

Активность в растворах сильных электролитов.

Молекулы сильных электролитов в растворах диссоциируют на ионы. Если мы считаем, что происходит полная диссоциация, то концентрацию недиссоциированных молекул и константу равновесия диссоциации определить невозможно. Это затрудняет определение понятия химического потенциала и стандартного химического потенциала для сильного электролита в растворе. Химический потенциал, μ , растворенного сильного электролита в растворе вводится с помощью специального определения. Пусть молекулы сильного электролита $(A^{Z+})_p (B^{Z-})_q$ диссоциируют по схеме



При этом сохраняется электронейтральность, т.е.

$$p(Z+) + q(Z-) = 0 \quad (2)$$

Если в реакции диссоциации установилось химическое равновесие, то

$$\mu(A_p^{Z+} B_q^{Z-}) = p\mu(A^{Z+}) + q\mu(B^{Z-}) \quad (3)$$

Будем считать, что соотношение (3) сохраняется и в том случае, когда диссоциация электролита происходит нацело, и определить концентрацию недиссоциированного компонента нельзя. Считаем что соотношение (3) справедливо и для стандартных потенциалов

$$\mu^\otimes(A_p^{Z+} B_q^{Z-}) = p\mu^\otimes(A^{Z+}) + q\mu^\otimes(B^{Z-}) \quad (4)$$

Для электролита и для ионов в качестве стандартного выбирается химический потенциал «в бесконечно-разбавленном растворе», т.е. , например,

$$\mu^\otimes(A^{Z+}) = \lim_{x_{A^{Z+}} \rightarrow 0} (\mu(A^{Z+}) - RT \ln x_{A^{Z+}}) \quad (5)$$

Объединив (3) и (4) можно записать

$$\ln a\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right) = p \ln a\left(A^{Z+}\right) + q \ln a\left(B^{Z-}\right) = \ln \left\{a\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{a\left(B^{Z-}\right)\right\}^q \quad (6)$$

Отсюда получаем выражение для активности сильного электролита

$$a\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right) = \left\{a\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{a\left(B^{Z-}\right)\right\}^q \quad (7)$$

Средне-ионной активностью сильного электролита называется величина

$$a_{\pm}\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right) = \left[a\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right)\right]^{1/(p+q)} = \left[\left\{a\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{a\left(B^{Z-}\right)\right\}^q\right]^{1/(p+q)} \quad (8)$$

Активности ионов можно связать с их мольными долями обычными соотношениями

$$a\left(A^{Z+}\right) = \gamma\left(A^{Z+}\right) x\left(A^{Z+}\right); \quad a\left(B^{Z-}\right) = \gamma\left(B^{Z-}\right) x\left(B^{Z-}\right) \quad (9)$$

где $\gamma\left(A^{Z+}\right)$, $\gamma\left(B^{Z-}\right)$ – коэффициенты активности, $x\left(A^{Z+}\right)$, $x\left(B^{Z-}\right)$ – мольные доли.

Для активности сильного электролита получаем

$$\begin{aligned} a\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right) &= \left\{\gamma\left(A^{Z+}\right) x\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{\gamma\left(B^{Z-}\right) x\left(B^{Z-}\right)\right\}^q = \\ &= \left\{\gamma\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{\gamma\left(B^{Z-}\right)\right\}^q \left\{x\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \left\{x\left(B^{Z-}\right)\right\}^q = \\ &\left[\gamma_{\pm}\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right)\right]^{(p+q)} \times \left\{x\left(A^{Z+}\right)\right\}^p \times \left\{x\left(B^{Z-}\right)\right\}^q \end{aligned} \quad (10)$$

Величина $\gamma_{\pm}\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right)$ называется средне-ионным коэффициентом активностью электролита.

Если электролит диссоциирует полностью можно записать

$$x\left(A^{Z+}\right) = p \times x\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right); \quad x\left(B^{Z-}\right) = q \times x\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right) \quad (11)$$

где $x\left(A_p^{Z+} B_q^{Z-}\right)$ - начальная концентрация растворенного электролита.

Взвешивается определенное количество сухой соли (электролита) и

определенное количество растворителя. Из этих данных рассчитывается $x(A_p^{Z+} B_q^{Z-})$.

Объединяя (10) и (11), получаем

$$a(A_p^{Z+} B_q^{Z-}) = [\gamma_{\pm}(A_p^{Z+} B_q^{Z-})]^{(p+q)} \times \{x(A^{Z+})\}^p \times \{x(B^{Z-})\}^q =$$

$$[\gamma_{\pm}(A_p^{Z+} B_q^{Z-})]^{(p+q)} \times [x(A_p^{Z+} B_q^{Z-})]^{(p+q)} \times p^p \times q^q \quad (12)$$

Применим эту формулу к хлориду цинка, $ZnCl_2$ где $p=1$, $q=2$

$$a(ZnCl_2) = [\gamma_{\pm} ZnCl]^{3} \times [x(ZnCl_2)]^{3} \times 4 \times 1$$

Для соляной кислоты формула (12) имеет вид:

$$a(HCl) = [\gamma_{\pm}(HCl)]^2 \times [x(ZnCl_2)]^2 \times 1 \times 1$$

$$a(H^+) = [\gamma_{\pm}(HCl)] \times [x(H^+)] = [\gamma_{\pm}(HCl)] \times [x(HCl)]$$