

Соль –  $NaBr$ .

Предельный закон Дебая-Хюккеля (первое приближение):

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

Уравнение Дебая-Хюккеля во втором приближении:

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

Постоянные  $h$  и  $B$  определяются следующими соотношениями:

$$h = \frac{e^3}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT \cdot 2.3036} \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}}$$

$$B = e \frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\epsilon\epsilon_0 kT}$$

Найдем параметр  $a$  исходя из следующей формы уравнения Дебая-Хюккеля во втором приближении:

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

В координатах  $\sqrt{J} - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{\lg f_{\pm}^{(N)}}$  получим прямую, по угловому коэффициенту которой определим значение параметра  $a$ .

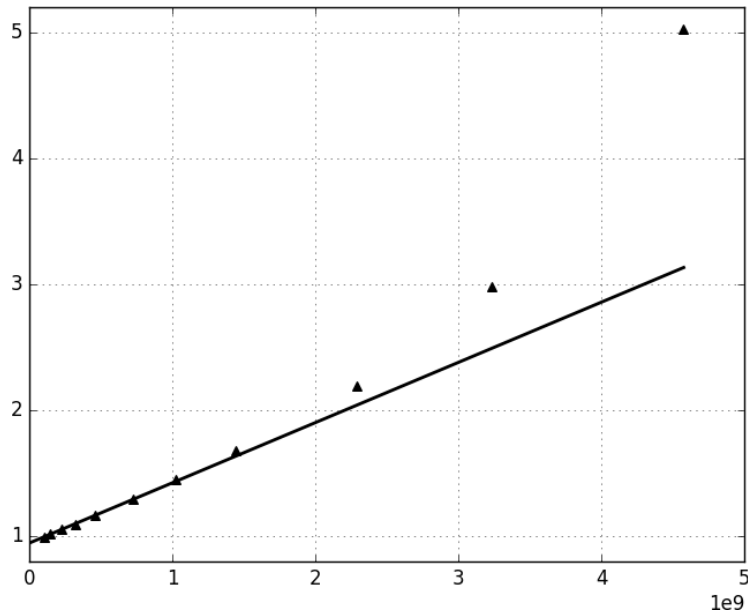


Рис. 1: Нахождение параметра  $a$

Т, К	$\epsilon$	$h, (\text{л/моль})^{1/2}$	$B, (\text{л/моль})^{1/2} / \text{м}$	$a, \text{\AA}$
298.15	78.3	0.4860	$3.236 \cdot 10^9$	4.944

Таблица 1: Параметры уравнения Дебая-Хюккеля

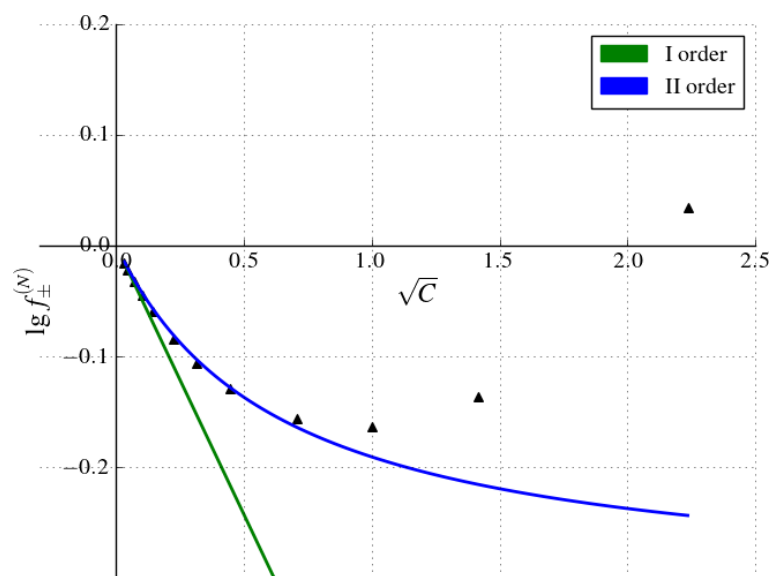


Рис. 2: Зависимость среднего коэффициента активности от концентрации в водном растворе  $NaBr$ ; точками отмечены справочные данные [1]

	$r_{Cr}, \text{Å}$	$r_M + \Delta r, \text{Å}$	$r_K, \text{Å}$	$a_{DH}, \text{Å}$	$a_{OF}, \text{Å}$
$\text{Na}^+$	1.02	2.18	4.0-4.5	4.94	4.71
$\text{Br}^-$	1.96	2.31	3.0		

Таблица 2: Сопоставление данных о размерах ионов:  $r_{Cr}$  – кристаллографический радиус,  $r_M + \Delta r$  – оценка размера сольватной оболочки из "исправленной" модели Борна;  $r_K$  – по подочным параметрам Киллэнда;  $a_{DH}$  – параметр во втором приближении теории Дебая-Хюккеля;  $a_{OF}$  – параметр в уравнении Онзагера-Фюосса

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для эквивалентной электропроводности  $\Lambda$  в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c},$$

где

$$b_s = 4.124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \left[ \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{г} \cdot \text{экв}} \cdot \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} \cdot \frac{K^{1/2}}{(\text{г} \cdot \text{экв/л})^{1/2}} \right]$$

$$b_p = 8.204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\varepsilon T)^{3/2}} \left[ \left( \frac{\text{г} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \text{К}^{3/2} \right]$$

В водных растворах при  $T = 298.15\text{К}$  уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для 1,1-валентного электролита сводится к:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60.4 \cdot 10^{-4} + 0.23 \Lambda^0) \sqrt{c}$$

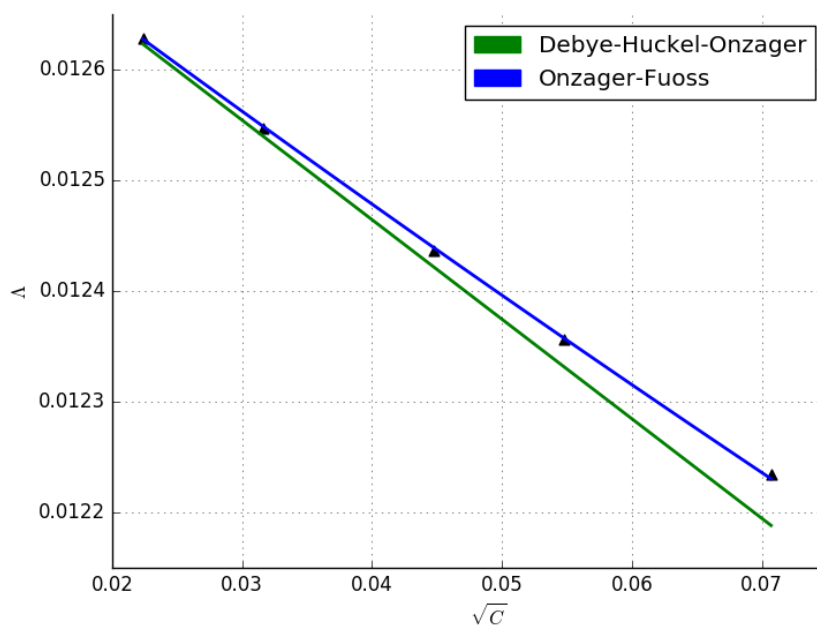


Рис. 3: Эквивалентная электропроводность  $\Lambda$  от корня из концентрации  $\sqrt{c}$  водного раствора  $\text{NaBr}$

## Список литературы

1. CRC Handbook. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition*. CRC Press, 2004
2. Jervis, R. E., Muir, D. R., Butler, J. P. and Gordon, A. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75 (12)