

Aktiviteter

Hvis vi definerer ligevægtskonstanten K_{ud} for ΔS^\ominus og

anvender den i beregninger for f. eks. $A \rightarrow B + C$ på

Formen $K = \frac{b(B) b(C)}{b(A)}$ så er dette ikke helt

korrekt. Vi antog, at fortynding udelukkende gav et bidrag

til S . I praksis er der afvigelser fra denne

idealtilstand og man skriver derfor

$$K = \frac{a(B) a(C)}{a(A)}$$

hvor $a(B)$ er aktiviteten af B. Vi kan alment skrive

$$a(i) = \gamma(i) b(i)$$

hvor γ er aktivitetskoefficienten for (i). Vi vil vente at $\gamma \approx 1$ for stærkt fortyndede opløsninger

Afvigelsen fra idealitet er især stor for ioner, da de påvirker hinanden over betydelige afstande.

Debye-Hückel's grænselov

D & H udledte, at γ for en ion med ladningen z kan beregnes af

$$\log \gamma = -A z^2 \sqrt{I}$$

DH-1

hvor A har værdien 0,509 for vandige opløsninger ved 25°C . I er ionstyrken, der beregnes af formelen

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{b_i}{b_i^\ominus}$$

hvor b_i^\ominus normalt er $1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

Eksempel: Ionstyrken for $0,002 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ AlCl_3 beregnes som

$$I = \frac{1}{2} \{ (+3)^2 \cdot 0,002 + (-1)^2 \cdot 3 \cdot 0,002 \} = 6 \cdot 0,002$$

og for Cl^- får vi da

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,509 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{6 \cdot 0,002} = -0,0558$$

$$\text{og dermed } \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,88$$

Afrigelsen fra idealitet ($\gamma = 1$) er derfor ca 12%.

Tilsvarende for Al^{3+} :

$$\log \gamma_{Al^{3+}} = -0,509 \cdot (+3)^2 \cdot \sqrt{6 \cdot 0,002} = -0,502$$
$$\gamma_{Al^{3+}} = 0,31$$

Aktiviteten af Al^{3+} er således væsentligt lavere end molaliteten, den er kun til ca $1/3$ af $b(Al^{3+})$. Der gælder alment, at afrigelsen bliver større med stigende ladning $|z|$ på ionen.

I. For en opløsning af en 1:1 elektrolyt som KCl kan vi beregne såvel γ_{K^+} som γ_{Cl^-} vha formel DH-1. Indtil videre kan man ikke eksperimentelt skelne de to aktivitetskoefficienter, det man kan måle er deres produkt $\gamma_+ \gamma_-$. Man kan indføre en middelværdi γ_{\pm} ved $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ også beregne den enkelte ions aktivitet som $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot b_{\pm}$ (f. eks).

Tilsvarende kan middelværdi γ_{\pm} defineres for andre elektrolytter $A_m B_n$, men vi vil ikke forfølge dette her.

II. I DH's grænselov er $\log \gamma_i$ proportional med \sqrt{I} .

I praksis er der afrigelser også fra denne formel, og man får lidt bedre værdier med den udvidede DH formel

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{DH-2}$$

I både DH-1 og DH-2 afhænger γ_i kun af opløsningens ionstyrke, ikke af, hvilke ioner opløsningen indeholder. Dette holder heller ikke når I kommer op over ca 0,1 og alment kan man ikke beregne γ_i uden detaljeret kendskab til opløsningens (andre) ioner.

Vi vil indtil videre se bort fra begge komplikationer I & II, og beregne aktivitetskoefficienter med formel DH-1.

Eks: For opløseligheden af $\text{BaSO}_4(s)$ har vi



$$\text{med } K = \frac{a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-})}{a(\text{BaSO}_4(s))} \\ = \frac{\{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} b(\text{Ba}^{2+})\} \{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} b(\text{SO}_4^{2-})\}}{1} / p^{\ominus 2}$$

Tidligere har vi beregnet opløseligheden $S = \sqrt{K} \equiv \sqrt{K_{sp}}$
men mere korrekt for vi

$$S^2 = b(\text{Ba}^{2+}) b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot p^{\ominus 2}$$

Da begge γ 'er ofte er mindre end 1, vil S være større end beregnet ud fra $S = \sqrt{K_{sp}}$.

Indeholder opløsning $0,010 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ KCl ville dette ikke påvirke S , når γ 'er ikke medtages: opløseligheds-ligevægten indeholder hverken K^+ eller Cl^- . Inidlertid påvirker KCl ionstyrken, der igen påvirker γ 'erne, så S bliver væsentlig større end i rent vand.

Aktivitetskoefficienter er ikke begrænset til ioner. For gasser

$$\text{har vi } a_i = \gamma_i P_i \quad \text{der inidlertid ofte skrives} \\ f_i = \phi_i \cdot P_i$$

hvor f er fugaciteten af gassen og ϕ_i er fugacitetskoefficienten. Ved høje tryk er det ikke nødvendigvis nok at tilnærme f med partialtrykket, men vi vil ikke forfølge dette yderligere.

Endelig har vi tidligere for væske-gas ligevægte

$$A(l) \rightarrow A(g) \\ \text{skrevet } K = \frac{P(A(g))}{X(A(l))}$$

Mere korrekt har man

$$K \approx \frac{P(A(g))}{\gamma \cdot X(A(l))}$$

hvor aktivitetkoefficienten γ er et mål for afvigelsen fra idealitet. (4)

Eks: Er $A(l)$ opløsningsmiddel (ofte H_2O) er den ideale situation givet ved Raoult's lov

$$P_{H_2O(g)} = K \cdot X_{H_2O(l)}$$
 hvor K er rent vands damptryk ved den pågældende temperatur.

Når $X_{H_2O(l)}$ bliver væsentligt mindre end 1 holder ligningen ikke, og afvigelsen indeløbes da i γ .

Er $A(l)$ en opløst væske med $x \ll 1$ gælder

Henry's lov $P_A = K_H \cdot X_A$. Hvis opløsningen var ideal ville $K_H = P_A^*$, rent A 's damptryk. Reelt gas

$$P_A = \frac{P_A^*}{\gamma} \cdot X_A = K_H \cdot X_A$$