

Wykład 14

Aktywność jonów i aktywność

Aktywność jonów i aktywność

W badaniu roztworów elektrolitów należy uwzględnić następujące fakty:

- Silne oddziaływania kulombowskie (elektrostatyczne) pomiędzy jonami sprawiają, że nawet rozcieńczonych roztworów elektrolitów nie można traktować jako doskonałe.
- Nie można eksperymentalnie oddzielić kationu od anionu

Zastosujemy opis termodynamiczny, jak w przypadku roztworów nieelektrolitów

$$(\mu = \mu^0 + RT \ln a)$$

I wprowadzamy następujące **definicje**:

potencjał chemiczny elektrolitu:

$$\mu_{A_{v_+}B_{v_-}} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

aktywność elektrolitu:

$$a_{A_{v_+}B_{v_-}} = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$$

średnia aktywność jonowa:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}}$$

Aktywność jonów i aktywność elektrolitów

Aktywności jonów definiujemy zazwyczaj w oparciu o stężenia molalne:

$$a_+ = \gamma_+ \frac{m_+}{m_0} \quad \text{oraz} \quad a_- = \gamma_- \frac{m_-}{m_0}$$

gdzie $m_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$, a γ_+ i γ_- - współczynniki aktywności jonów

Konsekwencją tych definicji są następujące wzory:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}}$$

średnia jonowa molalność

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}}$$

średni jonowy współczynnik aktywności

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m_0}$$

a ponieważ $m_+ = v_+ m$ oraz $m_- = v_- m$

to $m_{\pm} = m(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}}$

Aktywność jonów i aktywność

Dla elektrolitów AB (typ 1:1) wzory te wyglądają następująco:

$$\mu_{AB} = \mu_+ + \mu_-$$

$$a_{AB} = a_+ a_-$$

$$a_{\pm} = (a_+ a_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_{\pm} = (m_+ m_-)^{\frac{1}{2}}$$

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

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m_0}$$

ponieważ $m_+ = m$ oraz $m_- = m$ to

$$m_{\pm} = m$$

Aktywność jonów i aktywność elektrolitów

$$a_+ = \gamma_+ \frac{m_+}{m_0} \quad \text{oraz} \quad a_- = \gamma_- \frac{m_-}{m_0}$$

Przykład : Wyprowadź związek pomiędzy średnią jonową aktywnością i molalnością następujących elektrolitów: NaCl, Na₂SO₄, Fe₂(SO₄)₃

$$m_+ = \nu_+ m \quad \text{oraz} \quad m_- = \nu_- m$$

NaCl (typ 1:1)

$$a_{\pm} = (a_{Na^+} a_{Cl^-})^{\frac{1}{2}} = \left(\gamma_{Na^+} \frac{m}{m_0} \gamma_{Cl^-} \frac{m}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \gamma_{\pm} \frac{m}{m_0} \equiv \gamma_{\pm}$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{(\nu_+ + \nu_-)}}$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{(\nu_+ + \nu_-)}}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m_0}$$

Na₂SO₄ (typ 1:2, 2:1)

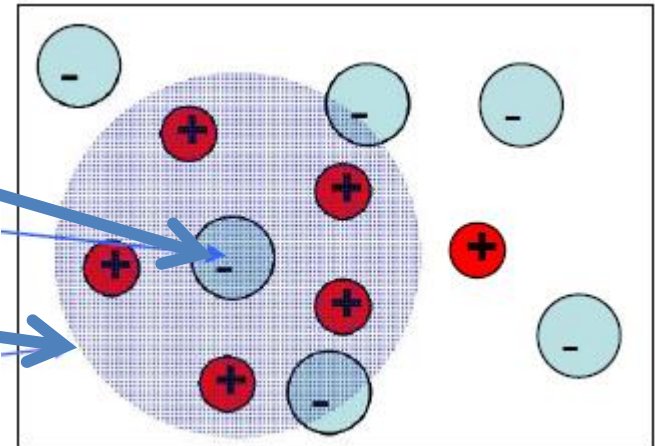
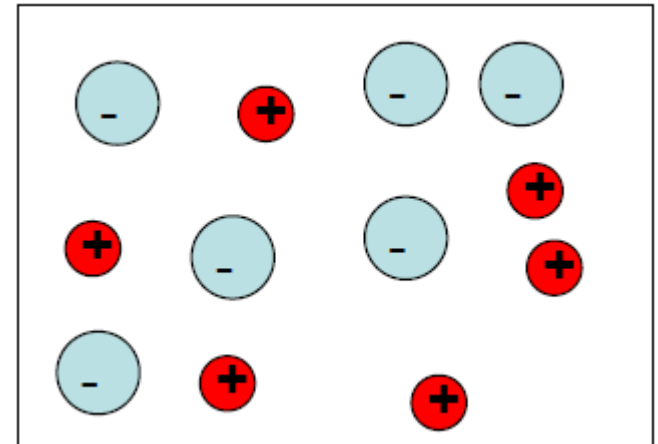
$$a_{\pm} = (a_{Na^+}^2 a_{SO_4^{2-}})^{\frac{1}{3}} = \left\{ \left(\gamma_{Na^+} \frac{2m}{m_0} \right)^2 \left(\gamma_{SO_4^{2-}} \frac{m}{m_0} \right) \right\}^{\frac{1}{3}} = 4^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma_{\pm} \frac{m}{m_0} \equiv 4^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma_{\pm} m$$

Fe₂(SO₄)₃ (typ 2:3, 3:2)

$$a_{\pm} = (a_{Fe^{3+}}^2 a_{SO_4^{2-}}^3)^{\frac{1}{5}} = \left\{ \left(\gamma_{Fe^{3+}} \frac{2m}{m_0} \right)^2 \left(\gamma_{SO_4^{2-}} \frac{3m}{m_0} \right)^3 \right\}^{\frac{1}{5}} \equiv 108^{\frac{1}{5}} \cdot \gamma_{\pm} m$$

W roztworze idealnym nie ma oddziaływań między jonami

- W roztworze rzeczywistym oddziaływania elektrostatyczne występują. W ich wyniku w pobliżu danego jonu znajduje się nieco większa liczba jonów przeciwnego znaku (przyciąganie sił Coulomba) niż jonów jednoimiennych
- kulista symetria rozkładu gęstości ładunku



Mocne elektrolity. Teoria Debye'a-Hückela

Założenia teorii D-H:

- całkowita dysocjacja na jony
- oddziaływania między jonami jedynie elektrostatyczne
- roztwory są dostatecznie rozcieńczone, aby można zaniedbać energię oddziaływań kulombowskich wobec energii termicznej, czyli:

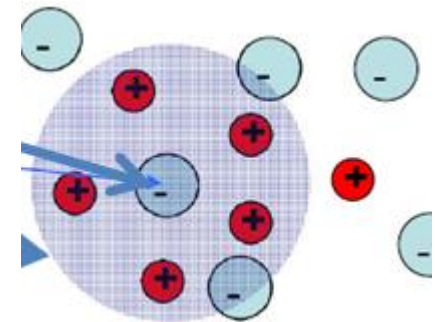
$$\left| \frac{z_i e \varphi}{kT} \right| \ll 1$$

φ - potencjał Coulomba

- symetria kulista, tzn. że gęstość ładunku opisana rozkładem Poissona zależy wyłącznie od odległości od jonu centralnego

Definiujemy **siłę jonową** roztworu jako:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 \frac{m_i}{m_0})$$



Mocne elektrolity. Wzór Debye'a-Hückela

$$\ln \gamma_j = -\frac{A' z_j^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad \text{lub} \quad \log \gamma_j = -\frac{Az_j^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$$

Współczynniki A' (A) zależą od rozmiaru jonów, właściwości rozpuszczalnika oraz temperatury. Współczynnik B jest stałą dobieraną empirycznie, chociaż można go traktować jako najmniejszą możliwą odległość między jonami.

$$A = \frac{F}{4\pi N_A \ln 10} \left(\frac{\rho m_0}{2\varepsilon^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dla wody wartości tych współczynników w temperaturze 298 K (25°C) wynoszą:

$$A' = 1,174$$

$$A = 0,51$$

$$B = 0,99 \approx 1$$

a zatem dla roztworów wodnych w temp. pokojowej:

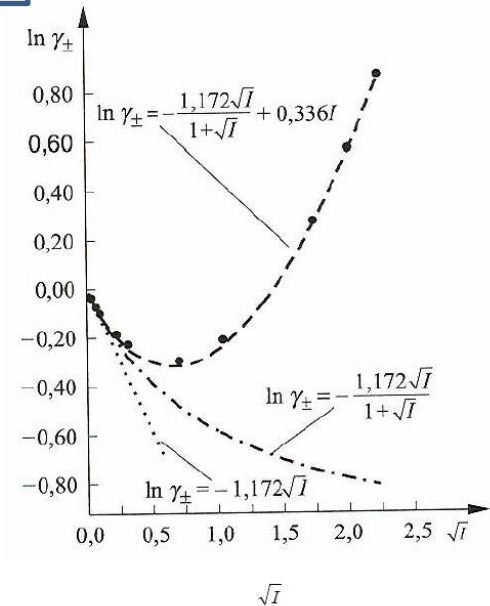
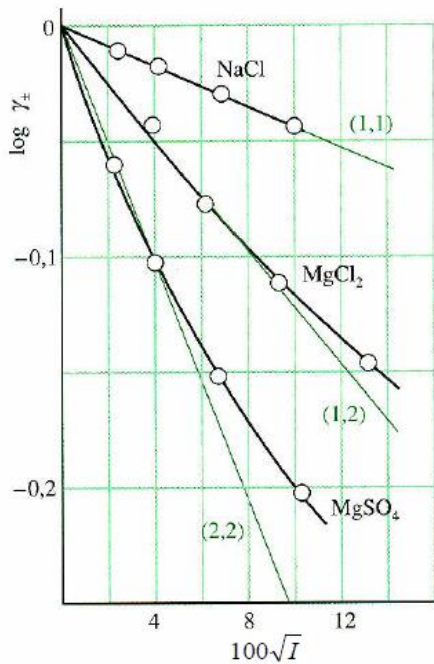
$$\log \gamma_j = -\frac{0,51 z_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,51 z_+ |z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Mocne elektrolity. Wzór Debye'a-Hückela

Dla bardzo małych stężeń, $I < 0,001$ wzór Debye'a-Hückela upraszcza się do postaci:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \sqrt{I}$$



Siła jonowa

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 \frac{m_i}{m_0})$$

Prawo siły jonowej (Lewis-Randall):

Współczynniki aktywności jonów są takie same w roztworach różnych elektrolitów o tej samej sile jonowej

czyli

Współczynniki aktywności jonów zależą tylko od siły jonowej, nie zależą od rodzaju elektrolitu

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \sqrt{I}$$

Mocne elektrolity . Wzór Debye'a-Hückela

$$m_+ = \nu_+ m \quad \text{oraz} \quad m_- = \nu_- m$$

Przykład : Oblicz siłę jonową oraz średnie jonowe współczynniki aktywności

CaCl₂ w roztworze,

a) w którym $m(\text{CaCl}_2) = 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$

b) w którym $m(\text{CaCl}_2) = 10^{-6}$ oraz $m(\text{NaCl}) = 0,003$

c) w którym $m(\text{CaCl}_2) = 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$ oraz $m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,0005 \text{ mol kg}^{-1}$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (z_i^2 \frac{m_i}{m_0})$$

$$I = 0,5 \cdot [0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot (-1)^2] = 0,003$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 2 \cdot |-1| I^{0,5} = -5,59 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = \mathbf{0,879}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 z_+ |z_-| \sqrt{I}$$

$$I = 0,5 \cdot \overbrace{[10^{-6} \cdot 2^2 + 2 \cdot 10^{-6} \cdot (-1)^2]}^{\text{CaCl}_2} + 0,5 \cdot \overbrace{[0,003 \cdot 1^2 + 0,003 \cdot (-1)^2]}^{\text{NaCl}} = 0,003$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 2 \cdot |-1| I^{0,5} = -5,59 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = \mathbf{0,879}$$

$$I = 0,5 \cdot \overbrace{[0,001 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,001 \cdot (-1)^2]}^{\text{CaCl}_2} + 0,5 \cdot \overbrace{[2 \cdot 0,0005 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,0005 \cdot (-2)^2]}^{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,0075$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 2 \cdot |-1| I^{0,5} = -8,83 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm} = \mathbf{0,816}$$