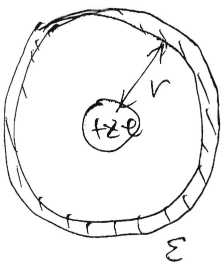
Screened Coulomb potential



中心に $+ze$ の電荷

キョリ r の薄皮部分に、単位体積あたり $n_i(r)$ のイオン密度

$$\text{電位}\ \varphi(r) = \frac{ze}{4\pi\varepsilon r}$$

$z_i e$ のイオン電荷 のポテンシャル $V_i(r) = z_i e\varphi(r) = \dfrac{z_i z e^2}{4\pi\varepsilon r}$

イオン i の電荷分布

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(r) = \sum_i (z_i e) n_i(r) = \sum_i (z_i e)\left(n_i e^{-\frac{V_i(r)}{kT}}\right) \quad \text{ボルツマン分布}$$

$$= \sum_i (z_i e)\left\{n_i\left(1 - \frac{V_i(r)}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{V_i(r)}{kT}\right)^2 - \cdots\right)\right\}$$

$V_i(r) \ll kT$ として

$$\rho(r) \simeq \sum_i (z_i e)\left\{n_i\left(1 - \frac{V_i}{kT}\right)\right\} = e\sum_i n_i z_i - \frac{e}{kT}\sum_i \underbrace{n_i z_i V_i(r)}_{n_i z_i^2 e\varphi(r)}$$

$$= e\sum_i n_i z_i - \frac{e^2\varphi(r)}{kT}\sum_i n_i z_i^2$$

溶液全体では中性 $\sum_i n_i z_i = 0$

よって $\rho(r) = -\dfrac{e^2\varphi(r)}{kT}\sum_i n_i z_i^2 = -\dfrac{e^2\varphi(r)m_0}{kT}\sum_i \dfrac{m_i}{m_0} N_A d\, z_i^2$ 　　$I = \dfrac{1}{2}\sum_i \dfrac{m_i}{m_0} z_i^2$ イオン強度

$$= -\frac{N_A e^2\varphi(r)\, d\cdot m_0}{kT}(2I) = -\frac{2d\cdot F^2 I m_0 \varphi(r)}{RT}$$

$F = eN_A$, $R = N_A k$

$\Rightarrow \rho(r) = -c\,\varphi(r)$ 　$(c > 0)$ 球対称

$\varphi(r)$ に関する Poisson 方程式

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi(r)}{dr}\right) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon} = -\frac{c\varphi(r)}{\varepsilon}$$ を $\varphi(r)$ について解く

$u(r) = r\varphi(r)$ として

$$u(r) = k_1 e^{-\sqrt{\frac{c}{\varepsilon}}r} + k_2 e^{\sqrt{\frac{c}{\varepsilon}}r}$$ より

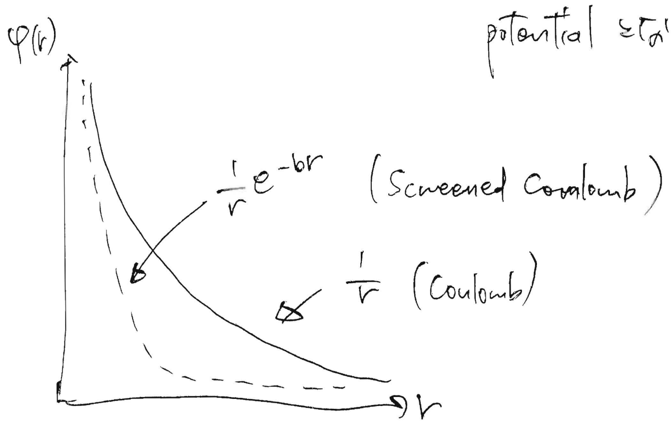
$$\varphi(r) = \frac{k_1 e^{-\sqrt{\frac{c}{\varepsilon}}r}}{r} + \underbrace{\frac{k_2 e^{\sqrt{\frac{c}{\varepsilon}}r}}{r}}_{r\to\infty \text{で発散}} \Rightarrow k_2 = 0$$

よって $\varphi(r) = \dfrac{k_1 e^{-\sqrt{\frac{c}{\varepsilon}}r}}{r} = \cancel{k}\dfrac{k_1 e^{-br}}{r}$ として $b = \sqrt{\dfrac{c}{\varepsilon}} = \sqrt{\dfrac{2d \cdot F^2 I m_0}{\varepsilon R T}}$

$I = 0$ のとき $b = 0$ となる

$\Rightarrow$ $\varphi(r)$ は純粋な Coulomb potential となる

また、$k_1 = \dfrac{ze}{4\pi\varepsilon}$ である。



デバイ－ヒュッケルの極限法則

イオン溶液での活量係数を求める。

まず、1種類のイオンのみ、活量係数 γ

$$G = G^{\circ} + RT\ln a = G^{\circ} + RT\ln\frac{m}{m_0}\gamma$$

$$G = G_{ideal} + G_{non\text{-}ideal} \quad \text{として}$$

$$= \underbrace{G^{\circ} + RT\ln\frac{m}{m_0}}_{ideal} + \underbrace{RT\ln\gamma}_{non\text{-}ideal}$$

Screened Coulomb potential

$$\varphi(r) = \frac{ze}{4\pi\varepsilon r}e^{-br} = \frac{ze}{4\pi\varepsilon r}\left(1 - br + \frac{b^2r^2}{2!}\cdots\right)$$

$I \ll 1$ として $b \ll 1$ $\Rightarrow$ $\varphi(r) \simeq \dfrac{ze}{4\pi\varepsilon r}(1 - br)$

よって $\varphi(r)_{non\text{-}ideal} = -\dfrac{zeb}{4\pi\varepsilon}$ となる

電荷 ze を変数 q として、$0 \sim ze$ までの仕事量

$\longrightarrow G_{non\text{-}ideal}$

$$G_{non\text{-}ideal} = -N_A\int_0^{ze}\frac{bq}{4\pi\varepsilon}dq = -\frac{N_A z^2e^2b}{8\pi\varepsilon} = \overbrace{-\frac{N_A z^2e^2}{8\pi\varepsilon}\sqrt{\frac{2d\cdot F^2 I m_0}{\varepsilon RT}}}^{-Az^2I^{\frac{1}{2}}}$$

$$= RT\ln\gamma$$

$$\Rightarrow \ln\gamma = -Az^2I^{\frac{1}{2}}$$

よって、活量係数 γ はイオン強度 I と関係がある。

陽イオン，陰イオンがある場合.

$A_x B_y \longrightarrow x A^{z+} + y B^{z-}$ と電離 $(z_- < 0)$

中性条件 $x z_+ + y z_- = 0$

z_+ かける. z_- かける. たす $\Longleftrightarrow x z_+^2 + y z_-^2 + (x+y) z_+ z_- = 0$

$$\Longleftrightarrow \frac{x z_+^2 + y z_-^2}{x+y} = -z_+ z_- = |z_+ z_-| \quad ☆$$

平均活量係数 $\gamma_\pm$ を定義

$$\gamma_\pm = \left[(\gamma_+)^x (\gamma_-)^y \right]^{\frac{1}{x+y}} \quad \text{(幾何平均)}$$

$$x = y \longrightarrow \gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

デバイヒュッケル

$$\longrightarrow \ln \gamma_\pm = \frac{1}{x+y}\left(x \ln \gamma_+ + y \ln \gamma_- \right) = \frac{1}{x+y}\left(-x A z_+^2 I^{\frac{1}{2}} - y A z_-^2 I^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$= -\frac{A I^{\frac{1}{2}}}{x+y}\left(x z_+^2 + y z_-^2 \right)$$

これを☆に代入すると

$$\ln \gamma_\pm = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}$$ となる (デバイヒュッケル極限法則)

- $A = 0.5091$ となる
- $m < 0.01$ mol/kg で成立 $\longrightarrow$ $m > 0.01$ mol/kg のとき 拡張 $\ln \gamma_+ = -\dfrac{A|z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}}{1 + \mathring{a} B I^{1/2}}$
- $\ln \gamma_\pm < 0$ となる $\longrightarrow \gamma_\pm < 1$
- 希薄なとき. $a = \gamma \dfrac{m}{m_0}$

$\Rightarrow$ 希薄でないと. screened Coulomb potential が成り立たない.