

Chemická aktivita – neideální chování

- Efektivní koncentrace $a_i = e^{\frac{\mu - \mu_i^\ominus}{RT}}$
 - látky ve směsích (roztocích) spolu interagují
 - v rovnováze a kinetice nehraje roli pouze množství látky, ale i její okolí – neideální chování roztoků
- Aktivitní koeficient

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i$$

Molární zlomek

$$a_i = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_i^\ominus}$$

Molární koncentrace

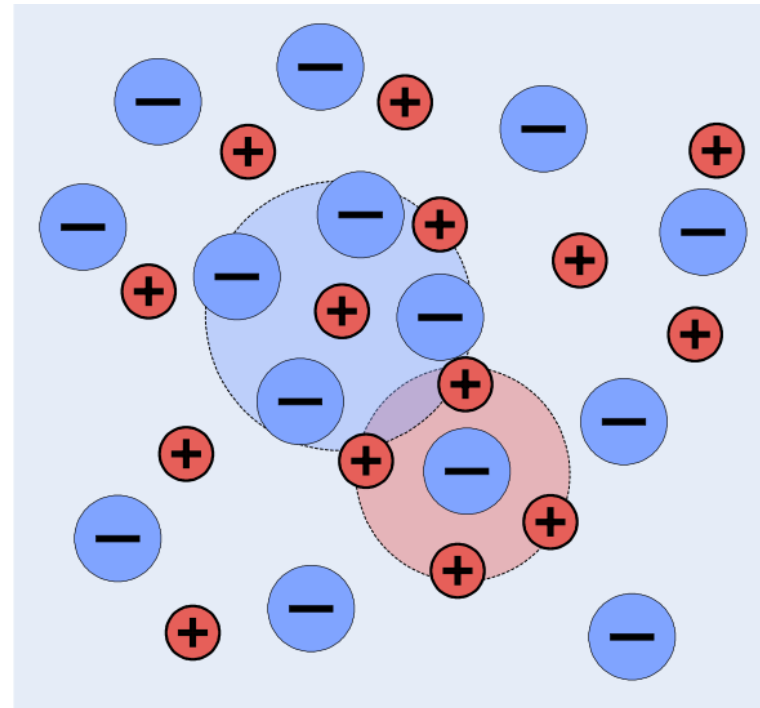
$$a_i = \gamma_{c_m,i} \frac{c_{m,i}}{c_{m,i}^\ominus}$$

Molalita

Debye-Huckelova teorie

- Neideální chování roztoků iontů (elektrolytů)
 - Interakce aniontů a kationtů
 - Anionty jsou častěji v okolí kationtů a naopak
 - Ionty se navzájem stíní
- Molární Gibbsova energie
 - Chemický potenciál
 - Snížena stíněním

$$G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = \mu$$

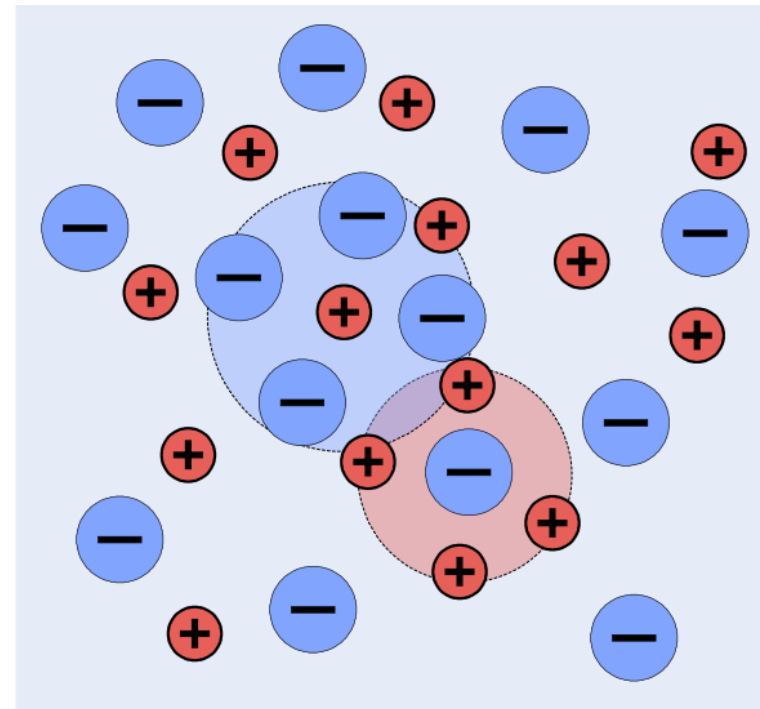
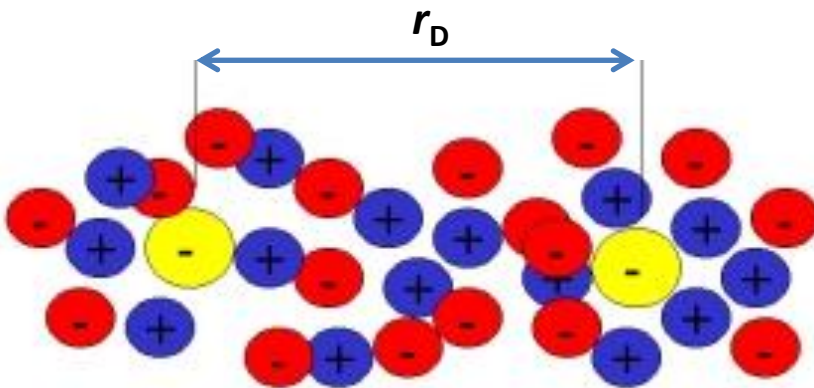


Debye-Huckelova teorie

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a = \underbrace{\mu^\ominus + RT \ln x}_{\mu_{ideal}} + RT \ln \gamma_x$$

Neideální chování

- Snížení molární Gibbsovy energie (chem. potenciálu)
 - Elektrostatická stabilizace
 - Stínění náboje protionty
 - Vliv pole iontu do Debuyovy délky



Iontová síla

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^\ominus} \quad \text{bezrozměrná}$$

Častěji ale vyjádřená jako

$$I_b = I c_m^\ominus \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$I_c = \rho I c_m^\ominus \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

150 mM KCl

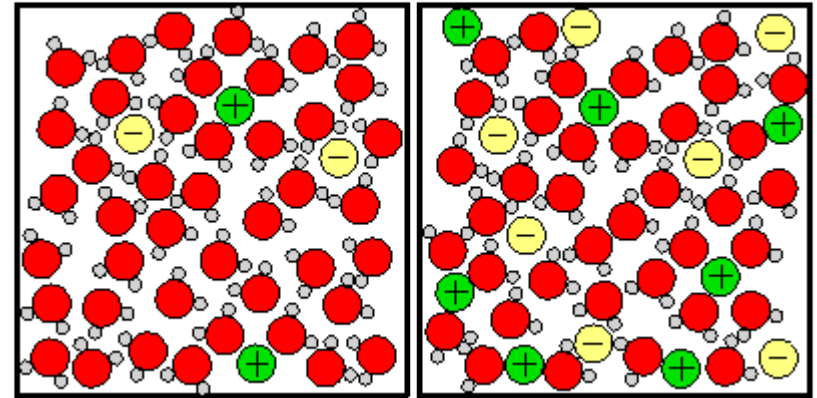
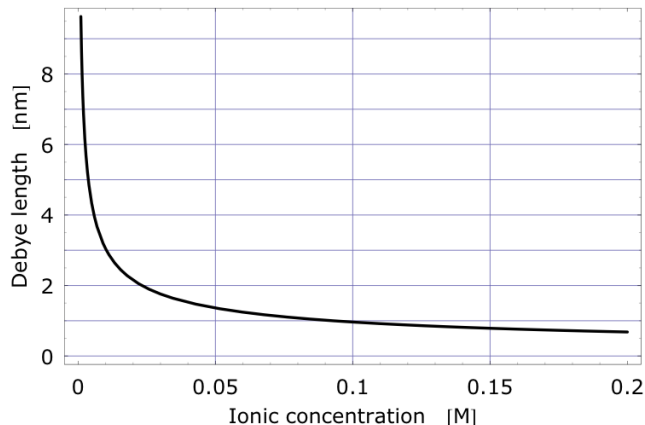
$$I_c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

50 mM MgCl₂

$$I_c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

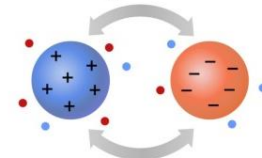
25 mM AlCl₃

$$I_c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

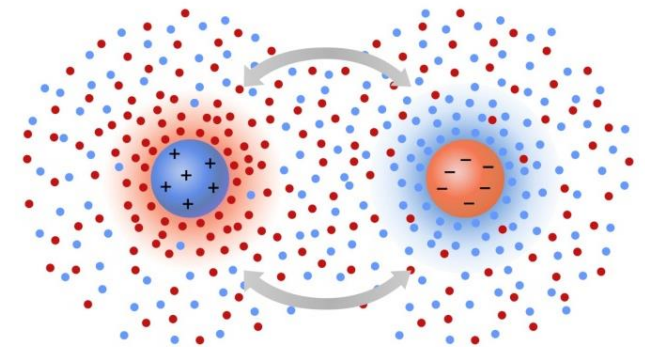


Negative ion
Positive ion

Strong attraction

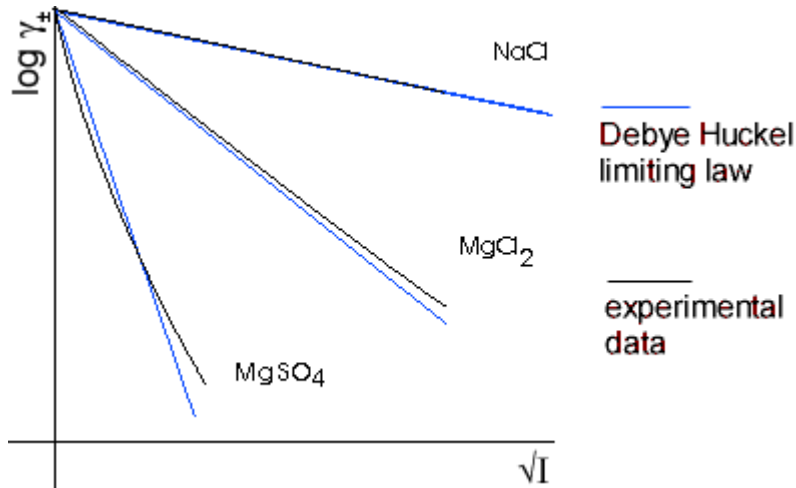


Attraction at low ionic strength



At high ionic strength counterions provide shielding effect, the solubility increases

Debye-Huckelův limitní zákon



$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$A = \frac{e^3 \sqrt{N_A}}{4\pi(\epsilon k_B T)^{3/2}} = 1.172 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}}$$

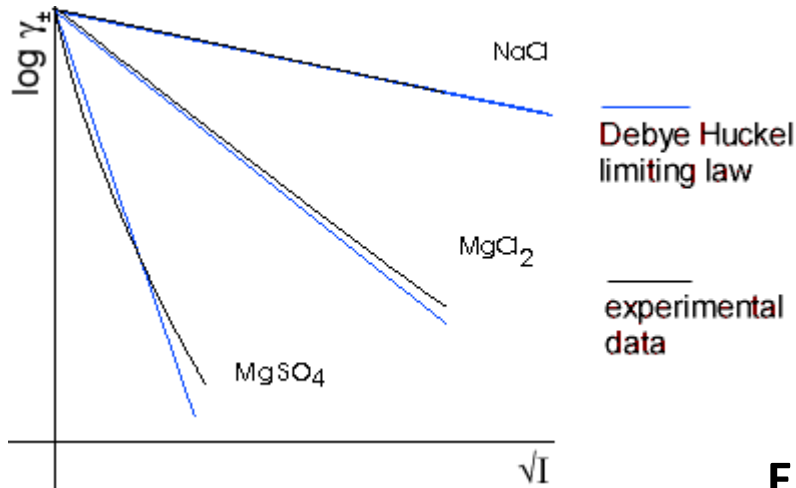
$$\ln a = \ln 10 \cdot \log a$$

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$A = \frac{\ln 10 e^3 \sqrt{N_A}}{4\pi(\epsilon k_B T)^{3/2}} = 0.509 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^\ominus}$$

Debye-Huckelův limitní zákon



$$\log \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^\ominus}$$

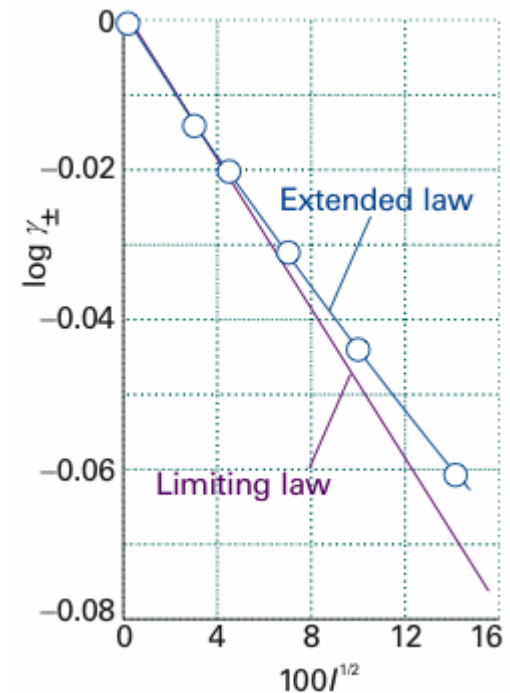
$$A = 0.509 \frac{kg^{1/2}}{mol^{1/2}}$$

Empirické rozšíření

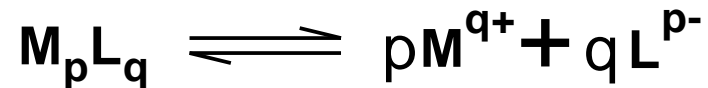
$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI$$

$$B = 0.3281 \text{ \AA}^{-1}$$

a – efektivní poloměr iontů [\AA]



Debye-Huckelův limitní zákon



$$\mu - \mu_{ideal} = pRT \ln \gamma_M + qRT \ln \gamma_L = RT \ln \gamma_M^p \gamma_L^q$$

Nelze však naměřit aktivní koeficienty jednotlivých iontů, jen celkový součin

$$\mu - \mu_{ideal} = (p + q)RT \ln \sqrt[p+q]{\gamma_M^p \gamma_L^q}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_M^p \gamma_L^q} \quad \text{střední aktivní koeficient}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Vliv iontové síly na rovnováhu

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B c_B}{\gamma_A c_A} = K_\gamma K_c \cong K_c \dots$$

zředěný roztok

Bromkresolová zeleň

