

1 Siła jonowa i aktywność

Substancje chemiczne, które ulegają całkowitej dysocjacji w środowisku wodnym, noszą miano mocnych elektrolitów. Nawet w stężonych roztworach mocnych elektrolitów nie stwierdzono obecności niezdysocjowanych cząsteczek. Jednak podczas pomiarów takich wielkości jak przewodnictwo elektryczne, zmiana temperatury wrzenia (efekt ebulioskopowy), czy zmiana temperatury zamrażania (efekt krioskopowy) roztwory te zachowują się jakby jonów było mniej, niż wynika to z ilości rozpuszczonej substancji. Oznacza to, że roztwory mocnych elektrolitów nie spełniają *prawa działania mas*. Ich zachowanie opisuje natomiast teoria Debye'a i Hückl'a, która mówi, że bezpośrednią przyczyną pozornego spadku stężenia jest ograniczenie ruchliwości jonów obecnych w roztworze na skutek oddziaływań elektrostatycznych między nimi. Aby uwzględnić tę pozorną zmianę stężenia, używana jest wielkość zwana *aktywnością*. Aktywność jonu i definiowana jest jako iloczyn stężenia roztworu i współczynnika aktywności.

$$a_i = f_i c_i \quad (1)$$

Współczynnik aktywności jest wielkością bezwymiarową. Aktywność zgodnie z zaleceniami IUPAC również uznaje się za zmienną bezwymiarową. Aktywność można uznać za *efektywne stężenie* roztworu.

Współczynnik aktywności f jest wielkością zależną od temperatury oraz od *siły jonowej* I roztworu. *Siła jonowa* roztworu zależy od stężeń i ładunków wszystkich jonów obecnych w roztworze:

$$I = 0,5 \sum z_i^2 c_i \quad (2)$$

gdzie:

c_i – stężenie jonu i

z_i – ładunek elektryczny jonu i

Znając wartość *siły jonowej* można obliczyć *współczynnik aktywności* posługując się następującym równaniem:

$$\log f_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} \quad (3)$$

gdzie:

A i B – stałe charakterystyczne dla rozpuszczalnika i temperatury
 d – średnica uwodnionego jonu

Z powyższych równań wynika, że wraz z rozcieńczaniem roztworu maleje jego *siła jonowa*, a wzrasta *współczynnik aktywności*. Tak więc gdy stężenie roztworu dąży do zera, współczynnik aktywności f zbliża się do 1, a aktywność staje się równa stężeniu. Roztwór zaczyna spełniać *prawo działania mas*. *Współczynnik aktywności* może więc przyjmować wartości od 0 do 1.

W temperaturze 25 °C, w środowisku wodnym, stała A przyjmuje wartość 0,51, a B jest równe $3,3 \cdot 10^7$. Średnica uwodnionego jonu przyjmuje wartości z przedziału od $3,0 \cdot 10^{-8}$ do $1,1 \cdot 10^{-7}$ cm.

Dla roztworów, w których siła jonowa nie przekracza wartości 0,1, po pewnych uproszczeniach równanie przyjmuje postać:

$$\log f_i = -\frac{0,5z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4)$$

Jest to tzw. *graniczne prawo Debye'a - Hückl'a*.

Gdy *siła jonowa* roztworu jest mniejsza niż 0,02 równanie 4 upraszcza się do postaci:

$$\log f_i = -0,5z_i^2\sqrt{I} \quad (5)$$

Dla wartości *siły jonowej* przekraczających 0,1 wyrażenia na współczynnik aktywności przyjmują bardziej skomplikowane formy.

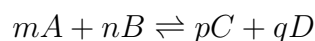
2 pH mocnych kwasów i zasad

Obliczając pH roztworu mocnego kwasu lub mocnej zasady, zamiast stężenia, lepiej jest posłużyć się aktywnością danej substancji. W takim przypadku wzór na pH przyjmie postać:

$$pH = -\log a_i \quad (6)$$

3 Termodynamiczna stała równowagi

Chcąc posłużyć się równaniami, wynikającymi z *prawa działania mas*, do opisu roztworów elektrolitów mocnych, należy wprowadzić do nich poprawkę w postaci aktywności. Po zastąpieniu stężeń aktywnościami, stała równowagi dla przykładowej reakcji,



przybiera postać:

$$K_a = \frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} \quad (7)$$

Wielkość K_a nosi nazwę *termodynamicznej stałej równowagi*.

Korzystając z definicji *aktywności* możemy zapisać:

$$K_a = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} * \frac{f_C^p f_D^q}{f_A^m f_B^n} \quad (8)$$

Tym samym równanie zostało podzielone na dwie części. Pierwsza z nich jest równa *stężeniowej stałej równowagi*, natomiast drugą możemy nazwać *poprawką termodynamiczną*. Można więc przedstawić równanie 8 w następującej postaci:

$$K_a = K_c * \frac{f_C^p f_D^q}{f_A^m f_B^n} \quad (9)$$

gdzie K_c to *stężeniowa stała równowagi*.