

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ

Στο προηγούμενο θέμα εξετάσαμε τις συνθήκες για την ισορροπία φάσεων μεταξύ ιδανικών ή ιδανικώς αραιών διαλυμάτων και των ατμών τους (νόμοι Raoult και Henry) καθώς και τις διαφορές μεταξύ των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός ιδανικού διαλύματος και των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών (ΔH_M , ΔV_M , ΔS_M , ΔG_M). Ομως όλα τα διαλύματα στην πραγματικότητα είναι μη ιδανικά. Οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα πολλές φορές είναι μεγάλες και πρέπει να ληφθούν υπ'όψιν ώστε τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα.

Στα πραγματικά διαλύματα τα χημικά δυναμικά εκφράζονται ως προς την ενεργότητα.

Ενεργότητες ιόντων στο διάλυμα. Συντελεστής ενεργότητος. Καταστάσεις αναφοράς

Τα χημικά δυναμικά είναι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες – “κλειδιά” – για τον υπολογισμό όλων των άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Η θερμοδυναμική κατάσταση των συστατικών ενός διαλύματος εκφράζεται με το χημικό δυναμικό. Η εξάρτηση της ενεργότητος ενός σωματιδίου i από το χημικό δυναμικό δίνεται ως

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \alpha_i \quad \text{ή} \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1)$$

Η κατάσταση αναφοράς μ_i^* ορίζεται ανάλογα με το σύστημα που μελετάται και βασίζεται στο γεγονός ότι ένα συστατικό, σε πραγματικό διάλυμα, πλησιάζει την ιδανική συμπεριφορά είτε στην κατάσταση $x_i \rightarrow 1$ είτε στην $x_i \rightarrow 0$. Υιοθετούνται επομένως οι εξής δύο παραδοχές :

Η πρώτη παραδοχή αναφέρεται σε διαλύματα (μείγματα υγρών συστατικών) όπου η συγκέντρωση x_i είναι δυνατόν να παίρνει τιμές από 0 έως 1 για οποιοδήποτε από τα δύο συστατικά. (π.χ. διάλυμα νερού – αιθανόλης). Τότε η κατάσταση μ_i^* αφορά το καθαρό συστατικό στην ίδια πίεση και θερμοκρασία με το διάλυμα. Για κάθε συστατικό θα ισχύει ότι $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1$.

Η δεύτερη παραδοχή αναφέρεται σε διαλύματα όπου το ένα συστατικό (συμβολίζεται ως 1), βρίσκεται σε περίσσεια (διαλύτης) και η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος του πλησιάζει την μονάδα, ενώ το δεύτερο συστατικό (συμβολίζεται ως 2) βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα (π.χ. διαλύματα στερεών ή αερίων σε υγρά). Η κατάσταση αναφοράς για τον διαλύτη (1) είναι αυτή του καθαρού συστατικού, μ_1^* στην ίδια πίεση και θερμοκρασία και σύμφωνα με τα προηγούμενα θα ισχύει για αυτόν ότι $\gamma_1 \rightarrow 1$ όταν $x_1 \rightarrow 1$.

Όμως για την ουσία (2), η κατάσταση αναφοράς είναι μία υποθετική κατάσταση (η ίδια με αυτήν που ορίσθηκε στα ιδανικώς αραιά διαλύματα σελ. 68,69), όπου ισχύει ο νόμος του Henry και η οποία ορίζεται από την κατάσταση της απείρου αραιώσεως της ουσίας αυτής, που ισχύει ότι $\gamma_2 \rightarrow 1$ όταν $x_1 \rightarrow 1$. (βλ. Σχήμα 2, σελ. 69).

Τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις όπου ένα μη ηλεκτρολυτικό διάλυμα θα συμπεριφερόταν ιδανικά

Εστω ηλεκτρολύτης ι της μορφής $M_{v+}X_{v-}$ (όπου $M_{v+}X_{v-} \leftrightarrow v_+M^{z+} + v_-X^{z-}$) σε n_A moles διαλύτη.

Εφ'όσον οι τιμές μ_+ και μ_- δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν πειραματικά ορίζεται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα ως

$$\mu_+ \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Και αντίστοιχα για το μ_- (όπου G η ενέργεια Gibbs του διαλύματος). Εφ'όσον όμως τα μεγέθη αυτά δεν είναι μετρήσιμα ορίζεται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα (μ_i) ως

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_A}$$

Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού του άλατος θα δίνεται από την εξίσωση $\mu_i = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$ όπου $v = v_+ + v_-$ είναι ο ολικός αριθμός των ιόντων που παράγονται από 1 mol ηλεκτρολύτη και προκύπτει η

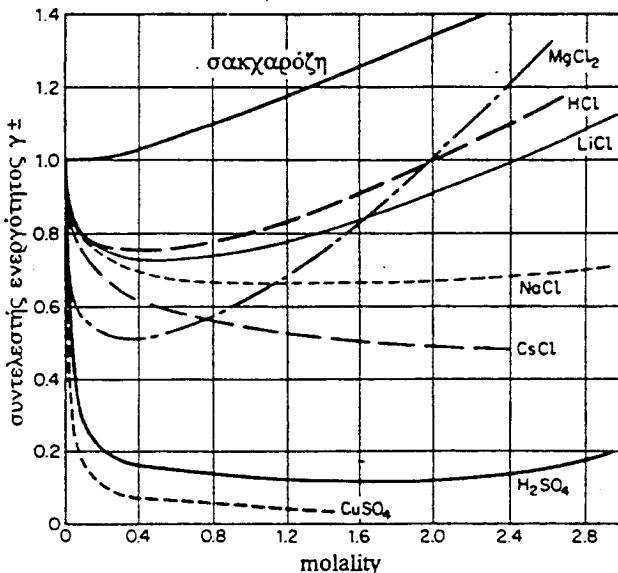
$$\mu_i = (v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^*) + v R T \ln \alpha_{\pm} \quad (2)$$

όπου α_{\pm} ο μέσος συντελεστής ενεργότητος που ορίζεται ως $\alpha_{\pm} = (\alpha_+^{v+} \alpha_-^{v-})^{1/v}$ αντίστοιχα ορίζεται και ο μέσος συντελεστής ενεργότητος και η μέση ιοντική molality, οπότε ισχύει ότι $\alpha_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$.

Ο προσδιορισμός των συντελεστών ενεργότητος μπορεί να γίνει με διαφόρους μεθόδους, μερικές από τις οποίες είναι, η μέτρηση της τάσεως ατμών, του σημείου τήξεως, της διαλυτότητος καθώς επίσης και από μετρήσεις της ΗΕΔ. Ενδεικτικά δίνονται πειραματικές τιμές του συντελεστή ενεργότητος για διάφορες ουσίες στον πίνακα 1 και αποδίδονται γραφικά στο σχήμα 1

Πίνακας 1: Μέσοι συντελεστές ενεργότητος υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών σε 25°C.

Molality	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaOH	CaCl ₂	ZnCl ₂	H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	LaCl ₃	In ₂ (SO ₄) ₃
0.001	0.966	0.966	0.966	—	—	0.888	0.881	—	0.734	0.853	—
0.005	0.930	0.928	0.927	0.930	—	0.789	0.767	0.643	0.477	0.716	0.16
0.01	0.906	0.903	0.902	0.906	0.899	0.732	0.708	0.545	0.337	0.637	0.11
0.02	0.878	0.872	0.869	0.879	0.860	0.669	0.642	0.455	0.298	0.552	0.08
0.05	0.833	0.821	0.816	0.838	0.805	0.584	0.556	0.341	0.202	0.417	0.035
0.10	0.798	0.778	0.770	0.805	0.759	0.524	0.502	0.266	0.148	0.356	0.025
0.20	0.763	0.732	0.719	0.782	0.719	0.491	0.448	0.210	0.104	0.298	0.021
0.50	0.769	0.679	0.652	0.790	0.681	0.510	0.376	0.155	0.063	0.303	0.014
1.00	0.811	0.656	0.607	0.871	0.667	0.725	0.325	0.131	0.044	0.387	—
1.50	0.898	0.655	0.586	—	0.671	—	0.290	—	0.037	0.533	—
2.00	1.011	0.670	0.577	—	0.685	1.554	—	0.125	0.035	0.954	—
3.00	1.31	0.719	0.572	—	—	3.384	—	0.142	0.041	—	—



Σχήμα 1. Μέσος συντελεστής ενεργότητος υδατικών διαλυμάτων διαφόρων ηλεκτρολυτών ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως ($\theta = 25^\circ\text{C}$). Η σακχαρόζη εμφανίζεται για σύγκριση.

Από τις καμπύλες του σχήματος 1 φαίνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η μέσος συντελεστής ενεργότητος πλησιάζει την μονάδα για όλες τους τύπους ηλεκτρολυτών. Οσο αυξάνει η συγκέντρωση παρουσιάζονται αποκλίσεις οι οποίες είναι τόσο μεγαλύτερες όσο μεγαλύτερο είναι το γινόμενο των σθενών του ηλεκτρολύτη. Η εξάρτηση του $\gamma \pm$ από τη συγκέντρωση αναπτύσσεται στη θεωρία Debye-Hückel.

Οι Lewis και Randall (1921) εισήγαγαν την *ιοντική ισχύ* (I) με σκοπό την καλυτερη απεικόνηση της μεταβολής των συντελεστών ενεργότητος με την συγκέντρωση, ειδικά στις περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η ιοντική ισχύς είναι μέτρο της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου και οφείλεται στην παρουσία κάθε ιόντος του διαλύματος ορίζεται δε ως

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

(Κατά τον υπολογισμό της ιοντικής ισχύος πρέπει να χρησιμοποιούνται οι πραγματικές συγκεντρώσεις).

Ιοντικά διαλύματα-θεωρία Debye- Hückel.

Σε αντίθεση με τα μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα, τα περισσότερα ηλεκτρολυτικά εμφανίζουν μη ιδανική συμπεριφορά.. Οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αφορτίστων σωματιδίων εξαρτώνται γενικά από το $1/r^2$, όπου r η μεταξύ τους απόσταση. Ετσι ένα μη ηλεκτρολυτικό διάλυμα 0.1m θεωρείται ιδανικό. Όμως σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου εξασκούνται δυνάμεις Coulomb μεταξύ των σωματιδίων, αυτές θα είναι συνάρτηση του $1/r^2$. Τούτο σημαίνει ότι ακόμη και σε πολύ αραιό διάλυμα (0.05m) οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι αρκετά μεγάλες ώστε να προκαλέσουν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Ετσι στις περισσότερες περιπτώσεις αντικαθίσταται συγκέντρωση με την ενεργότητα.

Επομένως αλληλεπιδράσεις υπάρχουν ακόμα και σε αρκετά αραιά διαλύματα.. Στην διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ του ιόντος αναφοράς και των ιόντων που το περιβάλλουν, συμβάλλει η θεωρία των Debye- Hückel (1923).

Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, τα ιόντα αντιμετωπίζονται ως σημειακά φορτία και ο διαλύτης ως συνεχές διηλεκτρικό μέσο με διηλεκτρική σταθερά, ίση με ϵ . Τα ιόντα σε ένα διάλυμα δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα αλλά περιβάλλονται από ιόντα

αντιθέτου φορτίου. Το διάλυμα στο σύνολό του θα είναι ουδέτερο, κάθε ιόν όμως βρίσκεται στο κέντρο μιας σφαίρας και περιβάλλεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου, συνεχώς κινούμενα. Σχηματίζεται επομένως μία «ιοντική ατμόσφαιρα».

Η προσέγγιση του προβλήματος γίνεται ως εξής: Θεωρούμε μία υποθετική κατάσταση αναφοράς, εκείνη στην οποία τα ιόντα, αρχικά, κατέχουν μεν τις ίδιες θέσεις στο διάλυμα, όμως δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις από το περιβάλλον. (Τέτοια είναι η κατάσταση της απείρου αραιώσεως). Στη συνέχεια θεωρούμε ότι εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις. Η διεργασία μετάβασης από την αρχική κατάσταση όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις σε τελική κατάσταση όπου υπάρχουν, απεικονίζει ουσιαστικά τις αλληλεπιδράσεις ενός ιόντος αναφοράς i , με τον ιοντικό του περίγυρο I και θα ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την μετάβαση αυτή, $\Delta G_{i,I}$. Όμως σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας η ΔG ισούται με το έργο w , το οποίο είναι οποιοδήποτε έργο πλην του έργου εκτονώσεως. Το έργο στην προκειμένη περίπτωση αφορά την μεταφορά ενός mole ιόντων από την άπειρη αραίωση έως τη συγκεκριμένη συγκέντρωση στον ίδιο διαλύτη και δεν είναι άλλο από το έργο που καταναλώθηκε για την φόρτιση του συστήματος, $\Delta G_{i,I} = w$.

Θεωρώντας την γραμμομοριακή τιμής της ενέργειας Gibbs, το χημικό δυναμικό, μ , το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του έργου φορτίσεως σύμφωνα με την εξίσωση

$$\Delta \mu_{i,I} = wN \quad (N, \text{αριθμός Avogadro}) \quad (3)$$

Η διαφορά των χημικών δυναμικών ταυτίζεται με την διαφορά της ελεύθερης ενθαλπίας μεταξύ της ιδανικής υποθετικής κατάστασης (αφόρτιστης) και της πραγματικής (φορτισμένης).

Σε ιδανικό διάλυμα ισχύει για κάθε ιόν i (εκφράζοντας την συγκέντρωση ως molality) ότι,

$$\mu_{\text{idav}} = \mu_i^* + RT \ln m_I \quad (4)$$

ενώ για πραγματικό,

$$\mu_{\text{pragm}} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (4a)$$

Η διαφορά των εξισώσεων για την πραγματική και ιδανική κατάσταση δίνει οτι

$$\Delta \mu_{i,I} = \mu_{\text{pragm}} - \mu_{\text{idav}} = \mu_i^* + RT \ln \gamma_I \quad (5)$$

άρα

$$\Delta \mu_{i,I} = w_e N = RT \ln \gamma_I \quad (5a)$$

Το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του έργου που απαιτείται για τη φόρτιση 1 mole ιόντων, από την κατάσταση μηδενικού φορτίου μέχρι τη θέση την οποία κατέχουν στο διάλυμα, όπου το φορτίο είναι $z_i e_o$.

Θεωρώντας το ιόν με την ατμοσφαιρά του, ως σφαίρα ακτίνας r , το έργο για τη φόρτισή της θα ορίζεται από την

$$w = \int_0^{q=z_i e} \psi dq = \int_0^{z_i e} \frac{q}{\epsilon r} dq = \frac{(z_i e)^2}{2 \epsilon r} \quad (6)$$

(ϵ : διηλεκτρική σταθερά)

Επομένως το έργο για τη φόρτιση 1 mole ιόντων θα είναι

$$w = N \int_0^{q=z_i e} \psi dq = N \int_0^{z_i e} \frac{q}{\varepsilon r} dq = N \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon r} = N \frac{z_i e}{2} \frac{z_i e}{\varepsilon r} \quad (7)$$

όμως το ηλεκτροστατικό δυναμικό (ψ) στην επιφάνεια μιας σφαίρας ισούται με $q/\varepsilon r$ και τελικά

$$\psi = z_i e / \varepsilon r \quad (8)$$

Προκύπτει επομένως από την εξ. 7 ότι

$$\Delta \mu_{i-I} = \frac{z_i e}{2} N \psi \quad (9)$$

και το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του ηλεκτροστατικού δυναμικού ψ που παράγεται στην επιφάνεια του ιοντος αναφοράς, από τα υπόλοιπα ιόντα του διαλύματος. Ουσιαστικά απαιτείται η διερεύνηση της κατανομής του φορτίου γύρω από το ίον κάτι που θα ήταν εφικτό αν ήταν γνωστή η κατά μέσο χρόνο κατανομή των ιόντων γύρω από αυτό. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε από τους Debye –Hückel με τα εξής αποτελέσματα:

Τα ιόντα κατανέμονται σφαιρικά γύρω από το ίον αναφοράς φορτίου $z_i e$, σχηματίζοντας ένα «νεφος», με φορτίο ίσο προς ($-z_i e$), (κάτι που αναμένονταν για λόγους ηλεκτροουδετερότητας). Το φορτίο αυτό εμφανίζεται ότι «εκδηλώνεται» σε συγκεκριμένη απόσταση από το ίον αναφοράς εξαρτώμενη από τον διαλύτη και το είδος των ιόντων (φορτίο). Η απόσταση αυτή ονομάζεται πάχος ή ακτίνα της ιοντικής ατμόσφαιρας ή αντίστροφο μήκος Debye- Hückel, γράφεται ως κ^{-1} και ορίζεται από τη σχέση

$$\kappa^{-1} = \frac{\varepsilon K T}{4 \pi} \frac{1}{\sum_i n_i^o z_i^2 e} \quad (7)$$

(όπου K , η σταθερά Boltzmann, n_i^o ιόντα ανά μονάδα όγκου σε απόσταση όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις)

Αποδεικνύεται με κατάλληλη επεξεργασία των ανωτέρω εξισώσεων, ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό, στην επιφάνεια μιας φορτισμένης σφαίρας (ιόντος), που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτου του ιόντος και των άλλων που το περιβάλλουν, εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\psi_{cloud} = - \frac{z_i e}{\varepsilon \kappa^{-1}} \quad (8)$$

και είναι ανεξάρτητο από την ακτίνα του ιοντος αναφοράς. Η εξίσωση αυτή εκφράζει ότι το ιοντικό νέφος ισοδυναμεί προς φορτίο, ίσο προς ($-z_i e$), που βρίσκεται σε απόσταση κ^{-1} από το κεντρικό ίον (ιόν αναφοράς). Από την εξίσωση 9 προκύπτει, θέτοντας $\psi = \psi_{νεφονς}$ και $w = N(z_i e / 2) \psi$ ότι,

$$\Delta \mu_{i-I} = N \frac{z_i e}{2} \left(- \frac{z_i e}{\varepsilon \kappa^{-1}} \right) \quad (9)$$

και

$$\Delta \mu_{i-I} = - \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon \kappa^{-1}} N \quad (10)$$

επομένως από τον συνδιασμό των εξ. 5 και 9 προκύπτει

$$\Delta \mu_{i-I} = RT \ln \gamma_i = - \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon \kappa^{-1}} N \quad (11)$$

απ' όπου προκύπτει η σχέση

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_i^2 I^{1/2} \quad (12)$$

Η εκφραση αυτή αποτελεί τον οριακό νόμο Debye-Hückel. Η μορφή αυτή εφαρμόζεται για διαλύματα μέχρι 0.01M. Για μεγαλύτερες τιμές, έως 0.1M παρουσιάζονται αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών τιμών και αυτών που προβλέπει ο οριακός νόμος όπως φαίνεται και από την καμπύλη I του σχήματος 2. Για πολλούς ηλεκτρολύτες η εξάρτηση του $\log \gamma_{\pm}$ για μικρές τιμές ιοντικής ισχύος είναι γραμμική και δίνει την σωστή κλίση. (για τον λόγο αυτό η εξίσωση αυτή ονομάζεται και οριακός νόμος). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο $\log \gamma_{\pm}$ γίνεται σημαντικά λιγότερο αρνητικός από ότι προβλέπει ο οριακός νόμος (σχήμα 2 καμπύλη II) και σε αρκετά μεγάλες τιμές ιοντικής ισχύος, μπορεί να πάρει και θετικές τιμές (καμπύλη III). Η σημασία αυτών των αποκλίσεων, σε συνδιασμό με την διαλυτότητα των αλάτων δίνεται στη σελ. 110

Έχουν διατυπωθεί πολλές θεωρίες για την ερμηνεία των αποκλίσεων από τον οριακό νόμο. Πρέπει να σημειωθούν λοιπόν τα εξής: Κατά την διατύπωση του οριακού νόμου έχει αγνοηθεί ότι τα ιόντα δεν είναι «αμελητέων» διαστάσεων και δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν πόσο κοντά μπορούν να πλησιάσουν, επίσης δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν ότι η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη εμφανίζει «τοπικές» διακυμάνσεις λόγω της επιδράσεως του διαλύτη με τα ιόντα (η επιδιαλύτωση των ιόντων δεν είχε περιληφθεί στη διατύπωση της θεωρίας). Θεωρώντας ότι τα κέντρα των ιόντων δεν μπορούν να πλησιάσουν περισσότερο από μία απόσταση d , διατυπώνεται η εξίσωση

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+|z_-|I^{1/2}}{1+BdI^{1/2}} \quad (13)$$

Η τιμή d είναι μέγεθος υπολογιζόμενο πειραματικά και ονομάζεται απόσταση ελαχίστης προσέγγισης. Η εξίσωση δεν ερμηνεύει τις θετικές τιμές που εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (σχ.2 καμπύλη III). Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και ο προσανατολισμός των μορίων του διαλύτη γύρω από κάθε ιόν. Το αποτέλεσμα του προσανατολισμού αυτού είναι η ελάττωση της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή κοντά στο κεντρικό ιόν αναφοράς. Θεωρώντας ότι η αύξηση είναι ανάλογος της ιοντικής συγκέντρωσης εισάγεται ένας επί πλέον όρος CI , όπου C σταθερά.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+|z_-|I^{1/2}}{1+BdI^{1/2}} + CI \quad (14)$$

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο όρος αυτός υπερισχύει και ο $\log \gamma_{\pm}$ δίνει γραμμικότητα ως προς την I . Η συσσώρευση των μορίων του διαλύτη στην περιοχή κοντά στο ιόν είναι ο παράγων που οδηγεί στο φαινόμενο της εξαλατώσεως. Ο όρος CI ονομάζεται σταθερά εξαλατώσεως.

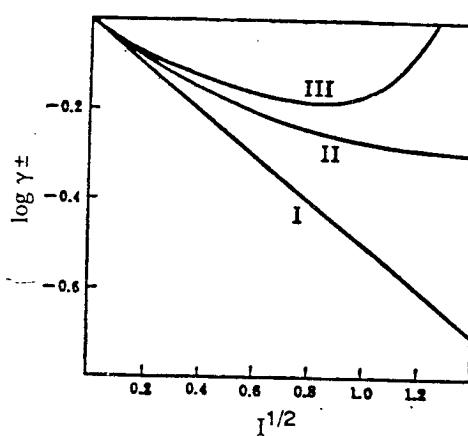
Οι τιμές των σταθερών A και B αποδίδονται από τις εξισώσεις 15,16 και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τον διαλύτη.

$$A = \frac{e^2}{2.303(\varepsilon KT)^{3/2}} \left[\frac{2\pi N}{1000} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$B = \left[\frac{8\pi Ne^2}{1000 \varepsilon KT} \right]^{1/2} \quad (16)$$

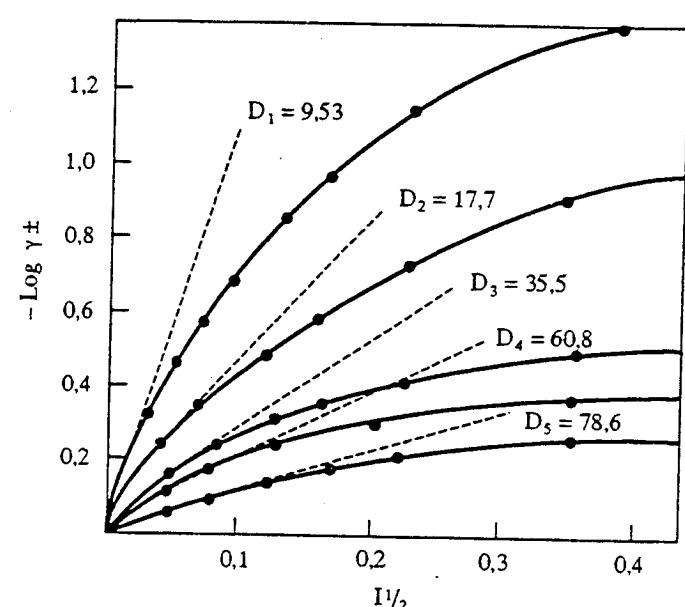
Διερεύνηση της εξισώσεως Debye - Hückel

Οι εξισώσεις Debye-Hückel δεν αφορούν μόνο διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών αλλά έχουν γενική εφαρμογή και ο μόνος περιορισμός είναι ότι οι συγκεντρώσεις πρέπει να είναι οι ενεργές. Για μη πλήρως διασταμένους ηλεκτρολύτες πρέπει να είναι γνωστός ο βαθμός διαστάσεώς τους επειδή όμως συνήθως δεν είναι γνωστός με αρκετή ακρίβεια, οι αποκλίσεις που παρατηρούνται σε ηλεκτρολύτες μεγάλου σθένους οφείλονται στην ατελή διάστασή τους. Στο σχ.3 φαίνονται οι οριακές κλίσεις που έχουν υπολογισθεί θεωρητικά και οι οποίες πρέπει να έχουν την τιμή ($Z \cdot Z_A$). Η επίδραση του σθένους στην εξάρτηση του συντελεστή ενεργότητος από τη συγκέντρωση είναι σε συμφωνία με την θεωρία (σχ.3). Παρατηρείται επίσης ότι για ηλεκτρολύτες με τον ίδιο τύπο σθένους η οριακή κλίση υπό σταθερή θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη. (σχ.4) εξ.15,16



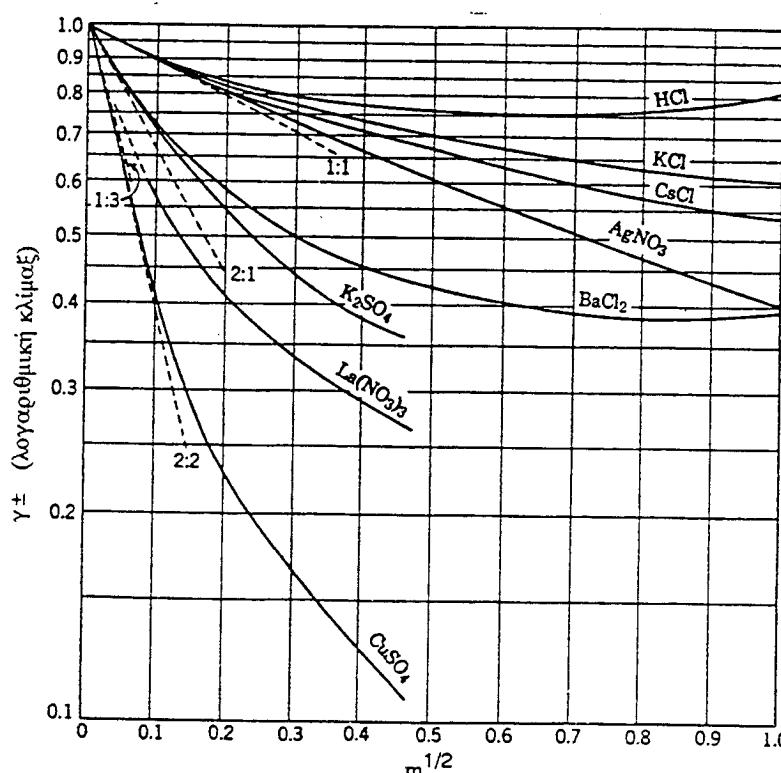
Απλή (I) και εκτεταμένη (II, III) μορφή της εξισώσεως Debye-Hückel.

Σχήμα 2.



Σχήμα 4.

Οριακή εξισώση Debye-Hückel για το HCl, σε διαλύτες διετικών διηλεκτρικών σταθερών.



Σχήμα 3. Έλεγχος της ισχύος της οριακής εξισώσεως Debye-Hückel.

Γινόμενο διαλυτότητος

Οταν ένα διάλυμα κορεσθεί από ένα άλας, το χημικό δυναμικό του άλατος στο διάλυμα θα ισούται με το χημικό δυναμικό της στερεάς φάσης του άλατος αυτού, το οποίο όμως είναι σταθερό για ορισμένη πίεση και θερμοκρασία. Αποτέλεσμα είναι το χημικό δυναμικό του άλατος στο διάλυμα, να έχει σταθερά τιμή. Η ισορροπία αυτή αποκαθίσταται μεταξύ των ιόντων που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα (στερεά φάση) και των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, για ένα μόριο μιας δυσδιαλύτου ουσίας, της μορφής $M_{v+}A_{v-}$ που διίσταται κατά το σχήμα $M_{v+}A_{v-} = v_+ M^+ + v_- A^-$ θα ισχύει ότι

$$\mu_{M_{v+}A_{v-}} = v_+ \mu_{M^+} + v_- \mu_{A^-} = v_+ (\mu_{M^+}^o + RT \ln \alpha_{M^+}) + v_- (\mu_{A^-}^o + RT \ln \alpha_{A^-})$$

εφ' όσον όμως $v_+ \mu_{M^+}^o + v_- \mu_{A^-}^o = \mu_{M_{v+}A_{v-}}^o$ προκύπτει ότι στο κορεσμένο διάλυμα

θα είναι $v_+ \ln \alpha_{M^+} + v_- \ln \alpha_{A^-} = \text{σταθερο}$ και

$$(\alpha_{M^+})^{v_+} (\alpha_{A^-})^{v_-} = K_{sp} \quad (17)$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται θερμοδυναμική σταθερά γινομένου διαλυτότητος και εξαρτάται από την θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή γράφεται

$$K_{sp} = (m_{+} \gamma_{+})^{v_+} (m_{-} \gamma_{-})^{v_-} \quad (18)$$

Αν s είναι η διαλυτότητα του άλατος σε mol kg⁻¹ τότε ισχύει ότι $m_+ = v_+ s_+$ και $m_- = v_- s_-$ οπότε η εξίσωση (18) γίνεται

$$K_{sp} = (v_{+}^{v_+} v_{-}^{v_-}) s^v \gamma_{\pm} \quad (19)$$

Η θερμοδυναμική σταθερά του γινομένου διαλυτότητας για άλας της μορφής 1:1 δίνεται ως $K_{sp} = s^2 \gamma_{\pm}^2$ (s : διαλυτότης, γ_{\pm} : μέσος συντελεστής ενεργότητος) ή εκφράζοντας την διαλυτότητα ως molality $K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = m_+ m_- \gamma_{\pm}^2$ και ορίζοντας ως

φαινόμενο γινόμενο διαλυτότητος, την τιμή K'_{sp} από την εξίσωση $K'_{sp} = m_+ m_-$ προκύπτει η θερμοδυναμική τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητος ως

$$K_{sp} = K'_{sp} \gamma_{\pm}^2 \quad (20)$$

Η διαλυτότης ενός άλατος στο νερό μπορεί να επηρεασθεί από την παρουσία άλλων ηλεκτρολυτών εξ αιτίας : της επιδρασης κοινού ιόντος, κάποιας χημικής αντίδρασης στην οποία θα συμμετέχει κάποιο από τα ιόντα ή της μεταβολής των συντελεστών ενεργότητος των ιόντων του άλατος (η οποία προκαλείται από μεταβολή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος).

Υπολογισμός της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητος και των συντελεστών ενεργότητος δυσδιαλύτου άλατος.

Η μέθοδος που περιγράφεται είναι κατάλληλη για τη μελέτη της μεταβολής του συντελεστή ενεργότητος σε ένα ελαφρώς διαλυτό άλας σε διάλυμα μεικτού ηλεκτρολύτη. Η ακρίβειά της εξαρτάται κυρίως από την ακρίβεια των αναλύσεων για τον προσδιορισμό της διαλυτότητος .

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (4) προκύπτουν αρχικά οι εξισώσεις

$$\log K_{sp} = \log K'_{sp} + 2 \log \gamma_{\pm} \quad (21)$$

είτε

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (22)$$

Εάν η ιοντική ισχύς του διαλύματος έχει μικρές τιμές (έως 0.01M) ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή της εξισώσεως (12), τότε από τις εξισώσεις (22, 22a), προκύπτει ότι

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + 2A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (23)$$

ενώ για μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + \frac{2AI^{1/2}}{1 + BdI^{1/2}} \quad (24)$$

Η γραφική απεικόνιση του $\log K_{sp}$ ως προς την τετραγωνική ρίζα της ιοντικής ισχύος (εξ.23), θα δώσει σύμφωνα με τον οριακό νόμο, ομαλή καμπύλη με οριακή προέκταση σε μηδενική ιοντική ισχύ, όπου η τεταγμένη θα δώσει την θερμοδυναμική σταθερά K_{sp} . Εάν οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες, η εφαρμογή της εξισώσεως (24) θα δώσει καμπύλη με καλύτερη γραμμικότητα πράγμα που διευκολύνει τον ακριβέστερο προσδιορισμό της σταθεράς K_{sp} . Οταν υπολογισθεί η σταθερά K_{sp} οι μέσοι συντελεστές ενεργότητος του δυσδιαλύτου άλατος μπορούν να υπολογισθούν για κάθε συγκέντρωση, εφαρμόζοντας την εξίσωση (21). Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται οι πειραματικοί συντελεστές ενεργότητος. Ο θεωρητικός υπολογισμός τους γίνεται εφαρμόζοντας κάποια από τις εξισώσεις Debye – Hueckel.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει και εκφράζοντας την διαλυτότητα του άλατος σύμφωνα με την παρακάτω σειρά εξισώσεων.

$$K_{sp} = m^2 \gamma_{\pm}^2 = \alpha_+ \alpha_- = K'_{sp} \gamma_{\pm}^2$$

$$\log K_{sp} = \log [K^+] [IO_4^-] + 2 \log \gamma_{\pm} = \log s^2$$

$$\log [K^+] [IO_4^-] = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm}$$

$$s = [K^+] = [IO_4^-]$$

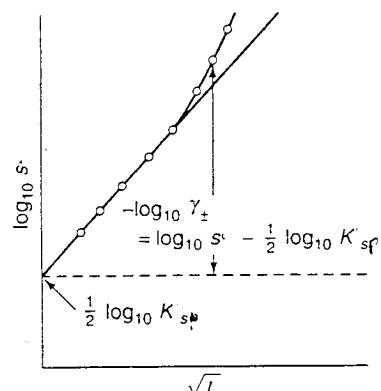
$$\log s^2 = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm}$$

$$\log s = \frac{1}{2} \log K_{sp} - \log \gamma_{\pm} \quad \text{και}$$

$$\log s = \frac{1}{2} \log K_{sp} + A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

(Από την εξίσωση 21 παρατηρείται ότι η διαλυτότης αυξάνεται εκθετικά με την ιοντική ισχύ)
Από τη γραφική παράσταση $\log s = f(I^{1/2})$ και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζεται η σταθερά K_{sp} . (Σχ.4)

Σχήμα 5



Επίδραση άλατος με κοινό ιόν στην διαλυτότητα

Εάν σε διάλυμα δυσδιαλύτου άλατος, προστεθεί άλας με κοινό ανιόν συγκεντρώσεως x (mol kg^{-1}), το οποίο διίσταται πλήρως, τότε η διαλυτότητα του άλατος θα ελαττωθεί (από s θα γίνει s'). Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων θα είναι s' και των ανιόντων $(s' + x)$, οπότε θα ισχύει ότι

$$K_{sp} = s' (s' + x) = s^2 \quad (25)$$

και

$$s' = -\frac{1}{2}x + \left(\frac{1}{4}x^2 + s^2\right)^{1/2} \quad (26)$$

Από την εξίσωση αυτή (ή από αντίστοιχες εάν δεν πρόκειται για ηλεκτρολύτες της μορφής 1:1) μπορεί να υπολογισθεί η διαλυτότητα s' ενός μετρίως διαλυτού άλατος, παρουσία κοινού ιόντος, γνωστής συγκεντρώσεως x , με την προυπόθεση ότι είναι γνωστή η τιμή της διαλυτότητος s .

Επίδραση άλατος χωρίς κοινό ιόν στην διαλυτότητα

Ενας αδρανής ηλεκτρολύτης θεωρείται ότι δεν περιέχει κοινό ιόν με το μελετώμενο άλας αλλά και δεν περιέχει ιόν που θα περιέπλεκε την κατάσταση στο διάλυμα σχηματίζοντας ίζημα με κάποιο από τα ιόντα. Γενικά η προσθήκη του αδρανούς ηλεκτρολύτη δεν θα οδηγεί σε καμμία χημική διεργασία. Η επίδραση που θα έχει στο διάλυμα προκύπτει μόνο από την ιοντική ισχύ. (Η επίδραση της I στον συντελεστή ενεργότητας ενός ιόντος φαίνεται στην εξίσωση του οριακού νόμου).

Στο Σχ.2 παρατηρείται ότι ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις η εξίσωση 12 αποδίδει ικανοποιητικά την μείωση του γ_{\pm} που παρατηρείται σε μικρές συγκεντρώσεις, όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις, υπάρχουν έντονες αποκλίσεις και ο συντελεστής γ_{\pm} λαμβάνει και τιμές μεγαλύτερες της μονάδας.

Από την συμπεριφορά αυτή προκύπτει ότι διακρίνονται δύο, ποιοτικά διαφορετικές, επιδράσεις της ιοντικής ισχύος στη διαλυτότητα του άλατος. Η μία σε χαμηλές τιμές I , όπου ο γ_{\pm} μειώνεται με την αύξηση της I και η άλλη όταν αυξάνεται ο γ_{\pm} , με την αύξηση της I .

Ετσι σε χαμηλές I το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ αυξάνεται με την αύξηση της I διότι το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-] \gamma_{\pm}^2$ παραμένει σταθερό και ο γ_{\pm} ελαττώνεται. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση της διαλυτότητας, και αιτία, η αύξηση της ιοντικής ισχύος. (Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη του άλατος παρατηρείται ότι αύξησε την διαλυτότητα). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εναλάτωση (*salting in*).

Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ο γ_{\pm} αυξάνεται με την αύξηση της I και το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ ελαττώνεται. Προκύπτει τότε ελάττωση της διαλυτότητας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εξαλάτωση (*salting out*).

Η εξαλάτωση εξηγείται εάν ληφθεί υπ' όψιν η επιδιαλύτωση η οποία σταθεροποιεί κατά κάποιον τρόπο, τα ιόντα στο διάλυμα. Σε υψηλές ιοντικές συγκεντρώσεις τα ελεύθερα (μη δεσμευμένα στη σφαίρα επιρροής των ιόντων) μόρια νερού έχουν ελαττωθεί, οπότε και η διαλυτότητα των ιοντικών συστατικών ελαττώνεται. Και οι δύο περιπτώσεις συναντώνται στην μελέτη των μορίων πρωτεινών και έχουν μεγάλη πρακτική σημασία.

Το φαινόμενο της εξαλατώσεως παρατηρείται ιδιαιτέρως στη μελέτη των πρωτεινών των οποίων η διαλυτότητα, λόγω της μεγάλης επιφάνειας που παρουσιάζει το μόριο, εξαρτάται πολύ από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

Βιβλιογραφία

1. «Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences» R. Chang (ed:Univ.Science Books 2000)
2. «Physical Chemistry» Ira Levine (ed.McGraw Hill 2001)
3. “Electrolytic solutions” R.A.Robinson R.H.Stokes (Butterworths 1959)
4. “Modern Electrochemistry” J.O’M.Bockris.A.K.N.Reddy (Plenum Press 1972)