI^{1/2}$). Πράγματι, η μετατροπή σε δεκαδικούς λογαρίθμους (μέσω της $\ln x = \ln 10 \times \log x$) δίνει

$$\log\gamma_\pm = -|z_+z_-|\overbrace{\left\{\frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2}\right\}}^{A} I^{1/2} \qquad (16α)$$

που είναι ο οριακός νόμος Debye-Hückel (εξ. 5ΣΤ.27) με

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{\rho b^\ominus}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{1/2} \qquad (16β)$$