

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 .

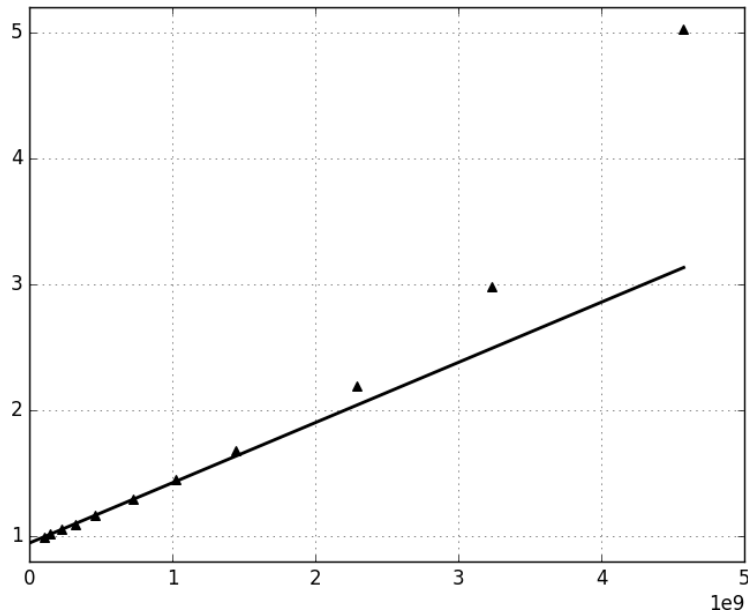


Рис. 1: Нахождение параметра a

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

Таблица 1: Параметры уравнения Дебая-Хюккеля

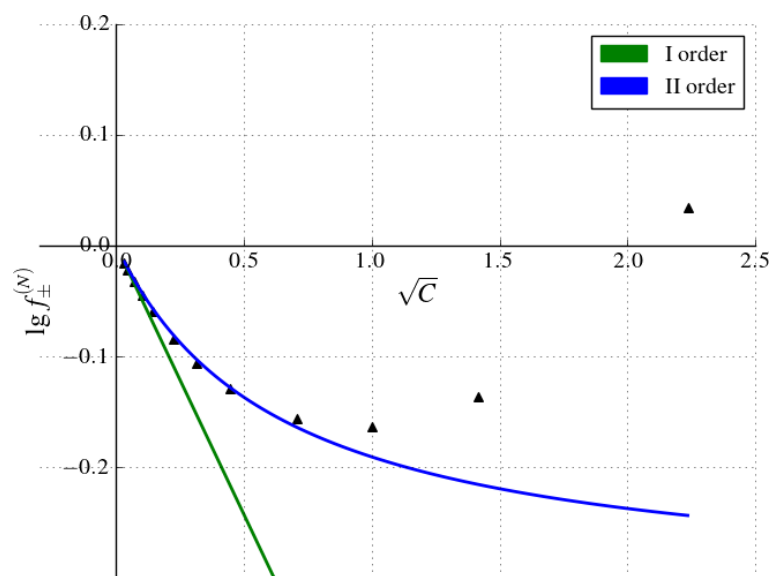


Рис. 2: Зависимость среднего коэффициента активности от концентрации в водном растворе $NaBr$; точками отмечены справочные данные [1]

	$r_{Cr}, \text{\AA}$	$r_M + \Delta r, \text{\AA}$	$r_K, \text{\AA}$	$a_{DH}, \text{\AA}$	$a_{OF}, \text{\AA}$
Na^+	1.02	2.18	1.0	4.94	4.71
Br^-	1.96	2.31	2.0		

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-Фуосса

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для эквивалентной электропроводности Λ 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:

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

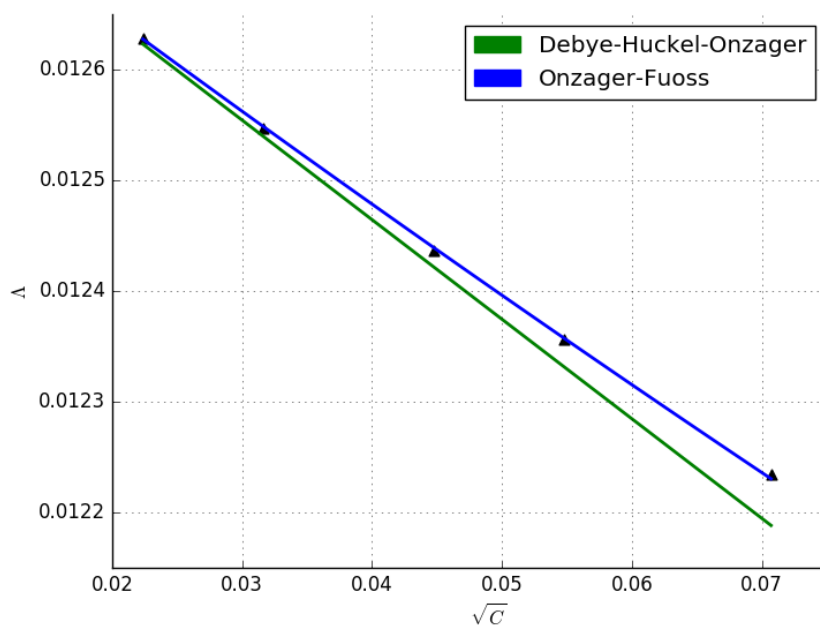


Рис. 3: Эквивалентная электропроводность Λ от корня из концентрации \sqrt{c} водного раствора NaBr

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)