

!! Poniższe przykłady zostaną szczegółowo omówione przez prowadzącego na najbliższych zajęciach. Warto się z nimi zapoznać, ale nie będą odpotywał, gdyż zostały umieszczone zbyt późno. !!

Przykład 1. Równowaga kwasowo-zasadowa w układzie dwuprotonowym H_2A .

Rozważamy słaby kwas, który ma dwa stopnie dysocjacji. Stężenie formalny wynosi c_0 , a stałe dysocjacji K_{a1} i K_{a2} . Ponadto w bilansie jonów uwzględniamy autodysocjację wody. Mamy zatem następujące równowagi chemiczne:



skąd mamy równania

$$\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = K_{a1}, \quad \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = K_{a2}, \quad [H^+][OH^-] = K_w. \quad (4)$$

W układzie występują następujące indywidua chemiczne: H_2A , H^+ , HA^- , A^{2-} , OH^- , zatem potrzebujemy pięciu niezależnych równań aby wyznaczyć stężenia równowagowe. Do powyższych trzech równań (4) dodajemy jeszcze bilans materiałowy (dla grupy A) oraz bilans ładunku (układ jest elektroobojętny):

$$c_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad (5)$$

$$[H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]. \quad (6)$$

Układ równań (4), (5), (6) jest kompletnym opisem stanu równowagi w układzie $H_2A(aq)$ (przy założeniu, że możemy pominąć współczynniki aktywności jonów) z którego możemy obliczyć stężenia

$$[H_2A], [H^+], [HA^-], [OH^-], [A^{2-}]$$

gdy znamy K_{a1} , K_{a2} , K_w , c_0 . Jednak w tym przypadku nie trzeba rozwiązywać całego układu, gdyż przez proste manipulacje algebraiczne można wyeliminować cztery niewiadome i uzyskać pojedyncze równanie na $[H^+]$. Dla wygody oznaczmy $x = [H^+]$, wyliczmy $[OH^-] = K_w / x$ z (4) i wstawmy do (6):

$$x = \frac{K_w}{x} + [HA^-] + 2[A^{2-}]. \quad (7)$$

Wyrażamy teraz z dwóch pierwszych równań (4) zmienne $[HA^-]$ i $[A^{2-}]$ za pomocą $[H_2A]$

$$[HA^-] = K_{a1}[H_2A] / x, \quad [A^{2-}] = K_{a2}[HA^-] / x = K_{a1}K_{a2}[H_2A] / x^2$$

wstawiamy do (7) i (5) co prowadzi do

$$x = \frac{K_w}{x} + \frac{K_{a1}[H_2A]}{x} + 2 \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2A]}{x^2},$$

$$c_0 = [H_2A] + \frac{K_{a1}[H_2A]}{x} + \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2A]}{x^2}.$$

Wyliczamy teraz $[H_2A]$ z drugiego równania, wstawiamy do pierwszego, porządkujemy i otrzymujemy równanie postaci $x = F(x)$, gdzie

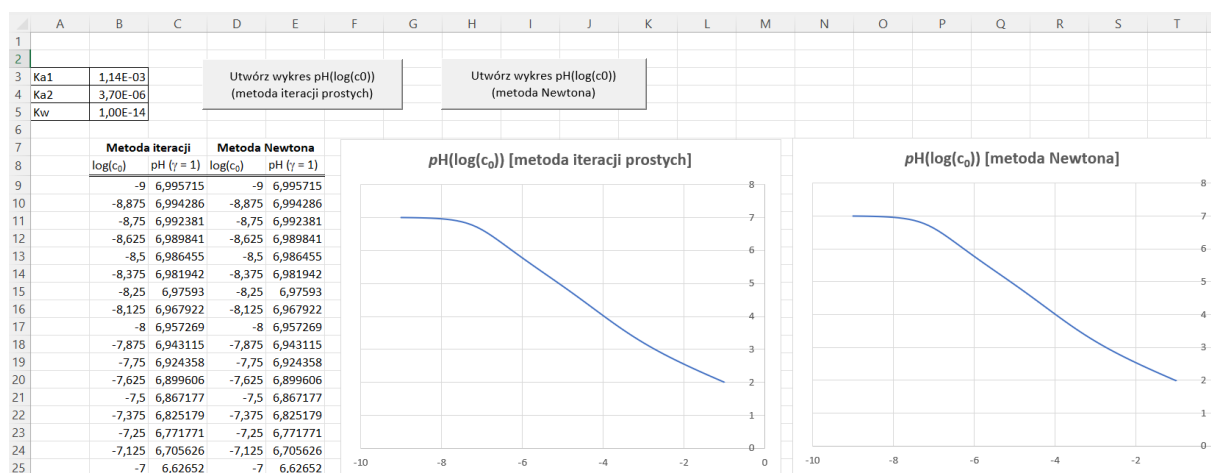
$$x = F(x) = \frac{K_w}{x} + \frac{c_0 K_{a1}(x + 2K_{a2})}{x^2 + K_{a1}x + K_{a1}K_{a2}}. \quad (8)$$

Możemy też przekształcić to równanie do postaci wielomianowej. W tym celu mnożymy przez $x(x^2 + K_{a1}x + K_{a1}K_{a2})$ i porządkujemy

$$x^4 + K_{a1}x^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - c_0K_{a1})x^2 - K_{a1}(K_w + 2c_0K_{a2})x - K_wK_{a1}K_{a2} = 0. \quad (9)$$

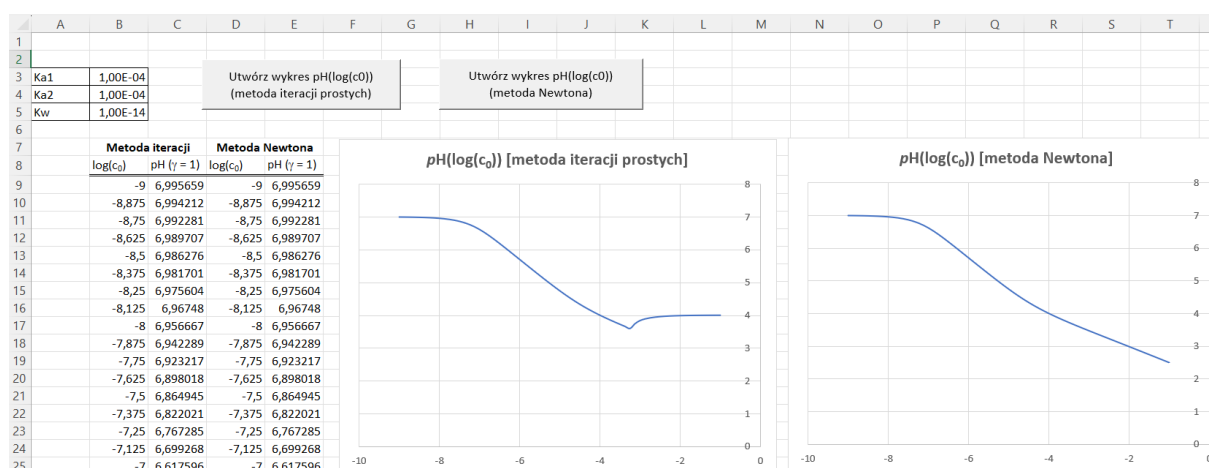
Symulacje numeryczne

Poniżej są pokazane wykresy zależności pH od $\log(c_0)$ dla kwasu *o*-ftalowego otrzymane z rozwiązywania równań (8) (metoda iteracji prostych dla punktu stałego) oraz (9) (metoda Newtona). Zakres stężeń formalnych $10^{-9} \text{ M} \leq c_0 \leq 10^{-1} \text{ M}$.



Rys. 1. Wykresy pH od $\log(c_0)$ dla kwasu orto ftalowego $C_6H_4(COOH)_2$. Dysocjacja tego kwasu jest dwustopniowa ze stałymi kwasowymi $pK_{a1}=2,943$ i $pK_{a2}=5,432$.

W tym przypadku obliczenia oboma metodami są doskonale zgodne. Ale w przypadku innych stałych kwasowości, na przykład $K_{a1}=1,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2}=1,0 \cdot 10^{-4}$, można zaobserwować, że metoda iteracji prostych nie daje poprawnych wyników co widać na wykresach poniżej. W obu przypadkach używano tych samych wartości startowych do iteracji. Nawet zwiększenie liczby iteracji do 10000 dla metody iteracji prostych nie rozwiązuje problemu. Natomiast metoda Newtona daje poprawne wyniki już przy liczbie iteracji 100. Być może inny sposób wyboru wartości początkowej dla iteracji prostych jest w stanie doprowadzić do poprawnego rozwiązania.

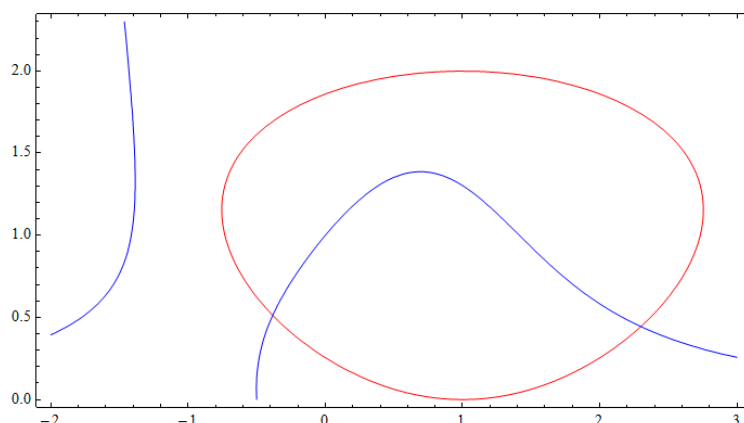


Rys. 2. Wykresy pH od $\log(c_0)$ otrzymane metodą iteracji prostych i metoda Newtona. Stałe kwasowe $K_{a1}=K_{a2}=10^{-4}$. Metoda iteracji prostych nie daje poprawnego wyniku (nawet przy liczbie iteracji 10000). Zwiększanie liczby iteracji nic nie zmienia, bo ten wykres jest tak sam już dla 1000 iteracji. Być może inaczej należy wybierać punkt startowy.

Rozważane przypadki równowag kwasowo-zasadowych prowadziły do układu równań nieliniowych. Jednak można było prostymi przekształceniami sprowadzić problem do pojedynczego równania na stężenie kationów H^+ . W przypadku gdy nie jest taka redukcja możliwa albo jest to zbyt skomplikowane możemy próbować rozwiązywać numerycznie bezpośrednio cały układ równań. Można jednak podejść do tego problemu nieco inaczej i zamiast rozwiązywać układ równań sprowadzić problem do minimalizacji właściwie dobranej funkcji celu. W celu ilustracji rozważmy przykład układ równań z niewiadomymi x, y :

$$\begin{cases} x^2 + y^3 - 2x - 4y + 1 = 0, \\ y^2 + x^3y - 2x - 1 = 0, \end{cases} \quad (10)$$

który ma dwa rozwiązania widoczne na rysunku poniżej.



Rys. 3. Graficzne przedstawienie układu równań (10). Punkty przecięcia czerwonej krzywej (pierwsze równanie) i niebieskiej krzywej (drugie równanie) reprezentują rozwiązania układu.

Jeżeli podniesiemy każde równanie układu (10) do kwadratu i je dodamy, to otrzymamy funkcję celu

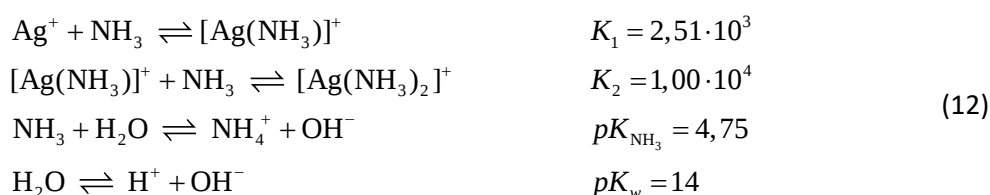
$$f(x, y) = (x^2 + y^3 - 2x - 4y + 1)^2 + (y^2 + x^3y - 2x - 1)^2, \quad (11)$$

która osiąga minimum (równe zero) dokładnie w tych samych punktach, w których układ równań ma rozwiązanie. W tym sensie problem minimalizacji jest równoważny z rozwiązywaniem układu równań. Zaletą takiego podejścia jest m.in. taka, że łatwo możemy wykorzystać wtedy narzędzie **Solver** w Ms Excel. **Solver** pozwala bowiem na szukanie minimum funkcji wielu zmiennych, ale nie ma możliwości rozwiązywania układów równań nieliniowych bezpośrednio.

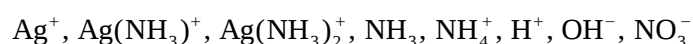
Jak wiemy kationy metali (szczególnie bloków *d* oraz *f*) tworzą tzw. *związki kompleksowe*, których cząsteczki składają się z *jonu centralnego* (kation metalu) oraz otaczających go *ligandów*. Ligandy są to drobiny mające wolne pary elektronowe, zatem mogą być donorami elektronów w wiązaniach. Taki typ wiązania, w którym wspólna para elektronowa pochodzi tylko od jednego atomu nazywamy wiązaniami koordynacyjnymi. Dlatego związki kompleksowe nazywamy także *związkami koordynacyjnymi*. Typowe ligandy anionowe to OH^- , Cl^- , CN^- , aniony kwasów tlenowych, a ligandy obojętne to H_2O , NH_3 , aminy, kwasy organiczne, aminokwasy itp. W chemii koordynacyjnej przyjęto oznaczać jony kompleksowe nawiasami kwadratowymi, na przykład $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. W naszych przykładach będziemy czasami odstępować od tej zasady, aby nie było zamieszania z symbolem $[\text{X}]$ oznaczającym stężenie molowe związku X . Zapis $[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]$ byłby nieco męczący.

Przykład 2. Równowagi z udziałem kompleksów amina-srebra(I) w układzie $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, $\text{NH}_3(\text{aq})$.

Rozpuszczamy azotan srebra i amoniak w wodzie tak, że stężenia formalne wynoszą $c_{\text{AgNO}_3}^0$ i $c_{\text{NH}_3}^0$. W układzie tym ustalają się cztery równowagi



w których bierze udział osiem składników



Zauważmy jednak, że anion azotanowy można pominąć, gdyż jego stężenie jest takie samo jak $c_{\text{AgNO}_3}^0$ (sól AgNO_3 całkowicie dysocjuje), a ponadto jon ten nie bierze udziału żadnej równowadze.^[1] Równowagi (12) dają następujące równania na stężenia składników

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = K_1 \quad (13)$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = K_2 \quad (14)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_{\text{NH}_3} \quad (15)$$

¹ Zauważmy jednak, że gdybyśmy chcieli uwzględnić współczynniki aktywności jonów, to wtedy należy uwzględnić obecność jonów NO_3^- , gdyż wpływają one na siłę jonową roztworu, a zatem na aktywności składników, które należy użyć w wyrażeniach na stałe równowag.

$$[H^+][OH^-] = K_w. \quad (16)$$

Bilans masy dla srebra daje równanie

$$c_{AgNO_3}^0 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+], \quad (17)$$

a bilans dla amoniaku

$$c_{NH_3}^0 = [NH_3] + [NH_4^+] + [Ag(NH_3)^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+]. \quad (18)$$

Jeżeli chodzi o bilans ładunku (elektroobojętność roztworu, to ma on w tym przypadku postać

$$[H^+] + [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [NO_3^-],$$

ale ponieważ $[Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [NO_3^-]$, co jest konsekwencją tego, że wszystkie jony zawierające srebro oraz grupy azotanowe pochodzą z dysocjacji obojętnej soli $AgNO_3$, więc warunek elektroobojętności przyjmuje prostszą postać

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-]. \quad (19)$$

Otrzymaliśmy układ siedmiu równań (13)–(19) z siedmioma niewiadomymi. Aby lepiej zobaczyć jego strukturę uprościmy nieco oznaczenia wprowadzając standardowe symbole dla niewiadomych:

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7
$[Ag^+]$	$[Ag(NH_3)^+]$	$[Ag(NH_3)_2^+]$	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$[H^+]$	$[OH^-]$

(20)

Teraz układ ma postać

$$\begin{aligned} x_2 &= K_1 x_1 x_4, \quad x_3 = K_2 x_2 x_4, \quad x_5 x_7 = K_{NH_3} x_4, \quad x_6 x_7 = K_w, \\ c_{AgNO_3}^0 &= x_1 + x_2 + x_3, \quad c_{NH_3}^0 = x_2 + 2x_3 + x_4 + x_5, \\ x_5 + x_6 &= x_7. \end{aligned} \quad (21)$$

Mamy teraz kilka możliwości: (i) rozwiązywanie pełnego układu (21); (ii) wstępna redukcja liczby niewiadomych i rozwiązywanie układu mniejszego; (iii) rozwiązywanie układu poprzez minimalizację odpowiednio wybranej funkcji celu.

Mimo, że powyższy układ nie jest liniowy, to jednak ma on charakter wielomianowy. Dlatego stosunkowo prosto poddaje się pewnym algebraicznym przekształceniom prowadzącym do zmniejszenia liczby niewiadomych (W rzeczywistości udaje się nawet ten układ sprowadzić do pojedynczego równania na niewiadomą x_4). Dalej zostanie zaprezentowane podejście (iii), gdyż jest ono najłatwiejsze oraz możliwe do zrealizowania w arkuszu kalkulacyjnym. Jest ogólne i daje się zastosować w sytuacji gdy będziemy chcieli do modelu włączyć także współczynniki aktywności (wtedy układ równań już nie będzie miał charakteru wielomianowego układu równań).

Definiujemy zatem funkcję celu w oparciu o trzy ostatnie równania układu (21):

$$(c_{AgNO_3}^0 - x_1 - x_2 - x_3)^2 + (c_{NH_3}^0 - x_2 - 2x_3 - x_4 - x_5)^2 + (x_5 + x_6 - x_7)^2, \quad (22)$$

ale jako zmienne niezależne zostawimy tylko trzy x_1, x_4, x_6 gdyż stosunkowo łatwo można pozostałe cztery wyrazić przy ich pomocy:

$$x_2 = K_1 x_1 x_4, \quad x_3 = K_1 K_2 x_1 x_4, \quad x_5 = (K_{\text{NH}_3} / K_w) x_4 x_6, \quad x_7 = K_w / x_6. \quad (23)$$

Wstawiając te wyrażenie do funkcji celu (22) uzyskujemy formalnie problem minimalizacji następującej funkcji trzech zmiennych:

$$\begin{aligned} f(x_1, x_4, x_6) &= (c_{\text{AgNO}_3}^0 - x_1 - K_1 x_1 x_4 - K_1 K_2 x_1 x_4)^2 + (c_{\text{NH}_3}^0 - K_1 x_1 x_4 - 2x_3 - x_4 - (K_{\text{NH}_3} / K_w) x_4 x_6)^2 \\ &+ ((K_{\text{NH}_3} / K_w) x_4 x_6 + x_6 - K_w / x_6)^2, \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie, przypomnijmy, zgodnie z tabelką (20): $x_1 = [\text{Ag}^+]$, $x_4 = [\text{NH}_3]$, $x_6 = [\text{H}^+]$. Można teraz próbować minimalizować tę funkcję (np. Solver w Ms Excel), ale należy pamiętać jeszcze o jednej sprawie. Zamiast używać stężeń $[X]$ lepiej jest posługiwać się logarytmami: $pX = -\log([X])$. Wtedy uzyskuje się łatwiej zbieżność procesu minimalizacji. Ponadto w realizacji w arkuszu kalkulacyjnym nie ma potrzeby wstawiać zależności (23) do (22). Wystarczy te zależności trzymać w osobnych komórkach i odwoływać się w funkcji celu do tych komórek. Taka organizacja danych w arkuszu jest nieco bardziej przejrzysta.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		Cząsteczka	pX	$X = 10^{-pX}$	b_i		$\min=(b_1)^2+(b_2)^2+(b_3)^2$	
3		Ag^+	3	0,001	-2,528005		56,02691	
4		NH_3	2	0,01	-6,817171		= C12-D3-D6-D7	
5		H^+	7	0,0000001	1,7782794			
6		$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$		0,0251189			= 10^C14*D3*D4	
7		$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$		2,5118864			= 10^(C14+C15)*D3*D4^2	
8		OH^-		0,0000001				
9		NH_4^+		1,7782794				
10								
11		Dane						
12		$c_0(\text{AgNO}_3)$	0,01					
13		$c_0(\text{NH}_3)$	0,02					
14		$\log(K_1)$	3,4					
15		$\log(K_2)$	4					
16		$pK(\text{NH}_3)$	4,75					
17		pK_w	14					

Rys. 4. Przykładowa organizacja danych i formuł w arkuszu kalkulacyjnym pozwalająca wyznaczyć stężenie równowagowe w **Przykładzie 2** przy użyciu Solver'a metodą minimalizacji. Rysunek prezentuje kilka przykładowych formuł (pozostałe należy samemu uzupełnić). Formuły w kolumnie „ b_i ” odpowiadają równaniom (17), (18) oraz (19). Pozwalają one na łatwo zdefiniowanie funkcji celu w komórce G3 (dopowiada ona wyrażeniu (22)). Komórki zmieniane to C3:C5.

Przykład 3. Dysocjacja kwasu HA z uwzględnieniem aktywności jonów.

Rozważmy ponownie dysocjację kwasu jednoprotownego w roztworze wodnym



Dotychczas, formułując wyrażenia na stałe równowagi używaliśmy stężeń molowych, oznaczanych zazwyczaj kwadratowymi nawiasami, na przykład $[\text{H}^+]$ (por. (4)). Z kursu termodynamiki chemicznej

wiemy jednak, że takie równości są przybliżone, gdyż w prawdziwych równaniach powinny wystąpić aktywności składników (a_x), a nie same stężenia ($[X]$). Tak więc termodynamiczny stan równowagi w układzie (25) jest ściśle opisany równaniami

$$\frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a, \quad a_{H^+} a_{OH^-} = K_w, \quad (26)$$

gdzie a_{H^+} , a_{A^-} , a_{HA} są aktywnościami jonów H^+ , A^- oraz cząsteczek HA , odpowiednio. Aktywności wyrażamy zazwyczaj przy pomocy tzw. *współczynników aktywności* γ_i oraz stężeń c_i : $a_i = \gamma_i c_i$. Tak więc problem poprawnego opisu równowagi ostatecznie sprowadza się do znajomości współczynników aktywności. W dotychczasowych rozważaniach widać, że przyjmowaliśmy współczynniki aktywności równe 1, co oczywiście oznacza $a_i = c_i$. Nie zawsze jednak takie przybliżenie jest dobre. W szczególności roztwory elektrolitów (naładowane drobiny) wykazują duże odstępstwa od idealności i przy dokładniejszych analizach należy uwzględnić, że dla jonów $\gamma_i \neq 1$. W elektrochemii opracowano wiele modeli pozwalających oszacować współczynniki aktywności jonów. Historycznie pierwszym takim modelem było równanie Debye'a–Hückela, które pozwala oszacować współczynniki aktywności jonów w zależności od stężeń molowych c_j poprzez tzw. *siłę jonową* roztworu:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (27)$$

gdzie z_i to liczba ładunkowa jonu, a siła jonowa roztworu $I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 c_j$ (sumowanie odbywa się po wszystkich jonach występujących w roztworze). Stała A dla roztworów wodnych w temperaturze 25 °C wynosi 0,509. Należy pamiętać, że równanie (27) jest raczej dla bardzo rozcieńczonych roztworów ($\leq 0,1$ M). Dla bardziej stężonych możemy stosować różne modyfikacje tego równania, na przykład wzór Davisa

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right). \quad (28)$$

Przejdźmy teraz do opisu równowagi w układzie (25) z wykorzystaniem aktywności. W układzie tym występują trzy jony (H^+ , A^- , OH^-) o liczbach ładunkowych $z_1 = +1$, $z_2 = -1$, $z_3 = -1$. Tak więc ze wzoru Davisa współczynniki aktywności tych jonów będą takie same (siła jonowa jest wspólna dla całego roztworu, a zależność od jonu jest tylko poprzez kwadrat liczby ładunkowej). Zatem

$$\log \gamma_{H^+} = \log \gamma_{A^-} = \log \gamma_{OH^-} = -0,509 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right), \quad (29)$$

$$I = \frac{1}{2} \left((+1)^2 \cdot [H^+] + (-1)^2 \cdot [A^-] + (-1)^2 \cdot [OH^-] \right) = \frac{1}{2} ([H^+] + [A^-] + [OH^-]).$$

Dla wygody wspólny współczynnik aktywności oznaczmy po prostu symbolem γ . Mamy więc

$$\gamma = \gamma_{H^+} = \gamma_{A^-} = \gamma_{OH^-}, \quad \text{gdzie } \log \gamma = -0,509 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right), \quad (30)$$

$$I = \frac{1}{2} ([H^+] + [A^-] + [OH^-]).$$

Równania (26) mają zatem postać

$$\frac{\gamma_{H^+} c_{H^+} \gamma_{A^-} c_{A^-}}{c_{HA}} = K_a, \quad \gamma_{H^+} c_{H^+} \gamma_{OH^-} c_{OH^-} = K_w, \quad \gamma_{H^+} = \gamma_{A^-} = \gamma_{OH^-} = \gamma,$$

skąd (stężenia molowe znów oznaczamy przez $[X]$):

$$\gamma^2 \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a, \quad \gamma^2 [H^+][OH^-] = K_w. \quad (31)$$

Równania te uzupełniamy bilansem kwasu i warunkiem elektroobojętności otrzymując do rozwiązania następujący układ

$$\begin{aligned} \gamma^2 \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} &= K_a, & \gamma^2 [H^+][OH^-] &= K_w, \\ c_0 &= [HA] + [A^-], & [H^+] &= [OH^-] + [A^-], \end{aligned} \quad (32)$$

gdzie $\log \gamma = f(I)$, $I = \frac{1}{2}([H^+] + [OH^-] + [A^-])$, a funkcja f zależy od modelu, który przyjmujemy do obliczania współczynników dyfuzji, na przykład dla (27) i (28) mamy

$$f(I) = -A\sqrt{I} \quad \text{i} \quad f(I) = -A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3\sqrt{I} \right).$$

Należy pamiętać, że w układzie (32) współczynnik γ nie jest stałą tylko funkcją zależną (w ogólności) od stężeń wszystkich składników w układzie, tj. $\gamma = \gamma([H^+], [OH^-], [A^-])$. Dlatego układ ten jest bardziej skomplikowany niż analogiczny układ, w którym współczynniki aktywności są równe 1. Jednak w tym konkretnym przypadku okazuje się, że wyrażenie na siłę jonową upraszcza się ze względu na warunek elektroobojętności (ostatnie równanie w (32)):

$$I = \frac{1}{2}([H^+] + [OH^-] + [A^-]) = \frac{1}{2}([H^+] + [H^+]) = [H^+], \quad (33)$$

zatem $\gamma = \gamma([H^+])$. Układ rozwiązujemy teraz tak samo jak dla przypadku idealnego ($\gamma = 1$), co prowadzi do równania

$$x = \gamma^{-2} \frac{K_w}{x} + \frac{K_a c_0}{\gamma^2 x + K_a}, \quad (34)$$

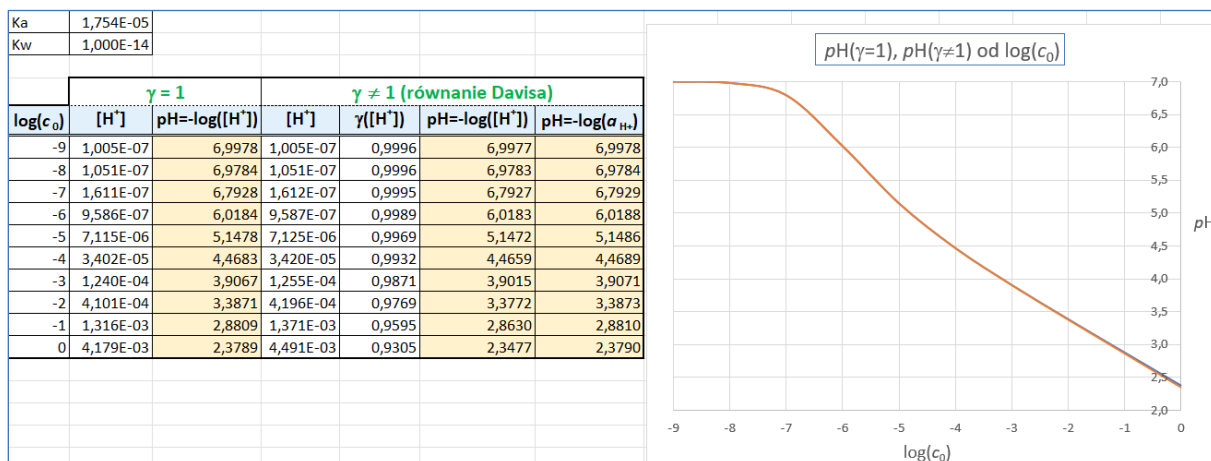
gdzie $x = [H^+]$, $\log \gamma = f(x)$, gdyż $I = x$ w tym układzie. Na przykład dla modelu Debye'a–Hücklea mamy $\log \gamma = -0,509\sqrt{x} \Rightarrow \gamma = 10^{-0,509\sqrt{x}}$, zatem równanie można zapisać też tak

$$x = 10^{1,008\sqrt{x}} \frac{K_w}{x} + \frac{K_a c_0}{10^{1,008\sqrt{x}} x + K_a}. \quad (35)$$

Jeżeli do współczynników aktywności użyjemy równania Davisa to otrzymujemy

$$x = \gamma^{-2} \frac{K_w}{x} + \frac{K_a c_0}{\gamma^2 x + K_a}, \quad \text{gdzie} \quad \gamma = 10^{-0,509 \left(\frac{\sqrt{x}}{1 + \sqrt{x}} - 0,3\sqrt{x} \right)}. \quad (36)$$

Poniżej są zaprezentowane wyniki obliczeń pH z uwzględnieniem współczynników aktywności (wg Davisa) oraz bez nich dla stężeń z zakresu $10^{-9} \text{ M} \leq c_0 \leq 1 \text{ M}$. Jak widać różnice są bardzo małe i tylko w obszarze wysokich stężeń ($\sim 1 \text{ M}$). Przyczyną bezpośrednią są wartości współczynników aktywności (kolumna $\gamma([H^+])$), które niewiele odbiegają od 1.



Przykład 4. Dysocjacja kwasu słabego kwasu dwuprotonowego H_2A .

Rozważmy ponownie dysocjację kwasu jednoprotowego w roztworze wodnym



ale z uwzględnieniem współczynników aktywności. Zarówno w równaniu Debye'a–Hückela jak i Davisa zależność współczynników aktywności ma postać $\log \gamma_i = z_i^2 f(I)$, zatem

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{OH^-} = \gamma_{HA^-} = \gamma, \quad \gamma_{A^{2-}} = \gamma^4, \quad \log \gamma = f(I), \quad (38)$$

gdzie siła jonowa $I = \frac{1}{2}([H^+] + [OH^-] + [HA^-] + 4[A^{2-}])$. Układ równań dla tego przypadku przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \gamma^2 \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} &= K_{a1}, \quad \gamma^4 \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = K_{a2}, \quad \gamma^2 [H^+][OH^-] = K_w, \\ c_0 &= [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}], \\ \log \gamma &= f(I), \quad I = \frac{1}{2}([H^+] + [OH^-] + [HA^-] + 4[A^{2-}]). \end{aligned} \quad (39)$$

Po wyeliminowaniu zmiennych $[H_2A]$, $[OH^-]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$ można uzyskać układ dwóch równań na $x = [H^+]$ i γ :

$$\begin{cases} x = \gamma^{-2} \frac{K_w}{x} + \frac{c_0 K_{a1} (\gamma^5 x + 2K_{a2})}{\gamma^7 x^2 + \gamma^5 K_{a1} x + K_{a1} K_{a2}}, \\ \log \gamma = f\left(x + \frac{c_0 K_{a1} K_{a2}}{\gamma^7 x^2 + \gamma^5 K_{a1} x + K_{a1} K_{a2}}\right). \end{cases} \quad (40)$$

Niestety tego układu nie da się już dalej zredukować do pojedynczego równania na x lub na γ , dlatego należy rozwiązywać ten układ jako całość. Oczywiście istnieje wersja metody Newtona dla układów, ale w arkuszu kalkulacyjnym Ms Excel nie ma możliwości rozwiązywanie nieliniowych układów równań bezpośrednio. Można jednak to ograniczenie ominąć i stosować podejście oparte na minimalizacji odpowiedniej funkcji celu (tak jak w przykładzie równowagi kompleksowania $(\text{NH}_3, \text{AgNO}_3)_{aq}$). Nie będziemy jednak minimalizować w oparciu o układ (40), ale w oparciu o równanie bilansu, równanie elektroobojętności (drugi wiersz w (39)) i wyrażenie na siłę jonową:

$$\left(c_0 - [\text{H}_2\text{A}] - [\text{HA}^-] - [\text{A}^{2-}] \right)^2 + \left([\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{HA}^-] - 2[\text{A}^{2-}] \right)^2 + \left(I - \frac{1}{2}([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 4[\text{A}^{2-}]) \right)^2 \rightarrow \min, \quad (41)$$

przy czym zmiennymi niezależnymi będą tylko $[\text{H}^+]$, $[\text{HA}^-]$ oraz I . Należy zatem w oparciu o równania (39) wyrazić $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ przy pomocy tych trzech zmiennych. Ponadto, minimalizowanie wyrażenia (41) w arkuszu kalkulacyjnym daje dobre rezultaty, gdy zmiennymi niezależnymi nie są bezpośrednio stężenia tylko logarytmy tych stężeń, posłużymy się wartościami $pX = -\log[X]$. W tym celu logarytmujemy równanie z pierwszego wiersza (39):

$$\log \gamma^2 + \log[\text{H}^+] + \log[\text{HA}^-] - \log[\text{H}_2\text{A}] = \log K_{a1},$$

$$\log \gamma^4 + \log[\text{H}^+] + \log[\text{A}^{2-}] - \log[\text{HA}^-] = \log K_{a2},$$

$$\log \gamma^2 + \log[\text{H}^+] + \log[\text{OH}^-] = \log K_w,$$

skąd

$$\begin{aligned} pH_2A &= -2f(I) + pH + pHA - pK_{a1}, \\ pA &= 4f(I) - pH + pHA + pK_{a2}, \\ pOH &= 2f(I) - pH + pK_w, \end{aligned} \quad (42)$$

gdzie wykorzystaliśmy $\log \gamma = f(I)$. Funkcja $f(I)$ zależy od przyjętego modelu obliczania współczynników aktywności. Poniżej (Rys. 5) jest pokazany arkusz kalkulacyjny, który posłużył do obliczenia pH dla kwasu o dwóch stopniach dysocjacji ($pK_{a1} = 2,5$, $pK_{a2} = 3,41$). Stężenie formalne $c_0 = 0,05 \text{ M}$, a współczynniki aktywności obliczono z równania Davisa. W kolumnie G aktywności są obliczone ze wzoru $a_i = \gamma_i \cdot c_i$.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Dane				pX lub I	[X]	a_x		b1	4,9922E-02
2	$c_0(\text{H}_2\text{A})$	0,05		I	0,020				b2	-4,5230E-05
3	pK_{a1}	2,5		H^+	4,000	1,000E-04	8,709E-05		b3	1,9810E-02
4	pK_{a2}	3,41		HA^-	5,000	1,000E-05	8,709E-06			
5	pK_w	14		H_2A	6,620	2,399E-07	2,399E-07			$(b_1)^2 + (b_2)^2 + (b_3)^2$
6	=-2*E9+E3+E4-B3			A^{2-}	4,170	6,762E-05	3,890E-05		Funkcja celu	5,371E-02
7				OH^-	9,880	1,318E-10	1,148E-10			
8										
9				$\log(\gamma)=f(I)$	-0,06001					
10				γ	0,8709					

Rys. 5. Organizacja danych w arkuszu kalkulacyjnym do otrzymania stężeń równowagowych w układzie $\text{H}_2\text{A}(aq)$ z uwzględnieniem współczynników aktywności. Obliczenia wykonano w oparciu o minimalizację funkcji celu (41), w której

niezależnymi zmiennymi są $[H^+]$, $[HA^-]$ oraz I. Komórki które Solver zmienia są na tle błado-czerwonym (E2:E4). Zauważmy, że zmieniane są nie tyle $[H^+]$ i $[HA^-]$, ale ich ujemne logarytmy, $pX = -\log([X])$ (komórki E2 i E3). W kolumnie „J” znajdują się wyrażenia wynikające z bilansu kwasu i ładunku oraz definicji siły jonowej (por. (41)). Formuły w komórkach E5:E7 są w oparciu o wzory (42).

Wartości początkowe do minimalizacji widać w komórkach E3:E5. Po dwukrotnym uruchomieniu Solvera otrzymano rozwiązanie (współczynnik aktywności dla obojętnej drobin $[H_2A]$ przyjęto 1):

	H^+	HA^-	H_2A	A^{2-}	OH^-
pX	1,98	1,93	1,42	3,25	12,01
$[X]$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$9,83 \cdot 10^{-13}$
γ_x	0,8896	0,8896	1 (z założenia)	0,6263	0,8896