

# 1. Aktivita, aktivitní koeficient, iontová síla

## Opakování

Z kapitoly o termodynamice mísení víme, že pro chemický potenciál ideálního **plynu** J platí vztah

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln \frac{p_J}{p^0}$$

Kde  $\mu_J^0$  a  $p_J$  je standardní chemický potenciál a tlak plynu J,  $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  molární plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota a  $p^0 = 100 \text{ kPa}$  standardní tlak.

V ideálním roztoku platí **Raoltův zákon**

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

kde  $x_J$  a  $p_J$  jsou molární zlomek a tlak par látky J v ideálním roztoku a  $p_J^*$  tlak par čisté látky J. Spojením Raoltova zákona a vztahu pro chemický potenciál plynu dostaneme vztah pro chemický potenciál **rozpuštědla** J v ideálním roztoku:

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln x_J$$

V ideálním roztoku dále platí **Henryho zákon**

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

kde  $K_J$  je Henryho konstanta látky J (v jednotkách tlaku). Spojením Henryho zákona a vztahu pro chemický potenciál plynu dostaneme vztah pro chemický potenciál **rozpuštěné látky** J v ideálním roztoku:

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln \frac{K_J x_J}{p_J^*} = \mu_J^* + RT \ln \frac{K_J}{p_J^*} + RT \ln x_J = \mu_J^0 + RT \ln x_J$$

kde

$$\mu_J^0 = \mu_J^* + RT \ln \frac{K_J}{p_J^*}$$

je standardní chemický potenciál rozpuštěné látky J.

## Aktivita, fugacita, aktivitní a fugacitní koeficient

Nyní se podívejme na **reálné systémy**. Pro chemický potenciál reálného **plynu** J platí vztah

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln \frac{f_J}{p^0}$$

kde  $f_J$  je **fugacita** reálného plynu J. Tento vztah je současně **definicí fugacity**. Po porovnání vztahů pro chemické potenciály ideálního a reálného plynu je zřejmé, že fugacita reálného plynu ve vztahu pro chemický potenciál nahradila tlak ideálního plynu. Mezi těmito dvěma veličinami existuje vztah

$$f_J = \varphi_J p_J$$

kde  $\varphi_J$  je **fugacitní koeficient** látky J. Tento vztah je současně **definicí fugacitního koeficientu**. Pro podíl fugacity reálného plynu J a standardního tlaku platí vztah

$$a_J = \frac{f_J}{p^0} = \frac{\varphi_J p_J}{p^0}$$

kde  $a_J$  je **aktivita plynu J**.

Pro chemický potenciál **rozpouštědla J** v reálném roztoku platí vztah

$$\mu_J = \mu_J^* + RT \ln a_J$$

kde

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

je **aktivita rozpouštědla J**. Vztah pro chemický potenciál rozpouštědla v reálném roztoku je současně **definicí aktivity rozpouštědla** v reálném roztoku.

Pro chemický potenciál **rozpuštěné látky J** v reálném roztoku platí vztah

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$$

kde

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

je **aktivita rozpuštěné látky J**. Vztah pro chemický potenciál rozpuštěné látky v reálném roztoku je současně **definicí aktivity rozpuštěné látky** v reálném roztoku.

Po porovnání uvedených vztahů pro reálný roztok se vztahy platnými pro ideální roztok je zřejmé, že aktivita ve vztazích pro chemický potenciál rozpouštědla a rozpuštěné látky v ideálním roztoku a také v Raoltově a Henryho zákoně pro ideální roztok nahradila molární zlomek. Mezi molárním zlomkem a aktivitou látky J existuje podobný vztah jako mezi tlakem ideálního plynu a fugacity plynu reálného:

$$a_J = \gamma_J x_J$$

kde  $\gamma_J$  je **aktivitní koeficient** látky J. Tento vztah je současně **definicí aktivitního koeficientu**.

S trochou nadsázky se dá tvrdit, že aktivitní a fugacitní koeficienty jsou „*konstantami úměrnosti mezi ideálními a reálnými systémy*“. V ideálním případě je aktivitní a fugacitní koeficient roven jedné. Z fugacity se pak stává tlak ideálního plynu, z aktivity se stává molární zlomek a platí vztahy platné pro ideální plyn a ideální roztoky. V reálných případech je aktivitní a fugacitní koeficient číslo, které se jedné pouze blíží. V takových případech platí vztahy platné pro plyny a roztoky reálné.

Podobný vztah jako mezi aktivitou a molárním zlomkem existuje i mezi aktivitou a molalitou nebo mezi aktivitou a molární koncentrací. Rozdíl spočívá pouze v tom, že molalitu, respektive molární koncentraci, musíme vydělit jednotkovou molalitou, respektive jednotkovou molární koncentrací, aby aktivita zůstala bezrozměrnou veličinou. Platí tedy

$$a_J = \gamma_J \frac{b_J}{b^0} = \gamma_J \frac{c_J}{c^0}$$

kde  $b_J$  a  $c_J$  jsou molalita a molární koncentrace látky J a  $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  a  $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  jsou jednotková molalita a jednotková molární koncentrace. Jelikož je aktivitní koeficient číslo blíží se jedné, má molární koncentrace i v reálných systémech číselnou hodnotu (ne však jednotku) podobnou aktivitě, a proto se molární koncentrace často a ne zcela fyzikálně správně dosazuje místo aktivity do vztahů pro reakční kvocient/rovnovážnou konstantu

$$Q_r/K = \frac{\prod_{\text{produkty}} a^{\nu}}{\prod_{\text{reaktanty}} a^{\nu}}$$

a tudíž i do všech vztahů, ve kterých se reakční kvocient nebo rovnovážná konstanta vyskytuje.

### **Střední aktivitní koeficient, Debyeův-Hückelův limitní a rozšířený zákon, iontová síla**

Z kapitoly o termodynamice mísení víme, že pro celkovou Gibbsovu energii dvousložkové směsi platí

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

kde  $n_J$  a  $\mu_J$  je látkové množství a chemický potenciál složky směsi J.

Iontové sloučeniny v polárních rozpouštědlech disociují na ionty. Vzniklý roztok je pak jakousi dvousložkovou směsí kationtu a aniontu dané sloučeniny. Pro celkovou Gibbsovu energii rozpuštěné iontové sloučeniny s obecným vzorcem  $M_a X_b$  pak platí

$$G = n_+ \mu_+ + n_- \mu_- = a n \mu_+ + b n \mu_-$$

Vydělíme-li celkovou Gibbsovu energii látkovým množstvím iontové sloučeniny, dostaneme vztah pro její celkovou molární Gibbsovu energii:

$$G_m = a \mu_+ + b \mu_-$$

kde  $n_+$  a  $\mu_+$  jsou látkové množství a chemický potenciál kationtu a  $n_-$  a  $\mu_-$  jsou látkové množství a chemický potenciál aniontu. Pro chemický potenciál kationtu/aniontu platí

$$\mu_{+/-} = \mu_{+/-}^{ideal} + RT \ln \gamma_{+/-}$$

kde

$$\mu_{+/-}^{ideal} = \mu_{+/-}^* + RT \ln x_{+/-}$$

je chemický potenciál kationtu/aniontu v ideálním roztoku,  $\mu_{+/-}^*$  je chemický potenciál „čistého kationtu/aniontu“,  $x_{+/-}$  je molární zlomek kationtu/aniontu a  $\gamma_{+/-}$  je aktivitní koeficient kationtu/aniontu. Po dosazení za chemické potenciály kationtu a aniontu do vztahu pro celkovou molární Gibbsovu energii rozpuštěné iontové sloučeniny dostaneme

$$\begin{aligned} G_m &= a \mu_+^{ideal} + a RT \ln \gamma_+ + b \mu_-^{ideal} + b RT \ln \gamma_- = a \mu_+^{ideal} + b \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+^a + RT \ln \gamma_-^b = \\ &= a \mu_+^{ideal} + b \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_+^a \gamma_-^b \end{aligned}$$

Člen  $RT \ln \gamma_+^a \gamma_-^b$  představuje odchylku od ideálního chování roztoku. Kvůli podmínce elektroneutality je v roztoku vždy přítomen kation i anion, nelze je oddělit. Příspěvek kationtu nebo aniontu k součinu  $\gamma_+^a \gamma_-^b$  proto nelze experimentálně změřit, vždy měříme pouze geometrický průměr aktivitního koeficientu pro kation a anion:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{\frac{1}{c}}$$

kde  $c = a + b$ . Tento geometrický průměr se nazývá **střední aktivitní koeficient**. Pro kation i anion pak platí

$$\mu_{+/-} = \mu_{+/-}^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Střední aktivitní koeficient lze spočítat pomocí **limitního Debyeova-Hückelova zákona**:

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

kde  $z_{+/-}$  je náboj kationtu/aniontu, hodnota konstanty  $A$  je při teplotě 25 °C a pro vodné roztoky rovna 0,509 a  $I$  je veličina zvaná **iontová síla**. 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  $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  je jednotková molalita. Iontovou sílu můžeme spočítat i pro roztok více než jedné látky. Molalita může být ve vztahu pro iontovou sílu nahrazena molární koncentrací. Potom i jednotková molalita musí být nahrazena jednotkovou molární koncentrací. Pokud by ve vztahu pro iontovou sílu jednotková molalita nebo jednotková molární koncentrace chyběla, výsledná iontová síla by nebyla bezrozměrná, ale vyšla by v jednotkách molality, respektive molární koncentrace. *Limitní Debyeův-Hückelův zákon* platí pro zředěné roztoky. V případě roztoků koncentrovaných platí **rozšířený Debyeův-Hückelův zákon**:

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