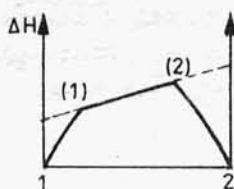


$$\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{miesz}})}{\partial x_2^2} < 0. \quad (1.265)$$

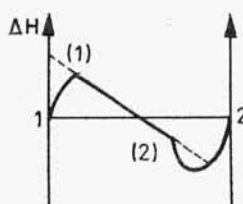
Funkcja Gibbsa procesu mieszania jest wtedy wypukła w górę. W obszarze B-C (rys.1.56) występuje trwały układ dwufazowy, w obszarach A-B i C-D układ jest metastabilny (przesycone roztwory składnika drugiego w pierwszym i pierwszego w drugim).

Analogiczne wnioski można sformułować odnośnie znaku entalpii mieszania. Jeżeli układ, dla którego w pewnym zakresie stężeń występuje luka mieszalności, ma górną krytyczną temperaturę mieszalności, to entalpia mieszania jest dodatnia i odwrotnie, gdy występuje dolny punkt krytyczny, entalpia mieszania jest ujemna.

Przykładowe przebiegi funkcji ΔH_{miesz} podaje rys.1.54 (krzywa 4) oraz rys.1.57 i rys.1.58.



Rys.1.57



Rys.1.58

Punkty (1) i (2) określają wielkość entalpii mieszania nasyconych roztworów 1 w 2 i 2 w 1. Prosta 1-2 charakteryzuje entalpię mieszania w obszarze dwufazowym.

1.15.Przewodnictwo elektrolityczne

Szczególnym rodzajem roztworów ciekłych są roztwory, które przewodzą prąd elektryczny. Są to roztwory substancji zwanych elektrolitami.

Elektrolit może być zbudowany z jonów i wtedy przewodzi prąd w stanie stałym i po stopieniu lub z cząsteczek, które w procesie rozpuszczania dysocjują na jony.

Przenoszenie ładunku w roztworach elektrolitów odbywa się za pośrednictwem jonów dodatnich (kationów) i jonów ujemnych (anionów), wędrujących w polu elektrycznym odpowiednio do katody i anody. Po pojawieniu się w roztworze pola elektrycznego, na jony działa siła proporcjonalna do natężenia pola

$$f_p = e E, \quad (1.266)$$

gdzie: e - nabój jonu $[C]$,

E - natężenie pola $[V \cdot m^{-1}]$.

Pod działaniem tej siły jony poruszają się ruchem jednostajnie przyspieszonym.

Na poruszający się w roztworze o lepkości η jon działa siła oporu proporcjonalna do prędkości jonu, którą można wyrazić równaniem Stokesa

$$f_o = 6 \pi r \eta v = k v. \quad (1.267)$$

Prawie natychmiast po włączeniu napięcia siła oporu równoważy siłę pola i ruch jonów staje się w myśl I zasady Newtona ruchem jednostajnym ze stałą prędkością v . Prędkość jonów jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego

$$v = u E [m \cdot s^{-1}]. \quad (1.268)$$

Współczynnik proporcjonalności u nosi nazwę ruchliwości, która jest prędkością jonu w polu elektrycznym o gradiencie 1 V/m.

$$u = \frac{v}{E} [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]. \quad (1.269)$$

Ruchliwość zależy od rodzaju jonu, temperatury, stężenia i rodzaju rozpuszczalnika. Większość jonów w roztworach wodnych wykazuje ruchliwość $4 \cdot 10^{-8} \div 8 \cdot 10^{-8} [m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]$, jedynie ruchliwości jonów OH^- i H_3O^+ są większe i wynoszą odpowiednio $20,5 \cdot 10^{-8}$ i $36,2 \cdot 10^{-8}$.

Ze wzrostem temperatury ruchliwość jonów rośnie, ponieważ maleje lepkość rozpuszczalnika i równowaga między siłą oporu ośrodka a siłą działania pola na jon następuje przy większej prędkości jonu.

Ze wzrostem stężenia roztworu ruchliwość jonów maleje. Według Debye'a, Hückela, Onsagera i Falkenhagena przyczyną tego są oddziaływania między jonami. W wyniku tych oddziaływań, w pobliżu dowolnego jonu znajduje się nieco większa liczba jonów przeciwnego znaku przyciąganych siłą Coulomba niż jonów tego samego znaku - odpychanych. Z tego podstawowego postulatu teorii Debye'a-Hückela wynika, że każdy jon jest otoczony chmurą jonów o znaku przeciwnym. Te lokalne zagęszczenia ładunków można rozpatrywać jedynie w skali molekularnej; w makroskopowym, chociażby bardzo małym, elemencie roztworu uśredniają się one, zgodnie z warunkiem elektroobojętności roztworu.

Wzajemny wpływ jonów na ich ruchliwość można przedstawić w postaci dwóch efektów, które występują podczas przepływu prądu elektrycznego. W polu elektrycznym dany jon porusza się w kierunku jednej elektrody, a otaczająca go chmura jonowa w kierunku przeciwnym. Zmniejszenie ruchliwości jonu, zwane efektem elektroforetycznym, wywołane jest siłami tarcia między powłokami solwatacyjnymi jonów obu znaków. Jon centralny porusza się więc nie w nieruchomym ośrodku, lecz w "przeciwprądzie" rozpuszczalnika unoszonego w powłoce solwatacyjnej jonów o przeciwnym znaku tworzących chmurę jonową. Wielkość tego efektu jest zależna od lepkości rozpuszczalnika oraz od wzajemnych odległości między jonami. Efekt elektroforetyczny jest proporcjonalny do pierwiastka z siły jonowej. W roztworze nieskończenie rozcieńczonym efekt elektroforetyczny nie występuje. Drugi efekt, zwany efektem relaksacyjnym lub efektem asymetrii, wynika ze skończonej szybkości powstawania i zanikania chmur jonowych. W roztworze nie poddanym działaniu pola elektrycznego symetria chmury jonowej jest sferyczna i siła, z jaką działa ona na jon centralny, jest równa zero. Natomiast podczas ruchu jonu symetria sferyczna chmury jonowej ulega zaburzeniu. Poruszający się jon pozostawia w tyle część chmury jonowej, która nie zdążyła się jeszcze rozpaść, gdy tymczasem z przodu nie zdążyła się jeszcze uformować nowa chmura. Wskutek tego, z tyłu jonu centralnego tworzy się nadmiar ładunków przeciwnego znaku, powodując powstanie siły skierowanej przeciwnie niż siła pola. Wielkość tej siły zależy

od stopnia wykształcenia chmury jonowej oraz od szybkości, z jaką ona powstaje lub zanika. Odwrotność stałej szybkości procesu zanikania lub powstawania chmury jonowej nazywamy czasem relaksacji. Zmniejszenie ruchliwości jonów wskutek efektu relaksacyjnego jest również proporcjonalne do pierwiastka z siły jonowej. W przypadku elektrolitów binarnych¹⁾ czas relaksacji jest rzędu 10^{-9} sekundy.

Miarą zdolności przewodzenia prądu przez roztwory elektrolitów jest przewodnictwo właściwe, które definiujemy (podobnie jak dla przewodników metalicznych) jako odwrotność oporu właściwego. Przyjmując, że pole w elektrolicie jest jednorodne, można opór słupa roztworu o jednakowym przekroju wyrazić wzorem Ohma

$$R = \varrho \frac{l}{s}, \quad (1.270)$$

gdzie: R - opór $[\Omega]$,
 l - długość słupa roztworu $[m]$,
 s - powierzchnia przekroju $[m^2]$,
 ϱ - opór właściwy roztworu $[\Omega \cdot m]$.

Przewodnictwo właściwe roztworu zdefiniowane jako

$$\alpha \equiv \frac{1}{\varrho} \quad [s \cdot m^{-1}] \quad (1.271)$$

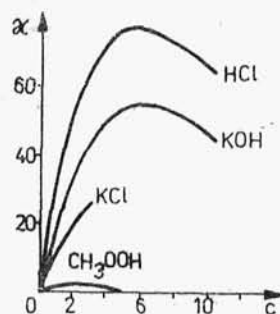
jest przewodnictwem warstwy roztworu znajdującego się pomiędzy dwiema równoległymi elektrodami o powierzchni $1 m^2$, odległymi od siebie o $1 m$ i wyraża się w jednostkach: simens na metr.

Kiedy w roztworze, znajdującym się między elektrodami, występuje niejednorodne pole elektryczne, tracą sens wielkości l i s . Wtedy stosunek l/s , nazywany stałą naczynia, wyraża się metodą porównawczą posługując się najczęściej wodnymi roztworami chlorku potasowego o określonych stężeniach, dla których dokładnie wyznaczono $\alpha = f(T)$

$$k = R_{KCl} \alpha_{KCl}. \quad (1.272)$$

¹⁾ Elektrolit binarny, tzn. dysocjujący na dwa jony.

Przewodnictwo właściwe, jako funkcja ruchliwości jonów, zależy również od temperatury, stężenia i rodzaju rozpuszczalnika. Krzywe zależności przewodnictwa właściwego od stężenia przedstawia rys.1.59. W obszarze niskich stężeń przewodnictwo wzrasta prawie liniowo, co jest spowodowane proporcjonalnym do stężenia elektrolitu wzrostem stężenia jonów. W obszarze podwyższonych stężeń krzywe $\kappa = f(c)$ nachylają się w kierunku osi odciętych, a po przekroczeniu maksimum opadają. Można przy tym wyrazić odróżnić dwa typy przebiegu krzywych. Dla jednej grupy elektrolitów przewodnictwo maleje prawie do zera, dla drugiej grupy maleje również, ale pozostaje nadal znaczne. Pierwszą grupę nazywamy elektrolitami słabymi, drugą mocnymi.



Rys.1.59

Kształt krzywych $\kappa = f(c)$ dla elektrolitów mocnych wynika z tego, że wzrost stężenia zwiększa wprawdzie liczbę jonów, ale zmniejsza ich ruchliwość. Początkowo przy małych stężeniach przeważa czynnik pierwszy, przy większych stężeniach zaczyna przeważać czynnik drugi. Ponieważ jednak elektrolity mocne są całkowicie zdysocjowane, przewodnictwo ich nawet przy dużych stężeniach jest znaczne. Natomiast dla elektrolitów słabych, liczba jonów jest niewielka z powodu małego stopnia dysocjacji, więc ich przewodnictwo osiąga wartości dużo mniejsze niż elektrolitów mocnych. Ze wzrostem stężenia wzrasta również liczba jonów, ale jednocześnie maleje stopień dysocjacji. Wzrost liczby jonów, powodowany wzrostem stężenia, zostaje zatem kompensowany zmniejszaniem się stopnia dysocjacji. Ten ostatni czynnik przy zwiększaniu stężenia zaczyna przeważać, zmniejszając liczbę jonów, a tym samym przewodnictwo roztworu.

Ta różnica pomiędzy przebiegiem zależności przewodnictwa od stężenia w elektrolitach mocnych i słabych zaznacza się szczególnie wyraźnie przy porównaniu tzw. przewodnictw równoważnikowych. Przewodnictwo równoważnikowe charakteryzuje zdolność do przewodzenia prądu jednego kilogramorównoważnika elektrolitu i jest zdefiniowane wzorem

$$\Lambda = \kappa V, \quad (1.273)$$

gdzie V - rozcieńczenie roztworu, czyli objętość [m^3], w której zawarty jest 1 kilogramorównoważnik rozpuszczonej substancji

$$V = \frac{1}{c}, \quad (1.274)$$

gdzie c - normalność, czyli liczba kilogramorównoważników substancji zawarta w 1 m^3 roztworu.

Liczbowo przewodnictwo równoważnikowe równe jest przewodnictwu elektrycznemu takiej objętości roztworu, w której zawarty jest 1 kilogramorównoważnik elektrolitu i która znajduje się pomiędzy równoległymi elektrodami oddalonymi od siebie o 1 m

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \left[\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot (\text{kilogramorówn})^{-1} \right]. \quad (1.275)$$

W układzie CGS przewodnictwo równoważnikowe definiowano wzorem

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} \left[\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot (\text{gramorówn})^{-1} \right], \quad (1.276)$$

gdzie 1000 - współczynnik umożliwiający przeliczenie litrów na centymetry sześciennie.

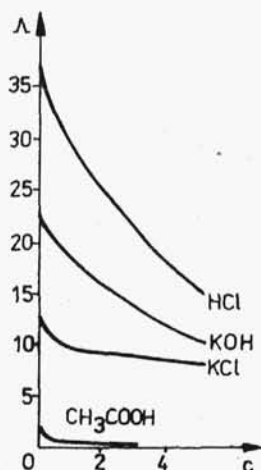
Z porównania tych dwóch wzorów widać, że w układzie SI wartości liczbowe przewodnictw równoważnikowych są dziesięć razy mniejsze od tychże wartości w układzie CGS.

Przewodnictwo równoważnikowe spada ze wzrostem stężenia. Przebiegi funkcji $\Lambda = f(c)$ przedstawia rys. 1.60. Jak widać z rysunku, przewodnictwo równoważnikowe elektrolitów słabych szybko maleje ze wzrostem stężenia do bardzo małych wartości. Przewodnictwo elektrolitów mocnych maleje również, ale nadal pozostaje znaczne. Krzywa $\Lambda = f(c)$ odcina na osi rzędnych przy $c = 0$ pewną charakterystyczną dla danego elektrolitu wartość, którą nazywamy przewodnictwem równoważnikowym granicznym i oznaczamy symbolem Λ_{∞} . Wartości Λ_{∞} wyznaczamy nie przez zwykłą ekstrapolację krzywych, pokazanych na rys. 1.60, tylko wykorzystujemy empiryczne równanie ekstrapolacyjne, opracowane przez Kohlrauscha w 1900 roku, wg którego przewodnictwo

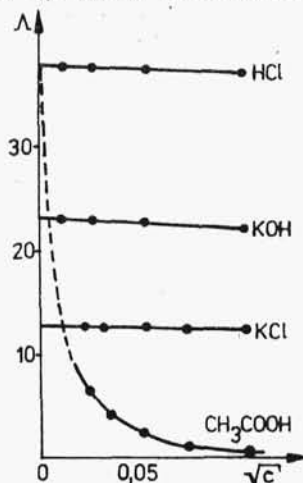
równoważnikowe elektrolitów mocnych w zakresie małych stężeń zależy liniowo od pierwiastka kwadratowego ze stężenia

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a\sqrt{c}. \quad (1.277)$$

Wykres funkcji $\Lambda = f(\sqrt{c})$ przedstawia rys.1.61. Uwzględniając, że jednostajny ruch jonów wynika z równowagi między



Rys.1.60



Rys.1.61

siłą, z jaką na ładunki jonów działa zewnętrzne pole elektryczne, a siłami hamującymi, na które składają się: siła tarcia, siła efektu elektroforetycznego i siła efektu relaksacyjnego, Debye, Hückel i Onsager wyprowadzili równanie, które w przypadku elektrolitu 1, 1-wartościowego przybiera postać

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \left[\frac{A}{(\epsilon T)^{1/2} \eta} + \frac{B}{(\epsilon T)^{3/2} \Lambda_{\infty}} \right] \sqrt{c}, \quad (1.278)$$

gdzie: ϵ - względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) rozpuszczalnika,

η - lepkość rozpuszczalnika.

Jest ono identyczne z empirycznym równaniem Kohlrauscha. Stałe A i B są określone jedynie przez właściwości rozpuszczalnika. Natomiast wartość Λ_{∞} (stałą charakterystyczną dla układu rozpuszczalnik-elektrolit) można znaleźć tylko doświadczalnie.

nie. Z wykresu na rys. 1.61 można przez ekstrapolację prostych (uzyskanych z danych doświadczalnych) do stężenia zerowego wyznaczyć Λ_{∞} dla elektrolitów mocnych. Dla elektrolitów słabych nie można wyznaczyć Λ_{∞} przez ekstrapolację danych doświadczalnych, można jednak łatwo to obliczyć wykorzystując prawo niezależnej wędrówki jonów (sformułowane przez Kohlrauscha w 1876 r.), wg którego graniczne przewodnictwo równoważnikowe elektrolitu jest sumą granicznych przewodnictw jonowych

$$\Lambda_{\infty} = \lambda_{\infty K} + \lambda_{\infty A} \quad (1.279)$$

Aby obliczyć graniczne przewodnictwo równoważnikowe, np. dla kwasu octowego, należy wyznaczyć doświadczalnie przewodnictwa dla różnych stężeń mocnych elektrolitów, takich jak: HCl, CH_3COOK i KCl. Po obliczeniu przewodnictw równoważnikowych i ekstrapolacji otrzymanych wyników do zerowego stężenia otrzymujemy odpowiednie przewodnictwa graniczne, a następnie obliczamy $\Lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COOH}}$ z równania

$$\Lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda_{\infty \text{HCl}} + \Lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COOK}} - \Lambda_{\infty \text{KCl}} \quad (1.280)$$

Przewodnictwo równoważnikowe wzrasta z temperaturą, podobnie jak przewodnictwo właściwe. Jest to spowodowane wzrostem ruchliwości jonów oraz (dla elektronów słabych) wzrostem ich dysocjacji.

Stosunek przewodnictwa równoważnikowego roztworu o danym stężeniu do przewodnictwa granicznego nazywa się współczynnikiem przewodnictwa

$$k \equiv \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (1.281)$$

W przypadku elektrolitów słabych współczynnik przewodnictwa równa się stopniowi dysocjacji elektrolitu. Znając stopień dysocjacji i stężenie danego roztworu można wyznaczyć stałą dysocjacji słabego elektrolitu K_o , K_{ao} oraz średni współczynnik aktywności elektrolitu.

Typowym słabym elektrolitem jest kwas octowy, w którego roztworze wodnym ustala się równowaga



W litrze roztworu zawierającego c moli HA powstaje αc moli jonów H^+ , tyleż jonów A^- , pozostaje zaś $(1 - \alpha) c$ moli nie zdysocjowanego HA, stąd

$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.283)$$

Podstawiając $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ otrzymujemy

$$K_c = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)}. \quad (1.284)$$

Termodynamiczna stała równowagi określona jest wzorem

$$K_{ac} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}, \quad (1.285)$$

który można również przedstawić w postaci

$$K_{ac} = \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{HA}} \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (1.286)$$

Równanie to ulega uproszczeniu, gdy się uwzględni, że niedoskonałość roztworu, której wyrazem są współczynniki aktywności różne od jedności, uwarunkowana jest głównie oddziaływaniem elektrostatycznym. Elektroobojętne cząsteczki HA powinny zachowywać się w sposób niemal doskonały, można więc przyjąć, że $\gamma_{HA} = 1$. Zastąpienie $\gamma_+ \gamma_-$ wyrażeniem γ_\pm^2 i zlogarytmowanie przekształconego wzoru (1.286) daje wzór

$$\log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log K_{ac} - 2 \log \gamma_\pm. \quad (1.287)$$

Po uwzględnieniu (1.283) otrzymuje się

$$\log \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \log K_{ac} - 2 \log \gamma_\pm. \quad (1.288)$$

Należy zaznaczyć, że nie ma doświadczalnej metody wyznaczania współczynników aktywności poszczególnych jonów. Przyczyną tego jest fakt, że nie można zdefiniować w sposób ter-

modynamicznie poprawny potencjału chemicznego jonów, ponieważ jony nie mogą być niezależnymi składnikami roztworu. Potencjał chemiczny całego elektrolitu związany jest z jego aktywnością w ten sam sposób, w jaki potencjały chemiczne jonów są związane z ich aktywnościami

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \gamma_+ \mu_+ + \gamma_- \mu_- = \gamma_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + \gamma_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-) \quad (1.289)$$

Ponieważ niemożliwe jest wyznaczenie potencjałów chemicznych poszczególnych jonów, niemierzalne są również ich aktywności. Doświadczalnie wyznacza się tylko średnie współczynniki aktywności elektrolitów w roztworze.

Współczynniki aktywności danego rodzaju jonów można jedynie obliczyć na podstawie teorii Debye'a-Hückela, opracowanej w 1923 roku. Treść tzw. granicznego prawa Debye'a-Hückela stanowi równanie

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{e^3 N^2}{2,303 R^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{1/2} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} z_{\pm}^2 \sqrt{I}, \quad (1.290)$$

gdzie: ϵ - względna przenikalność elektryczna rozpuszczalnika,
 k - stała Boltzmanna,
 N - liczba Avogadra,
 z - wartościowość jonu,
 I - siła jonowa roztworu.

Wielkość, zwaną siłą jonową, wprowadzili w 1921 roku Lewis i Randall jako miarę niedoskonałości zdysocjowanego elektrolitu w roztworze. Siła jonowa charakterystyczna dla danego roztworu zdefiniowana jest wzorem

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (1.291)$$

c oznacza stężenie i -tego jonu, z_i - bezwzględną wartość jego ładunku, a sumowanie obejmuje wszystkie jony w roztworze. Gdy roztwór zawiera tylko jony H^+ i A^- , pochodzące z dysocjacji HA , to wtedy

$$I = \frac{1}{2} [c \alpha_1^2 + c \alpha_1^2] = c \alpha, \quad (1.292)$$

$$\sqrt{I} = \sqrt{c \alpha}. \quad (1.293)$$

Dla określonego rozpuszczalnika i określonej temperatury wartości ϵ i T są stałe, wobec czego równanie (1.290) można zapisać również w następujący sposób

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_{\pm}^2 \sqrt{I}, \quad (1.294)$$

przy czym wartość liczbowa stałej A nie zależy od rodzaju elektrolitu. W przypadku roztworów wodnych, w temperaturze 298 K $A = 0,5092$. Dla jonów dodatnich i ujemnych można napisać

$$\log \gamma_{+} = -0,5092 z_{+}^2 \sqrt{I}, \quad \log \gamma_{-} = -0,5092 z_{-}^2 \sqrt{I}.$$

Średni współczynnik aktywności elektrolitu możemy obliczyć z wartości współczynników aktywności poszczególnych jonów

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}}, \quad (1.295)$$

gdzie ν - liczba jonów powstających w wyniku dysocjacji

$$(\nu = \nu_{+} + \nu_{-}),$$

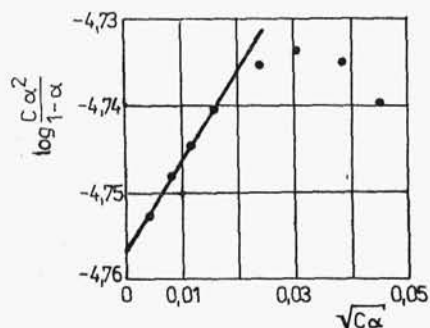
lub bezpośrednio ze wzoru Debye'a-Hückela

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5092 |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}. \quad (1.296)$$

Daje to możliwość porównania wartości obliczonych z doświadczeniami. Są one zgodne, co stanowi weryfikację i potwierdzenie teorii Debye'a-Hückela, która dokładnie opisuje właściwości roztworów rozcieńczonych (roztworów o stężeniu $< 0,01 \text{ mol/dm}^3$ dla elektrolitów typu 1-1 lub odpowiednio mniejszym dla elektrolitów o jonach wyższej wartościowości).

Z granicznego prawa Debye'a-Hückela wynika również, że współczynnik aktywności danego jonu (a także średni współczynnik aktywności elektrolitu) ma tę samą wartość we wszystkich roztworach (rozcieńczonych) o identycznej sile jonowej. Ta

zależność współczynnika aktywności od obecności innych jonów w roztworze umożliwia wyjaśnienie przyczyny zwiększenia rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych soli podczas wzrostu stężenia obcych jonów. Ze wzrostem siły jonowej roztworu zmniejszają się wartości współczynników aktywności, a ponieważ wartość termodynamicznego iloczynu rozpuszczalności jest stała, spadek wartości współczynników aktywności musi być skompensowany wzrostem stężeń jonów soli trudno rozpuszczalnej.



Rys.1.62

W celu określenia zależności średnich współczynników aktywności słabego kwasu HA od stężenia rozpatrzmy równanie (1.288). Lewa strona tego równania, równa logarytmowi stałej dysocjacji K_a , ma nieco różniące się wartości dla różnych stężeń kwasu. Prawa strona zawiera stałą wartość $\log K_{ac}$ oraz wyraz, który zgodnie z teorią Debye'a-Hückela jest

dla małych stężeń jonów proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z siły jonowej.

Wykres zależności lewej strony równania (1.288) od \sqrt{I} przedstawia rys.1.62.

Dla małych stężeń punkty układają się na linii prostej zgodnie z przewidywaniami teorii Debye'a-Hückela. Można więc ostatni wyraz równania (1.288) określić wzorem

$$-2\log \alpha_{\pm} = 2 \cdot 0,5092 \sqrt{C\alpha}. \quad (1.297)$$

Ekstrapolując prostą do zerowej siły jonowej, gdy $\alpha_{\pm} = 1$ i $\log \alpha_{\pm} = 0$, otrzymuje się $\log K_{ac}$ i podstawia do równania (1.288), w wyniku czego uzyskuje się

$$\log \alpha_{\pm} = \frac{1}{2} \log K_{ac} - \frac{1}{2} \log \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (1.298)$$

Równanie to umożliwia wyznaczenie wartości α_{\pm} dla produktów dysocjacji HA w stężeniach, dla których znamy wartości α .