デバイ-ヒュッケル理論

☆ イオンの活量

$A^+B^- \longrightarrow A^+ + B^-$ 1,1-電解質

理想溶液について、イオンの全モルギブズエネルギー G_m^{ideal}

$$G_m^{ideal} = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal}$$

実在溶液では、$\mu = \mu^{ideal} + RT\ln\gamma$

$$G_m = G_m^{ideal} + RT\ln\gamma_+\gamma_-$$

平均活量係数 $\bar{\gamma}$

$$\bar{\gamma} \equiv (\gamma_1\gamma_2\gamma_3\cdots\gamma_n)^{\frac{1}{n}}$$ 幾何平均

$$\gamma_\pm \equiv (\gamma_+\gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$G_m = G_m^{ideal} + 2RT\ln\gamma_\pm$$

p,q-電解質の場合

$$G_m = p\mu_+^{ideal} + q\mu_-^{ideal} + pRT\ln\gamma_+ + RT\ln\gamma_-$$

$$= G_m^{ideal} + RT\ln\gamma_+^p\gamma_-^q$$

$$\gamma_\pm \equiv (\gamma_+^p\gamma_-^q)^{\frac{1}{p+q}}$$

非理想性の等分配

$$\mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT\ln\gamma_\pm,\ \mu_- = \mu_-^{ideal} + RT\ln\gamma_\pm$$

☆ デバイ-ヒュッケル理論のモデルと結論

静電引力は遠距離力であり、ファンデルワールス力など他の相互作用よりも大きく非理想性に寄与していると考えられる。

静電相互作用により、1つのイオンの周囲では反対の電荷をもつイオンの濃度が高くなる

↓素視化

イオン雰囲気

反対の電荷がもやのように広がった状態
中心にあるイオンの電荷は、遠距離まで影響を及ぼせられなくなる(遮蔽)
→ 実効濃度の低下

・デバイ-ヒュッケルの極限法則

濃度がとても低いとき(沈殿なし、イオンの大きさ無視)

$$\log\gamma_\pm = -A|z_+z_-|I^{1/2}$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2(b_i/b^\ominus)$$

z:イオンの価数
I:イオン強度
i:イオンの種類
モル濃度をc_iとして $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i$ とすることもある

・拡張デバイ-ヒュッケル則

$$\log\gamma_\pm = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1+BI^{1/2}}$$

・デービスの式

$$\log\gamma_\pm = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1+BI^{1/2}} + CI$$

25℃の水溶液で A=0.0509 ($b^\ominus = 1\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$)
B, Cも無次元量

☆電荷による仕事

溶質 M_pX_q　　$p.q$ 一 電解質

系に電荷を与えるのに必要なモルあたりの仕事 w_e

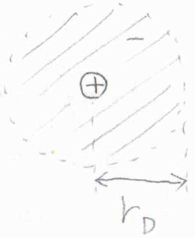
$$w_e = G_m - G_m^{ideal}$$

$$= (p\mu_+ + q\mu_-) - (p\mu_+^{ideal} + q\mu_-^{ideal})$$

$$= pRT\ln\gamma_\pm + qRT\ln\gamma_\pm$$

$$\ln\gamma_\pm = \frac{w_e}{(p+q)RT}$$

☆遮蔽の効果



対イオンの存在により、中心にあるイオンの電荷は遠距離まで影響が及びにくくなる

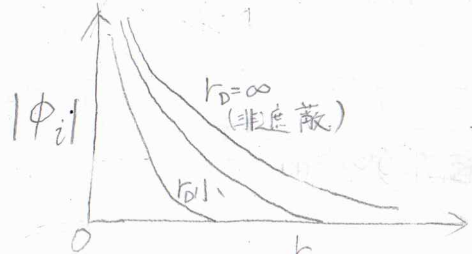
遮蔽クーロンポテンシャル ϕ_i

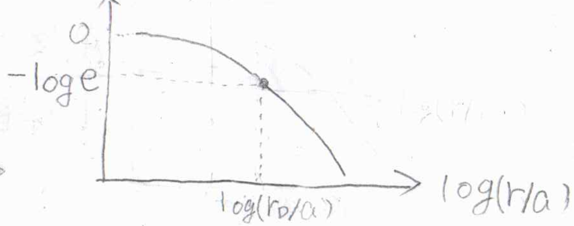
$$\phi_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{z_i e}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

ε：誘電率　　r：イオンからの距離

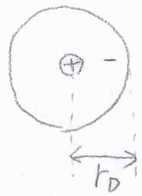
e：電気素量　　r_D：デバイ長

（小さいほど遮蔽されている）



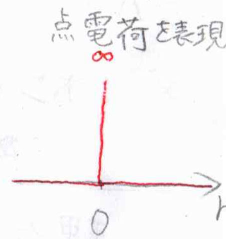


☆遮蔽クーロンポテンシャル 導出



中心イオンの電荷　$z_i e$

電荷密度　$z_i e\delta(r)$



ある1つのイオンの位置を原点として、イオンの数密度変化を$\Delta\rho_j(r)$
遮蔽を考慮したクーロンポテンシャルを$\phi(r)$とする

マクスウェル方程式、ガウスの法則

$$\nabla\cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon}$$

E：電場
ρ：電荷密度

$$\nabla\cdot\{-\nabla\phi(r)\} = \frac{1}{\varepsilon}\left\{z_i e\delta(r) - \sum_j z_j e\Delta\rho_j\right\}$$

デバイ-ヒュッケル近似
十分に高い温度で、イオンはボルツマン分布に従うとする

$$\frac{\rho_j(r)}{\rho_j} = \exp\left[\frac{z_j e\phi(r)}{k_BT}\right]$$

ρ_j：バルクの数密度

$$= 1 + \frac{z_j e\phi(r)}{k_BT} + \frac{1}{2}\left[\frac{z_j e\phi(r)}{k_BT}\right]^2 + \cdots$$

$$\Delta\rho_j(r) = \frac{z_j e\rho_j\phi(r)}{k_BT}, \quad k_0^2 = \sum_j\frac{\rho_j z_j^2 e^2}{\varepsilon k_BT}$$ とおくと、

$$-\nabla^2\phi(r) = \frac{1}{\varepsilon}\left\{z_i e\delta(r) - \varepsilon k_0^2\phi(r)\right\}$$

整理すると

$$(\nabla^2 - k_0^2)\phi(r) = -\frac{z_i e}{\varepsilon}\delta(r)$$ 遮蔽されたポワソン方程式

$$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$ より

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - k_0^2\right)\phi(r) = -\frac{z_i e}{\varepsilon}\delta(r)$$

$r>0$ について、右辺は0

一般解

$$\phi(r) = \frac{C_1}{r}\exp(-k_0 r) + \underbrace{\frac{C_2}{r}\exp(k_0 r)}_{\lim_{r\to\infty}\phi(r)=0 \text{ より } C_2=0}$$

非遮蔽のとき、$\rho_j \ll 1$、$k_0 r \ll 1$

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{z_i e}{r}$$

$$C_1 = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}$$

$r_D = 1/k_0$ として

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\cdot\frac{z_i e}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)$$

☆ デバイ長とイオン強度

イオンiから r 離れたところ電荷密度 $\rho(r)$

$$\rho(r) \approx \underbrace{\sum_j z_j e \rho_j}_{\text{電気的中性より}0} - \sum_j \rho_j \frac{z_j^2 e^2 \phi_i(r)}{k_B T}$$

モル濃度 c_j を使うと、$N_A c_j = \rho_j$

$$\rho(r) = -\sum_j c_j z_j^2 \frac{F^2\phi_i(r)}{RT}$$

F: ファラデー定数

R: 気体定数

イオン強度 $I = \frac{1}{2}\sum_j z_j^2 (b_j/b^\ominus)$

質量モル濃度 $b_j = \frac{c_j}{\rho'}$、ρ': 溶液の密度

$$\rho(r) = -\frac{2Ib^\ominus\rho' F^2\phi_i(r)}{RT}$$

$$r_D = \left(\sum_j \frac{\rho_j z_j^2 e^2}{\varepsilon k_B T}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \left(\frac{\varepsilon RT}{2Ib^\ominus\rho' F^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

☆ 活量係数

イオン雰囲気によるクーロンポテンシャル $\phi_{atmosphere,i}(r)$

$$\phi_{atmosphere,i}(r) = \phi_i(r) - \phi_{central\ ion,i}(r)$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{z_i e}{r}\left\{\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) - 1\right\}$$

中心位置 $(r=0)$ について

$$\phi_{atmosphere,i}(0) = \lim_{r\to 0}\left[\frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{z_i e}{r}\left\{\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right)-1\right\}\right]$$

$\lim_{x\to 0}\frac{e^{ax}-1}{x} = a$ より $\phi_{atmosphere,i}(0) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{z_i e}{r_D}$

中心イオンの電荷をQとする．r_DはQ＝$z_i e$のときの値で定数とする．

Qが0から$z_i e$まで増加させるのに必要なモルあたりの仕事 $w_{e,i}$

$$\phi_{atmosphere,i}(0) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q}{r_D}$$

$$\int_0^{w_{e,i}} dw_{e,i} = \int_0^{z_i e} N_A\,\phi_{atmosphere,i}(0)\,dQ$$

$$w_{e,i} = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi N_A \varepsilon r_D}$$

P.q－電解質の溶液について．

$$w_e = p w_{e,+} + q w_{e,-}$$

$$= -\frac{F^2}{8\pi N_A \varepsilon r_D}(p z_+^2 + q z_-^2)$$

電気的中性より $p z_+ + q z_- = 0$

$$p z_+^2 + q z_-^2 = (-q z_-) z_+ + (-p z_+) z_-$$

$$= -(p+q) z_+ z_-$$

$$w_e = G_m - G_m^{ideal} = RT \ln \gamma_\pm^{(p+q)}$$ より

$$\ln \gamma_\pm = \frac{1}{(p+q)RT}\cdot\frac{F^2}{8\pi N_A \varepsilon r_D}(p+q) z_+ z_-$$

$$= \frac{F^2 z_+ z_-}{8\pi N_A \varepsilon RT r_D}$$

$z_+ z_- = -|z_+ z_-|$と表す．

$$r_D = \left(\frac{\varepsilon RT}{2 I b^\ominus \rho' F^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$ を代入すると．

$$\ln \gamma_\pm = -|z_+ z_-|\cdot\frac{F^3}{4\pi N_A}\left(\frac{b^\ominus \rho'}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}}$$

$$A = \frac{F^2}{4\pi N_A \ln 10}\left(\frac{b^\ominus \rho'}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$ とすると．

$$\log \gamma_\pm = -A|z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}$$

デバイ－ヒュッケルの極限法則