

Berechnung von γ_{\pm} - Debye-Hückel-Theorie

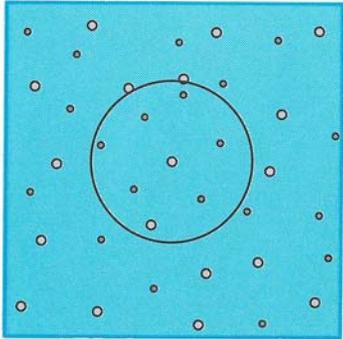


Abb. 10.1 Zur Debye-Hückel-Theorie: Im zeitlichen Mittel findet man überwiegend Anionen in der Umgebung eines Kations und umgekehrt. Dadurch bildet sich eine lokale Ordnung der Teilchen aus (ein solches geordnetes Gebiet ist durch den Kreis angedeutet). Das Diagramm zeigt den zeitlichen Mittelwert der ungeordneten Ionenbewegung.

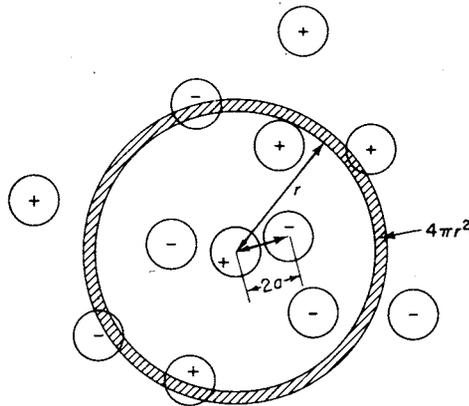


Abb. 10.9 Modell eines positiven Zentralatoms, das von einer Wolke negativer und positiver Ladungen umgeben ist. Mit Hilfe der elektrostatischen Theorie kann das elektrische Potential Φ am Zentralatom unter Berücksichtigung der Ladungswolke berechnet werden.

1 $\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot I^{1/2}$
(Debye-Hückel-Grenzgesetz)

2 $\text{Log } \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \cdot A \cdot I^{1/2} / (1 + B \cdot I^{1/2})$
(Erweitertes Grenzgesetz)

$I = 0.5 \cdot \sum m_i z_i^2$ Ionenstärke

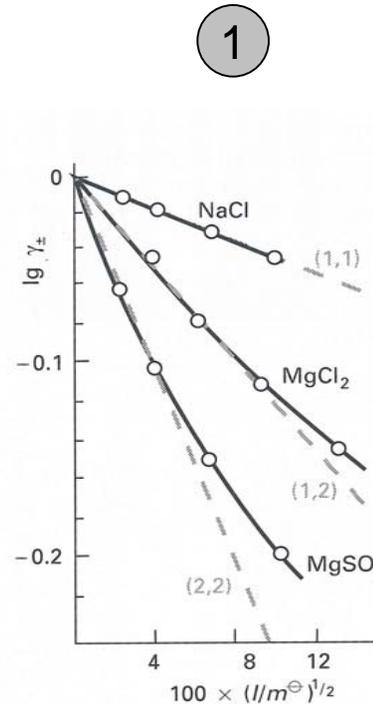


Abb. 10.2 Experimentelle Überprüfung des Debye-Hückel-Grenzgesetzes. Im Gebiet mittlerer Ionenstärken findet man deutliche Abweichungen von der Theorie; für den Grenzfall $I \rightarrow 0$ stimmen gemessene und berechnete Werte jedoch sehr gut überein, so daß das Gesetz zur Extrapolation der experimentell erhaltenen Daten auf sehr kleine Molalitäten verwendet werden kann.

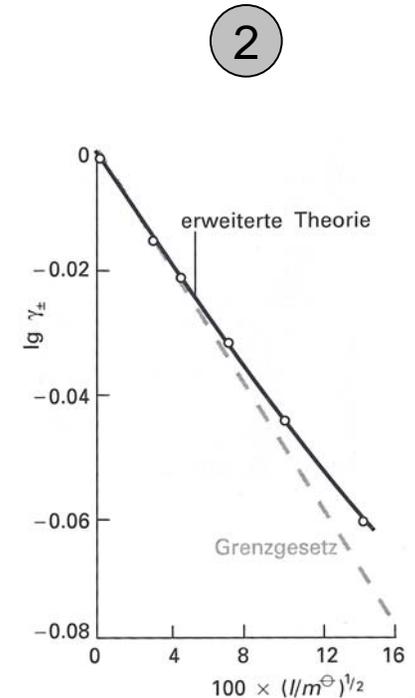


Abb. 10.3 Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie sagt die mittleren Aktivitätskoeffizienten in einem weiten Bereich von Molalitäten richtig voraus (wie man hier am Beispiel eines (1,1)-Elektrolyten sieht). Bei sehr großen Molalitäten versagt jedoch auch diese Theorie.