

2. Aktivita, aktivní koeficient, iontová síla – řešení

Konstanty:

Molární plynová konstanta $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Faradayova konstanta $F = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$

$A = 0,509$

Příklady:

1. Aktivita chloridových aniontů v argentschloridové elektrodě při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,3 \cdot 10^{-5}$. Vypočítejte změnu elektrodového potenciálu, ke které na této elektrodě dojde poté, co do elektrolytu při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ přidáme nadbytek roztoku KCl o molalitě $0,010 \text{ mol kg}^{-1}$. Aktivní koeficient KCl v přidaném roztoku je $0,906$.

Řešení:

Na argentschloridové elektrodě probíhá reakce: $\text{AgCl (s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag (s)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$

Elektrodový potenciál (před i po přidání roztoku KCl) vypočítáme pomocí Nernstovy rovnice:

$$E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{Ag(s)}} \cdot a_{\text{Cl}^- \text{(aq)}}}{a_{\text{AgCl(s)}}$$

Aktivita pevných látek (zde AgCl (s) a Ag (s)) je rovna 1. \Rightarrow

$$E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln a_{\text{Cl}^- \text{(aq)}}$$

$E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}$ a $a_{\text{Cl}^- \text{(aq)}}$ před přidáním roztoku KCl si označme dolním indexem „1“, po přidání roztoku KCl dolním indexem „2“. Hodnota T (298 K) a ν (1) je v obou případech stejná. Ostatní členy Nernstovy rovnice ($E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}^0$, R a F) jsou konstanty. Pak změna elektrodového potenciálu ΔE po přidání roztoku KCl je rovna:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln a_2 - E_{\text{AgCl/Ag}^+, \text{Cl}^-}^0 - \left(-\frac{RT}{\nu F} \ln a_1 \right) = -\frac{RT}{\nu F} \ln a_2 - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{1}{a_1} \\ &= -\frac{RT}{\nu F} \left(\ln a_2 + \ln \frac{1}{a_1} \right) = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_2}{a_1} = -0,0592 \log \frac{a_2}{a_1} \end{aligned}$$

Aktivitu Cl^- před přidáním KCl (a_1) známe ze zadání. Aktivita Cl^- v přidaném roztoku KCl (a_{KCl}) je rovna

$$a_{\text{KCl}} = \gamma \cdot \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^0} = 0,906 \cdot 0,010 = 0,00906 \gg a_1 = 1,3 \cdot 10^{-5} \Rightarrow a_{\text{KCl}} \cong a_2$$

Pak změna elektrodového potenciálu ΔE po přidání roztoku KCl je rovna:

$$\Delta E = -0,0592 \log \frac{a_2}{a_1} = -0,0592 \log \frac{0,00906}{1,3 \cdot 10^{-5}} \text{ V} = \underline{\underline{-0,17 \text{ V}}}$$

2. Chlor je pod tlakem hnán přes platinovou elektrodu ponořenou do vodného roztoku NaCl při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítejte změnu elektrodového potenciálu, ke které na této elektrodě dojde poté, co se tlak dvakrát zvýší. Fugacitní koeficient je při obou tlacích stejný.

Řešení:

Na elektrodě probíhá reakce: $\text{Cl}_2 \text{(g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- \text{(aq)}$

Elektrodotový potenciál (před i po zvýšení tlaku Cl₂) vypočítáme pomocí Nernstovy rovnice:

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_{\text{Cl}_2}}$$

$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ a a_{Cl_2} před zvýšením tlaku Cl₂ si označme dolním indexem „1“, po zvýšení tlaku Cl₂ dolním indexem „2“. Hodnota T (298 K), v (2) a $a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2$ je v obou případech stejná. Ostatní členy Nernstovy rovnice ($E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$, R a F) jsou konstanty. Pak změna elektrodotového potenciálu ΔE po zvýšení tlaku Cl₂ je rovna:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_2} - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - \left(-\frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_1} \right) = \\ &= \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_2}{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2} + \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_1} = \frac{RT}{vF} \left(\ln \frac{a_2}{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2} + \ln \frac{a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_1} \right) = \frac{RT}{vF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_2}{a_1} \end{aligned}$$

Pro aktivitu Cl₂ před i po zvýšení tlaku platí

$$a_{\text{Cl}_2} = \frac{f_{\text{Cl}_2}}{p^0} = \frac{\varphi p_{\text{Cl}_2}}{p^0}$$

kde f_{Cl_2} je fugacita Cl₂, φ je fugacitní koeficient, p_{Cl_2} je tlak chloru a $p^0 = 100$ kPa je standardní tlak.

Po dosazení do Nernstovy rovnice dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{0,0592}{2} \log \frac{\frac{\gamma p_2}{p^0}}{\frac{\gamma p_1}{p^0}} = \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{\gamma p_2}{p^0} : \frac{\gamma p_1}{p^0} \right) = \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{\gamma p_2}{p^0} \cdot \frac{p^0}{\gamma p_1} \right) = \frac{0,0592}{2} \log \frac{p_2}{p_1} = \\ &= \frac{0,0592}{2} \log 2 \text{ V} = \mathbf{+8,9 \text{ mV}} \end{aligned}$$

3. Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient chloroformu pro roztok acetonu v chloroformu při 25 °C, je-li tlak par čistého chloroformu 36,4 kPa,

(i) parciální tlak chloroformu je 4,7 kPa a molární zlomek chloroformu je 0,20.

Řešení:

Pro aktivitu rozpouštědla J platí:

$$a_J = \frac{p_J}{p_J^*} = \gamma x_J$$

kde p_J je tlak par rozpouštědla J v roztoku, p_J^* je tlak par čistého rozpouštědla J, γ je aktivitní koeficient a x_J je molární zlomek rozpouštědla J v roztoku. \Rightarrow

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{4,7}{36,4} = \mathbf{0,13}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,13}{0,20} = \mathbf{0,65}$$

(ii) parciální tlak chloroformu je 11 kPa a molární zlomek chloroformu je 0,40.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{11}{36,4} = \mathbf{0,30}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,30}{0,40} = \underline{\underline{0,75}}$$

(iii) parciální tlak CHCl_3 je 18,9 kPa a molární zlomek CHCl_3 je 0,60.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{18,9}{36,4} = \underline{\underline{0,52}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,52}{0,60} = \underline{\underline{0,87}}$$

(iv) parciální tlak CHCl_3 je 26,7 kPa a molární zlomek CHCl_3 je 0,80.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{26,7}{36,4} = \underline{\underline{0,73}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,73}{0,80} = \underline{\underline{0,91}}$$

4. Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient chloroformu pro roztok chloroformu v acetonu při 25 °C, je-li Henryho konstanta chloroformu 22,0 kPa,

(i) parciální tlak chloroformu je 4,7 kPa a molární zlomek chloroformu je 0,20.

Řešení:

Pro aktivitu rozpuštěné látky J platí:

$$a_J = \frac{p_J}{K_J} = \gamma x_J$$

kde p_J je tlak par rozpuštěné látky J v roztoku, p_J^* je Henryho konstanta rozpuštěné látky J, γ je aktivitní koeficient a x_J je molární zlomek rozpuštěné látky J v roztoku. \Rightarrow

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{4,7}{22,0} = \underline{\underline{0,21}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,21}{0,20} = \underline{\underline{1,05}}$$

(ii) parciální tlak chloroformu je 11 kPa a molární zlomek chloroformu je 0,40.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{11}{22,0} = \underline{\underline{0,50}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,50}{0,40} = \underline{\underline{1,25}}$$

(iii) parciální tlak CHCl_3 je 18,9 kPa a molární zlomek CHCl_3 je 0,60.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{18,9}{22,0} = \underline{\underline{0,86}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,86}{0,60} = \underline{\underline{1,43}}$$

(iv) parciální tlak CHCl_3 je 26,7 kPa a molární zlomek CHCl_3 je 0,80.

Řešení:

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{26,7}{22,0} = \underline{\underline{1,21}}$$

$$a_C = \gamma x_C \Rightarrow \gamma = \frac{a_C}{x_C} = \frac{1,21}{0,80} = \underline{\underline{1,51}}$$

5. Při měření rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází roztoku aceton-methanol při teplotě 57,2 °C a tlaku 101,325 kPa byl molární zlomek acetonu 0,400 v kapalně fázi a 0,516 v plynné fázi. Tlak par čistého acetonu je 105,0 kPa a tlak par čistého methanolu 73,5 kPa. Předpokládejte, že obě látky se chovají jako rozpouštědlo. Vypočítejte aktivitu a aktivitní koeficient obou složek.

Řešení:

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_M} = \frac{p_A}{101325} = 0,516 \Rightarrow p_A = 101325 \cdot 0,516 \text{ Pa} = 52283,7 \text{ Pa}$$

$$p_M = (101325 - 52283,7) \text{ Pa} = 49041,3 \text{ Pa}$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{52283,7}{105000} = \underline{\underline{0,498794}}$$

$$a_M = \frac{p_M}{p_M^*} = \frac{49041,3}{73500} = \underline{\underline{0,667229}}$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,498794}{0,400} = \underline{\underline{1,246985}}$$

$$\gamma_M = \frac{a_M}{x_M} = \frac{0,667229}{0,600} = \underline{\underline{1,112048}}$$

6. Toluén je rozpuštěn v benzenu. Vypočítejte tlak par benzenu v tomto roztoku při teplotě varu čistého benzenu, je-li molární zlomek benzenu 0,30 a aktivitní koeficient benzenu je 0,93.

Řešení:

Pro aktivitu rozpouštědla J platí:

$$a_J = \frac{p_J}{p_J^*} = \gamma x_J \Rightarrow p_J = \gamma x_J p_J^*$$

kde p_J je tlak par rozpouštědla J v roztoku, p_J^* je tlak par čistého rozpouštědla J, γ je aktivitní koeficient a x_J je molární zlomek rozpouštědla J v roztoku. Při teplotě varu čistého benzenu je tlak par čistého benzenu roven tlaku atmosférickému, tj. 101,325 kPa. \Rightarrow

$$p_B = \gamma x_B p_B^* = 0,93 \cdot 0,30 \cdot 101,325 \text{ kPa} = \underline{\underline{28,270 \text{ kPa}}}$$

7. Při 25 °C je molalita síranu hlinitého v roztoku 0,2 mol kg⁻¹. Vypočítejte iontovou sílu tohoto roztoku.

Řešení:

Pro iontovou sílu platí:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{b^0} z_i^2$$

kde b_i a z_i je molalita a náboj i -tého iontu a $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$. V případě roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tedy platí

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{Al}^{3+}}}{b^0} z_{\text{Al}^{3+}}^2 + \frac{b_{\text{SO}_4^{2-}}}{b^0} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right)$$

Ze vzorce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vyplývá, že hlinitých kationtů je v roztoku 2x více než molekul $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Platí tedy

$$b_{\text{Al}^{3+}} = 2b$$

kde b je molalita $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Síranových aniontů je v roztoku 3x více než molekul $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Platí tedy

$$b_{\text{SO}_4^{2-}} = 3b$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{2b}{b^0} \cdot 3^2 + \frac{3b}{b^0} \cdot (-2)^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b}{b^0} \cdot 9 + \frac{3b}{b^0} \cdot 4 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{18b}{b^0} + \frac{12b}{b^0} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{30b}{b^0} = \frac{15b}{b^0} = 15 \cdot 0,2 = \underline{\underline{3}}$$

8. Při 25 °C je molalita chloridu draselného v roztoku 0,10 mol kg⁻¹ a molalita síranu měďnatého 0,20 mol kg⁻¹. Vypočítejte iontovou sílu tohoto roztoku.

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{K}^+}}{b^0} z_{\text{K}^+}^2 + \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^0} z_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{b_{\text{Cu}^{2+}}}{b^0} z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + \frac{b_{\text{SO}_4^{2-}}}{b^0} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right)$$

Ze vzorce KCl vyplývá, že draselných kationtů i chloridových aniontů je v roztoku stejně jako molekul KCl. Platí tedy

$$b_{\text{K}^+} = b_{\text{Cl}^-} = b_{\text{KCl}}$$

Ze vzorce CuSO_4 vyplývá, že měďnatých kationtů i síranových aniontů v roztoku stejně jako molekul CuSO_4 . Platí tedy

$$b_{\text{Cu}^{2+}} = b_{\text{SO}_4^{2-}} = b_{\text{CuSO}_4}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} \cdot (-1)^2 + \frac{b_{\text{CuSO}_4}}{b^0} \cdot 2^2 + \frac{b_{\text{CuSO}_4}}{b^0} \cdot (-2)^2 \right)$$

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} + \frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} + \frac{b_{\text{CuSO}_4}}{b^0} \cdot 4 + \frac{b_{\text{CuSO}_4}}{b^0} \cdot 4 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b_{\text{KCl}}}{b^0} + \frac{8b_{\text{CuSO}_4}}{b^0} \right) = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,10 + 8 \cdot 0,20) = \underline{\underline{0,90}}$$

9. Při 25 °C je molalita dusičnanu draselného v 500 g rozpouštědla 0,110 mol kg⁻¹. Jaká musí být hmotnost přidané sloučeniny, aby výsledná iontová síla roztoku byla 1,00, je-li přidávanou sloučeninou

(i) dusičnan draselný ($M = 101,11 \text{ g mol}^{-1}$).

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{K}^+,1}}{b^0} z_{\text{K}^+}^2 + \frac{b_{\text{NO}_3^-,1}}{b^0} z_{\text{NO}_3^-}^2 + \frac{b_{\text{K}^+,2}}{b^0} z_{\text{K}^+}^2 + \frac{b_{\text{NO}_3^-,2}}{b^0} z_{\text{NO}_3^-}^2 \right)$$

Ze vzorce KNO_3 vyplývá, že kationtů K^+ i aniontů NO_3^- je v roztoku stejně jako molekul KNO_3 . Platí tedy

$$b_{\text{K}^+} = b_{\text{NO}_3^-} = b_{\text{KNO}_3}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KNO}_3,1}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{KNO}_3,1}}{b^0} \cdot (-1)^2 + \frac{b_{\text{KNO}_3,2}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{KNO}_3,2}}{b^0} \cdot (-1)^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b_{\text{KNO}_3,1}}{b^0} + \frac{2b_{\text{KNO}_3,2}}{b^0} \right)$$

$$I = \frac{b_{\text{KNO}_3,1}}{b^0} + \frac{b_{\text{KNO}_3,2}}{b^0} \quad / \cdot b^0$$

$$I \cdot b^0 = b_{\text{KNO}_3,1} + b_{\text{KNO}_3,2} \quad / - b_{\text{KNO}_3,1}$$

$$I \cdot b^0 - b_{\text{KNO}_3,1} = b_{\text{KNO}_3,2} = \frac{n_{\text{KNO}_3,2}}{m} = \frac{m_{\text{KNO}_3,2}}{M_{\text{KNO}_3,2} \cdot m} \quad / \cdot (M_{\text{KNO}_3,2} \cdot m)$$

$$m_{\text{KNO}_3,2} = (I \cdot b^0 - b_{\text{KNO}_3,1}) \cdot M_{\text{KNO}_3,2} \cdot m = (1,00 - 0,110) \cdot 101,11 \cdot 0,5 \text{ g} = \underline{\underline{45,0 \text{ g}}}$$

(ii) dusičnan barnatý ($M = 261,32 \text{ g mol}^{-1}$).

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{K}^+}}{b^0} z_{\text{K}^+}^2 + \frac{b_{\text{NO}_3^-,1}}{b^0} z_{\text{NO}_3^-}^2 + \frac{b_{\text{Ba}^{2+}}}{b^0} z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + \frac{b_{\text{NO}_3^-,2}}{b^0} z_{\text{NO}_3^-}^2 \right)$$

Ze vzorce KNO_3 vyplývá, že kationtů K^+ i aniontů NO_3^- je v roztoku stejně jako molekul KNO_3 . Platí tedy

$$b_{\text{K}^+} = b_{\text{NO}_3^-,1} = b_{\text{KNO}_3}$$

Ze vzorce $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ vyplývá, že kationtů Ba^{2+} je v roztoku stejně jako molekul $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Platí tedy

$$b_{\text{Ba}^{2+}} = b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

Dusičnanových aniontů je v roztoku 2x více než molekul $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Platí tedy

$$b_{\text{NO}_3^-,2} = 2b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KNO}_3}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{KNO}_3}}{b^0} \cdot (-1)^2 + \frac{b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0} \cdot 2^2 + \frac{2b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0} \cdot (-1)^2 \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KNO}_3}}{b^0} + \frac{b_{\text{KNO}_3}}{b^0} + \frac{b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0} \cdot 4 + \frac{2b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b_{\text{KNO}_3}}{b^0} + \frac{6b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0} \right) = \frac{b_{\text{KNO}_3}}{b^0} + \frac{3b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{b^0}$$

$$I \cdot b^0 = b_{\text{KNO}_3} + 3b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \quad / - b_{\text{KNO}_3}$$

$$I \cdot b^0 - b_{\text{KNO}_3} = 3b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \quad / : 3$$

$$\frac{I \cdot b^0 - b_{\text{KNO}_3}}{3} = b_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = \frac{n_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{m} = \frac{m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot m} \quad / \cdot (M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot m)$$

$$m_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = \frac{I \cdot b^0 - b_{\text{KNO}_3}}{3} \cdot M_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot m = \frac{1,00 - 0,110}{3} \cdot 261,32 \cdot 0,5 \text{ g} = \underline{\underline{38,8 \text{ g}}}$$

10. Při 25 °C je molalita chloridu vápenatého v roztoku 1,00 mmol kg⁻¹. Vypočítejte iontovou sílu a střední aktivitní koeficient chloridu vápenatého v tomto roztoku.

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{Ca}^{2+}}}{b^0} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^0} z_{\text{Cl}^-}^2 \right)$$

Ze vzorce CaCl₂ vyplývá, že vápenatých kationtů je v roztoku stejně jako molekul CaCl₂. Platí tedy

$$b_{\text{Ca}^{2+}} = b_{\text{CaCl}_2}$$

Chloridových aniontů je v roztoku 2x více než molekul CaCl₂. Platí tedy

$$b_{\text{Cl}^-} = 2b_{\text{CaCl}_2}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} \cdot 2^2 + \frac{2b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} \cdot (-1)^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} \cdot 4 + \frac{2b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{6b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} = \frac{3b_{\text{CaCl}_2}}{b^0} = 3 \cdot 0,001 = \mathbf{0,003}$$

Pro výpočet středního aktivitního koeficientu použijeme limitní Debyeů-Hückelův zákon:

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

kde γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient, z_+ náboj kationtu, z_- náboj aniontu a I iontová síla. Hodnota konstanty A je při teplotě 25 °C a pro vodné roztoky 0,509. Rovnici nyní upravíme:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}} = 10^{-|2 \cdot (-1)| \cdot 0,509 \cdot \sqrt{0,003}} = \mathbf{0,880}$$

11. Při 25 °C je molalita chloridu sodného v roztoku je 0,020 mol kg⁻¹ a molalita dusičnanu vápenatého 0,035 mol kg⁻¹. Vypočítejte iontovou sílu a střední aktivitní koeficienty sloučenin v tomto roztoku.

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{Na}^+}}{b^0} z_{\text{Na}^+}^2 + \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^0} z_{\text{Cl}^-}^2 + \frac{b_{\text{Ca}^{2+}}}{b^0} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + \frac{b_{\text{NO}_3^-}}{b^0} z_{\text{NO}_3^-}^2 \right)$$

Ze vzorce NaCl vyplývá, že kationtů Na⁺ i aniontů Cl⁻ je v roztoku stejně jako molekul NaCl. Platí tedy

$$b_{\text{Na}^+} = b_{\text{Cl}^-} = b_{\text{NaCl}}$$

Ze vzorce Ca(NO₃)₂ vyplývá, že kationtů Ca²⁺ je v roztoku stejně jako molekul Ca(NO₃)₂. Platí tedy

$$b_{\text{Ca}^{2+}} = b_{\text{Ca(NO}_3)_2}$$

Dusičnanových aniontů je v roztoku 2x více než molekul Ca(NO₃)₂. Platí tedy

$$b_{\text{NO}_3^-} = 2b_{\text{Ca(NO}_3)_2}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{NaCl}}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{NaCl}}}{b^0} \cdot (-1)^2 + \frac{b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \cdot 2^2 + \frac{2b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \cdot (-1)^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{NaCl}}}{b^0} + \frac{b_{\text{NaCl}}}{b^0} + \frac{b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \cdot 4 + \frac{2b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2b_{\text{NaCl}}}{b^0} + \frac{6b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \right) = \frac{b_{\text{NaCl}}}{b^0} + \frac{3b_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{b^0} \end{aligned}$$

$$I = 0,020 + 3 \cdot 0,035 = \mathbf{0,125}$$

Pro výpočet středního aktivního koeficientu použijeme limitní Debyeů-Hückelův zákon:

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

$$\text{NaCl: } \gamma_{\pm} = 10^{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}} = 10^{-|1 \cdot (-1)| \cdot 0,509 \cdot \sqrt{0,125}} = \underline{\mathbf{0,661}}$$

$$\text{Ca(NO}_3)_2: \gamma_{\pm} = 10^{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}} = 10^{-|2 \cdot (-1)| \cdot 0,509 \cdot \sqrt{0,125}} = \underline{\mathbf{0,437}}$$

12. Určete hodnotu konstanty B v rozšířeném Debyeově-Hückelově zákoně, je-li ve zředěném vodném roztoku při 25°C

(i) molalita chloridu draselného 5,0 mmol kg⁻¹ a střední aktivní koeficient 0,927.

(ii) molalita chloridu draselného 10,0 mmol kg⁻¹ a střední aktivní koeficient 0,902.

(iii) molalita chloridu draselného 50,0 mmol kg⁻¹ a střední aktivní koeficient 0,816.

Řešení:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{K}^+}}{b^0} z_{\text{K}^+}^2 + \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^0} z_{\text{Cl}^-}^2 \right)$$

Ze vzorce KCl vyplývá, že kationtů K⁺ i aniontů Cl⁻ je v roztoku stejně jako molekul KCl. Platí tedy

$$b_{\text{K}^+} = b_{\text{Cl}^-} = b_{\text{KCl}}$$

Po dosazení do vztahu pro iontovou sílu dostaneme

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} \cdot 1^2 + \frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} \cdot (-1)^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} + \frac{b_{\text{KCl}}}{b^0} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2b_{\text{KCl}}}{b^0} = \frac{b_{\text{KCl}}}{b^0}$$

Rozšířený Debyeův-Hückelův zákon má tvar

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}$$

Rovnici nyní upravíme:

$$1 + B \sqrt{I} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{\log \gamma_{\pm}} \quad / -1$$

$$B \sqrt{I} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{\log \gamma_{\pm}} - 1 \quad / : \sqrt{I}$$

$$B = - \frac{|z_+ z_-| A}{\log \gamma_{\pm}} - \frac{1}{\sqrt{I}} = - \left(\frac{|z_+ z_-| A}{\log \gamma_{\pm}} + \frac{1}{\sqrt{I}} \right)$$

(i) $I = 0,005$

$$B = - \left(\frac{|1 \cdot (-1)| \cdot 0,509}{\log 0,927} + \frac{1}{\sqrt{0,005}} \right) = 1,32$$

(ii) $I = 0,010$

$$B = - \left(\frac{|1 \cdot (-1)| \cdot 0,509}{\log 0,902} + \frac{1}{\sqrt{0,010}} \right) = 1,36$$

(iii) $I = 0,050$

$$B = - \left(\frac{|1 \cdot (-1)| \cdot 0,509}{\log 0,816} + \frac{1}{\sqrt{0,050}} \right) = 1,29$$

Průměrná hodnota konstanty B je **1,3**.