

BIONANOSTRUKTURY – wymagane pojęcia

Absorpcja – w optyce proces pochłaniania energii fali elektromagnetycznej przez substancję. Natężenie światła wiązki przechodzącej przez substancję ulega zmniejszeniu nie tylko w wyniku absorpcji, lecz również na skutek rozpraszania światła. O ile jednak promieniowanie rozproszone opuszcza ciało, to część zaabsorbowana zanika powodując wzrost energii wewnętrznej tego ciała.

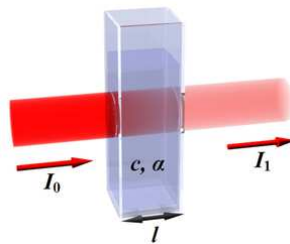
W procesie absorpcji światło zachowuje się jak strumień cząstek elementarnych i może być pochłaniane tylko w określonych porcjach, których wielkość zależy od częstotliwości światła ν

$$E = h\nu,$$

gdzie h – stała Plancka.

Kwant światła, czyli foton niosący tę określoną porcję energii może oddziaływać z elektronem walencyjnym w atomie substancji ośrodka. Jeżeli energia fotonu równa jest różnicy energii pomiędzy dowolnym stanem wzbudzonym elektronu a stanem podstawowym, wówczas foton zostanie pochłonięty (następuje absorpcja fotonu). Gdy energia fotonu jest inna, wówczas albo przechodzi on przez substancję bez przeszkód, albo jest rozpraszany. Na skutek absorpcji fotonu atom przechodzi w stan wzbudzenia o wyższej energii. Wzbudzone atomy powracają do stanu podstawowego emitując foton o takiej samej lub mniejszej energii. Zmniejszenie energii emitowanego fotonu w porównaniu z energią fotonu absorbowanego nosi nazwę luminescencji. Układ poziomów energetycznych elektronów w atomach, czas życia stanów wzbudzonych i sam proces absorpcji wynika z praw mechaniki kwantowej.

Prawo Lamberta-Beera (prawo Beera-Lamberta-Bouguera) – opisuje pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego przy przechodzeniu przez częściowo absorbujący i rozpraszający ośrodek.



Rys. 1. Absorpcja promienia światła przechodzącego przez kuetę o na odcinku o długości l .

Prawo to głosi, że stopień atenuacji (uwzględniającej absorpcję oraz rozpraszanie) światła jest proporcjonalny do grubości warstwy i jej własności optycznych, np. w przypadku roztworów należy uwzględnić stężenie molowe czynnika powodującego pochłanianie. Ogólnie mówiąc, prawo to jest spełnione dla wiązki światła: a) monochromatycznej, b) skolimowanej, chociaż jest często używane także dla sytuacji wąskich przedziałów pasmowych, zwłaszcza jeżeli zależność spektralna atenuacji nie jest silna w tym paśmie. Rejestrowane natężenie I_0 jest również natężeniem światła monochromatycznego i skolimowanego. Wartość końcowa natężenia promieniowania I_1 jest mniejsza od I_0 o wartość natężenia promieniowania pochłoniętego (zaabsorbowanego). Prawo może być matematycznie sformułowane na kilka sposobów:

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha l c}$$

$$A = \epsilon l c$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_1}$$

gdzie:

- A – absorbancja
- I_0 – natężenie światła padającego na ciało
- I_1 – natężenie światła po przejściu przez ciało
- ϵ – molowy współczynnik ekstynkcji
- l – droga jaką pokonuje światło w ciele
- c – stężenie molowe substancji absorbującej w roztworze
- α – molowy współczynnik absorpcji zwany poprawnie absorbancją molową

$$\epsilon = \alpha \cdot \log_{10} e$$

Prawo Lamberta-Beera jest wynikiem połączenia dwóch prostszych praw optyki, prawa Bouguera i prawa Beera. Historycznie jako pierwszy łączne prawo podał Pierre Bouguer w 1729 r. Było ono jednak podane w postaci opisowej i nie zostało dostrzeżone przez innych uczonych. Johann Heinrich Lambert podał w 1760 r. prostą zależność między absorbancją i grubością ciała pochłaniającego światło, natomiast August Beer podał w roku 1852 prostą zależność między absorbancją i stężeniem a następnie połączył swoje prawo z prawem Bouguera do obecnie znanej postaci prawa Lamberta-Beera. O ile jednak prawo Bouguera jest spełnione ściśle, o tyle prawo Lamberta-Beera ma charakter przybliżony, ponieważ molowy współczynnik pochłaniania może zmieniać się wraz ze zmianą stężenia roztworu.

W ogólniejszym przypadku szerokich pasm (np. pochłaniania światła widzialnego przez roztwory) możemy zawsze zdefiniować transmitancję T jako:

$$T = \frac{I_1}{I_0}$$

a następnie rozłożyć transmitancję T na sumę eksponentów:

$$T(z) = \sum a_i \exp(-k_i z)$$

i zredukować problem do układu kilku niezależnych równań Lamberta-Beera.

Jeżeli w roztworze znajduje się więcej niż jedna substancja absorbująca promieniowanie, to absorbancja tego wieloskładnikowego roztworu równa jest sumie absorbancji jego poszczególnych składników (tzw. prawo addytywności absorpcji).

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) \cdot l$$

CMC (critical micelle concentration, krytyczne stężenie micelizacji) – w chemii jest definiowane jako stężenie surfaktantów w roztworze, przy którym ich wolne cząsteczki są w równowadze z formami zagregowanymi. Innymi słowy, jest to najmniejsze stężenie surfaktantu, przy którym obecne są agregaty jego cząsteczek (np. micela, a dalsze dodawanie

surfaktantu do roztworu nie zwiększa stężenia wolnych cząsteczek, a owocuje tworzeniem się dalszych form zagregowanych).

Istnieje kilka teoretycznych definicji CMC. Jedna z nich mówi, że CMC to całkowite stężenie surfaktantów pod warunkami:

jeśli $C = \text{CMC}$, $(d^3F/dC^3) = 0$

$F = a[\text{micelli}] + b[\text{monomeru}]$: funkcja roztworu surfaktanta

Ct: stężenie całkowite

a, b: stałe proporcjonalne

Ponadto wartość CMC jest zależna od metody pomiarowej, ponieważ stałe a i b są z kolei zależne od właściwości roztworu, takich jak: przewodnictwo elektryczne i właściwości fotochemiczne. Kiedy stopień agregacji surfaktantu jest monodispersyjny, wartość CMC jest niezależna od metody pomiarowej. Z drugiej strony, gdy stopień agregacji jest polidispersyjny, wartość CMC jest powiązana zarówno z metodą pomiarową, jak i dyspersji (taka sytuacja jest częściej spotykana).

Przykładem polidispersyjności agregowania są przejścia fazowe zależne od stężenia lipidów. Poniżej CMC lipidy tworzą na powierzchni roztworu monowarstwę, a w roztworze są w postaci monomerycznej (pojedynczych, niezagregowanych cząsteczek). Po przekroczeniu pierwszego CMC (CMC-I), lipidy organizują się w micelle, a przy przekroczeniu drugiego CMC (CMC-II) w wydłużone, rurowate struktury micelarne, by powyżej trzeciego CMC (CMC-III), zwanego też *punktem lamelarnym*, utworzyć stopy, warstwy (lamelle) struktur lamelarnych (faza heksagonalna).

Wartości poszczególnych CMC zależne są od budowy związku, jego HLB, co jest wypadkową powierzchni hydrofilowej "głowy" do długości hydrofobowego "ogona".

Efekt hydrofobowy – dążenie układu do maksymalizacji entropii. Ponieważ entropia zdeterminowana jest przez liczebność molekuł to w układach biologicznych o entropii próbki decyduje zazwyczaj woda. W związku z tym, w roztworach wodnych maksymalizacja entropii wymusi na innych molekułach takie zachowanie aby zminimalizować ilość cząsteczek wody o ograniczonej swobodzie, na przykład na granicy faz. Przejawem efektu hydrofobowego jest wymuszona agregacja substancji nie rozpuszczalnych w wodzie.

Elektroda do pomiaru pH – urządzenie służące do pomiaru pH analizowanych substancji chemicznych.

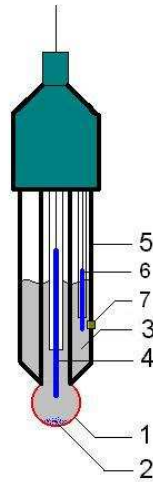
Większość pH-metrów to w istocie mierniki potencjału, w których pH ustala się na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa utworzonego z elektrody wskaźnikowej (zanurzonej w roztworze badanym) i elektrody porównawczej (zanurzonej w roztworze wzorcowym o znanym pH). Ogniwa te są zwykle połączone z elektronicznym woltomierzem o dużej czułości, który automatycznie przelicza zmierzony SEM ogniwa na skalę pH, zgodnie z dostosowanym do warunków pomiaru równaniem Nernsta

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

gdzie: E = zmierzony SEM ogniwa, E^0 = potencjał elektrody wzorcowej, R = stała gazowa, T = temperatura w skali Kelvina, F = stała Faradaya

Bardziej złożone pH-metry są dodatkowo zaopatrzone w termometry, gdyż jak wynika z wyżej przedstawionego wzoru temperatura ma wpływ na pomiar. Prostsze pH-metry są zwykle wyskalowane na warunki standardowe (temperatura 25 °C) i gdy pomiaru dokonuje się w zbliżonych warunkach (20-30 °C) błąd pomiaru wynikający ze zmiany temperatury nie jest bardzo istotny.

Sondy pH



Rys. 2. Schemat zintegrowanej sondy

Istnieje wiele różnych konstrukcji elektrod pH-metrów. Najbardziej rozpowszechnione są jednak pH-metry ze zintegrowanymi elektrodami (wzorcową i pomiarową) w jednej, szklanej sondzie, o kształcie palca. Układ ten jest zwykle oparty na wzorcowym roztworze chlorku srebra i układzie elektrod wykonanych ze srebra:

1. cienkościenna bańka ze szkła, pokryta cienką warstwą uwodnionego żelu (szkło o luźniejszej strukturze). Pomiędzy żelem a analizowanym roztworem zachodzi wymiana jonów, co odpowiada za powstanie mierzonej różnicy potencjałów.
2. czasami na dnie kulki zbiera się nieco stałego chlorku srebra, co jest zjawiskiem normalnym, nie wpływającym na czułość pomiaru
3. wewnętrzny roztwór wzorcowy - zwykle 0,1 M HCl
4. elektroda pomiarowa - wykonana ze srebra
5. szklana obudowa całego układu elektrod
6. elektroda wzorcowa - wykonana ze srebra i zanurzona we wzorcowym roztworze chlorku srebra
7. membrana łącząca roztwór wzorcowy z roztworem, którego pH się mierzy - membrana ta jest zwykle wykonana z gęstego spieku ceramicznego, który zapobiega mieszaniu się obu roztworów ale zapewnia ich elektryczne połączenie.

Elektroda jonoselektywna (ang. *ion-selective electrode, ISE*) – elektroda, której potencjał względem elektrody odniesienia, zmienia się pod wpływem zmian aktywności

jonów w badanym roztworze. Najpowszechniej używaną elektrodą jonoselektywną jest elektroda pH-metryczna czuła na jony wodoru H^+ .

Najprostszym modelem matematycznym elektrody jonoselektywnej jest równanie Nernsta:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln(a), \text{ w którym:}$$

- E - potencjał elektrody jonoselektywnej,
- R - stała gazowa,
- T - temperatura bezwzględna,
- z - liczba ładunków elementarnych jonu,
- F - stała Faradaya,
- a - aktywność jonu,
- ln - symbol logarytmu naturalnego.

Bardzo często przyjmuje się, że wartość aktywności jest równa wartości stężenia jonu, co daje zadowalające przybliżenie dla dużej grupy zastosowań. W rzeczywistości aktywność ze stężeniem powiązana jest poprzez współczynnik aktywności.

Gęstość ładunku elektrycznego – ilość ładunku elektrycznego przypadająca na jednostkę wymiaru przestrzennego. W zależności od kształtu naelektryzowanego ciała stosuje się różne definicje gęstości ładunku:

gęstość objętościowa (lub tylko gęstość), której jednostką jest kulomb na metr sześcienny:

$$\rho = \frac{q}{V}$$
$$[\rho] = \frac{C}{m^3}$$

gdzie q – ładunek elektryczny, V – objętość zajmowana przez ładunek;

gęstość powierzchniowa, której jednostką jest kulomb na metr kwadratowy:

$$\sigma = \frac{q}{S}$$
$$[\sigma] = \frac{C}{m^2}$$

gdzie S – powierzchnia, na której rozłożony jest ładunek;

gęstość liniowa, której jednostką jest kulomb na metr:

$$\tau = \frac{q}{l}$$
$$[\tau] = \frac{C}{m}$$

gdzie l – długość (np. pręta, nitki), na której rozłożony jest ładunek.

Lepkość (tarcie wewnętrzne) – właściwość płynów i plastycznych ciał stałych charakteryzująca ich opór wewnętrzny przeciw płynięciu. Lepkością nie jest opór przeciw płynięciu powstający na granicy płynu i ścianek naczynia. Lepkość jest jedną z najważniejszych cech płynów (cieczy i gazów).

Zgodnie z laminarnym modelem przepływu lepkość wynika ze zdolności płynu do przekazywania pędu pomiędzy warstwami poruszającymi się z różnymi prędkościami.

Różnice w prędkościach warstw są charakteryzowane w modelu laminarnym przez szybkość ścinania. Przekazywanie pędu zachodzi dzięki pojawieniu się na granicy tych warstw naprężeń ścinających. Wspomniane warstwy są pojęciem hipotetycznym, w rzeczywistości zmiana prędkości zachodzi w sposób ciągły (zobacz: gradient), a naprężenia można określić w każdym punkcie płynu. Model laminarny lepkości zawodzi też przy przepływie turbulentnym, powstającym np. na granicy płynu i ścianek naczynia. Dla przepływu turbulentnego jak dotąd nie istnieją dobre modele teoretyczne.

Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczna wyraża stosunek naprężeń ścinających do szybkości ścinania:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Jednostką lepkości dynamicznej w układzie SI jest paskal·sekunda o wymiarze kilogram·metr⁻¹·sekunda⁻¹

$$[\mu] = \text{Pa} \cdot \text{s} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$$

Lepkość kinematyczna

Lepkość kinematyczna, nazywana też kinetyczną, jest stosunkiem lepkości dynamicznej do gęstości płynu:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Lepkość kinematyczną w układzie SI wyraża się w m²·s⁻¹.

W układzie CGS jednostką lepkości kinematycznej jest stokes: 1 St = 1 cm²·s⁻¹ = 10⁻⁴ m²·s⁻¹.

Dziedziną nauki zajmującą się badaniami nad lepkością jest reologia. Pomiary lepkości prowadzi się na wiskozymetrach i reowiskozymetrach.

Współczynnik lepkości dynamicznej dla rozrzedzonych gazów doskonałych jest proporcjonalny do pierwiastka z temperatury (jest to wynikiem ruchu cząsteczek gazów), a nie zależy od ciśnienia. Dla cieczy współczynnik ten jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury, a rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia (jest to spowodowane oddziaływaniem międzycząsteczkowym).

Miareczkowanie - chemiczna technika analizy ilościowej polegająca na dodawaniu roztworu - tzw. titranta do roztworu zwanego analitem.

W trakcie miareczkowania titrant powinien reagować szybko i ilościowo z analitem, powodując zmiany określonych własności fizycznych analitu. Może to być np: zmiana barwy, zmiana przewodnictwa elektrycznego itp.. Pomiar objętości titranta, połączony z pomiarem lub obserwacją zmiany fizycznych własności analitu, umożliwia określenie dokładnego stężenia określonego związku chemicznego w analizie.

Reakcja stosowana przy miareczkowaniu powinna:

- przebiegać szybko i ilościowo zgodnie z określonym, dobrze znanym równaniem,
- wprowadzany odczynnik nie może wchodzić w reakcję z innymi substancjami występującymi w roztworze,
- posiadać odpowiedni wskaźnik umożliwiający określenie końca miareczkowania.

Ze względu na rodzaj reakcji w roztworze:

- alkacymetria - czyli miareczkowanie oparte na reakcji zobojętniania; titrant reagując z analitem zmienia pH układu; zmiany pH można mierzyć przy pomocy pH-metrów,
- redoksymetria - oparta jest na reakcji redoks, która powoduje albo zmianę barwy albo zmianę przewodnictwa elektrycznego (konduktometria),
- kompleksometria - oparta jest na reakcjach, w których powstają zwykle barwne związki kompleksowe; najczęściej stosowaną tu techniką jest kompleksonometria,
- metody strąceniowe - oparte na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie, powstających szybko i łatwo opadających na dno.

Klasyfikacja wg sposobu prowadzenia miareczkowania:

- miareczkowanie bezpośrednie - wykorzystanie bezpośredniej reakcji między titrantem a oznaczanym związkiem chemicznym,
- miareczkowanie pośrednie - oznaczany związek nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz pośrednio z inną substancją, a miareczkowany jest produkt tej reakcji,
- miareczkowanie odwrotne - do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego w nadmiarze, a następnie miareczkuje się odpowiednio dobranym titrantem.

Napięcie powierzchniowe – zjawisko fizyczne występujące na styku powierzchni cieczy z ciałem stałym, gazowym lub inną cieczą, dzięki któremu powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błona. Napięciem powierzchniowym nazywa się również wielkość fizyczną ujmującą to zjawisko ilościowo: jest to energia przypadająca na jednostkę powierzchni, lub praca potrzebna do rozciągnięcia powierzchni o tę jednostkę.

Przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego są siły przyciągania pomiędzy molekułami cieczy. Napięcie powierzchniowe na granicy dwóch faz termodynamicznych (np. dwóch niemieszających się ze sobą cieczy) nazywane jest również *napięciem międzyfazowym*. Wysokie napięcie powierzchniowe na granicy faz A i B oznacza, że siły spójności (kohezji) wewnątrz faz A-A i B-B są większe niż siły przylegania (adhezji) na granicy faz A-B.

Miarą napięcia powierzchniowego jest praca, jaką trzeba wykonać, by utworzyć jednostkową powierzchnię cieczy, co można wyrazić wzorem:

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta S} \text{ (jednostką w SI J/m}^2\text{)}.$$

gdzie:

γ (używa się też oznaczenia σ) – napięcie powierzchniowe,

ΔW – praca potrzebna do utworzenia powierzchni ΔS ,

ΔS – pole powierzchni.

Powyższy wzór jest równoważny:

$$\gamma = \frac{F}{l} \text{ (jednostką w SI N/m = J/m}^2\text{)}.$$

gdzie: F – siła napięcia powierzchniowego działająca równolegle do powierzchni cieczy, dążąca do zmniejszenia powierzchni cieczy, l – długość odcinka na którym działa siła.

Wzór ten odpowiada definicji napięcia powierzchniowego: Napięciem powierzchniowym γ nazywa się siłę styczną do powierzchni cieczy, działającą na jednostkę długości obrzeża powierzchni cieczy.

W termodynamice napięcie międzyfazowe definiuje wzór:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P,T},$$

gdzie G to entalpia swobodna zwana energią Gibbsa, a S wielkość powierzchni.

pK to ujemny logarytm dziesiętny ze stałej równowagi K odwracalnych reakcji chemicznych.

$$pK = -\log K$$

Taka postać jest bardzo przydatna, gdyż stałe równowagi przyjmują w wielu reakcjach bardzo małe lub bardzo duże wielkości (np. rzędu 10^{-6} lub 10^4) Analogicznie symbolu pX można użyć do opisywania następujących wartości:

$$\begin{aligned} pH &= -\log [H^+] \\ pK_a &= -\log K_a \\ pK_b &= -\log K_b \end{aligned}$$

gdzie K_a jest stałą dysocjacji kwasowej, a K_b stałą dysocjacji zasadowej. pK_a i pK_b są też miarą mocy kwasu i zasady.

Potencjał naładowanej powierzchni zanurzonej w cieczy opisywany jest przez teorię Gouy-Chapmana.

Rozkład jonów w pobliżu naładowanej powierzchni opisany jest równaniem:

$$C_i(x) = C_{i0} \exp\left(\frac{-z_i F \psi(x)}{RT}\right)$$

gdzie $C_i(x)$ to stężenie jonów w odległości x od powierzchni, $C_{i0}(x)$ to stężenie jonów w roztworze (daleko od powierzchni), z_i walencyjność danego jonu, $\psi(x)$ to potencjał elektrostatyczny w odległości x od powierzchni błony.

Potencjał redoks. Reakcje utlenienia-redukcji (redoksove) przebiegają zawsze między dwoma układami, dwiema parami utleniacz-reduktor:



o kierunku przebiegu reakcji w roztworze, w którym znajdują się wszystkie cztery jony (w przykładzie powyżej) decydować będzie różnica w potencjałach redoks E obu układów, a te zależą od standardowego potencjału redoks, wg wzoru:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{utl.}}}{c_{\text{red}}}$$

gdzie: E_0 - potencjał standardowy redoks układu, $c_{\text{utl.}}$ - stężenie formy utlenionej, c_{red} - stężenie formy zredukowanej.

Ponieważ jednak w szerokim zakresie zmian stosunku stężeń formy zredukowanej i utlenionej (20-80%) potencjały redoks zmieniają się o mniej niż 0,1 V w stosunku do E_0 , z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że o kierunku reakcji redoks będzie decydowała wartość E_0 . **Utleniać się** będzie ten układ, którego E_0 będzie mniejszy (układ o mniejszym potencjale standardowym jest reduktorem).

Przewodnictwo roztworów. Roztwory elektrolitów w wyniku migracji jonów przewodzą prąd elektryczny. Zatem określenie wielkości charakteryzujących przewodnictwo może dostarczyć informacji o liczbie jonów obecnych w roztworze a zatem w efekcie do ilościowego oznaczenia (w przypadku mocnych elektrolitów) bądź wyznaczenia stałej dysocjacji (dla słabych elektrolitów).

Podstawowym pomiarem stosowanym w badaniach ruchu jonów jest pomiar przewodności L roztworu będącej odwrotnością jego oporu R ($L = 1/R$). Opór wyrażamy w omach Ω , zatem jednostką przewodności próbki jest Ω^{-1} . Jednostka ta nosi obecnie nazwę simensa, $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$. Oporność R przewodnika o oporności właściwej ρ , długości l i polu

przekroju A dana jest wzorem: $R = \frac{l}{A} \cdot \rho$. Analogicznie przewodność L dla roztworu elektrolitu

$$L = \frac{A}{l} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{1}{k} \cdot \kappa$$

gdzie κ jest przewodnością właściwą, k zaś stałą naczynka konduktometrycznego. Jeżeli przewodnictwo wyrazimy w S, wymiary zaś podamy w m to w układzie SI jednostką κ jest $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Przewodnictwo właściwe roztworu zależy od liczby obecnych w nim jonów, dlatego zazwyczaj wprowadza się przewodnictwo molowe Λ_m zdefiniowane jako:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

gdzie c jest molowym stężeniem wprowadzonego elektrolitu. W układzie SI przewodnictwo molowe wyrażamy w $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$. Typowe wartości przewodnictwa molowego wynoszą około $10 \text{ mS} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ (gdzie $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$).

Gdyby przewodnictwo właściwe κ było proporcjonalne do stężenia elektrolitu, to jego przewodnictwo molowe byłoby od stężenia niezależne. Jednakże, w praktyce stwierdzono, że przewodnictwo molowe zmienia się ze stężeniem. Jednym z powodów takiej zależności jest fakt, że liczba jonów w roztworze nie musi być wcale proporcjonalna do stężenia elektrolitu. Przykładowo, stężenie jonów w roztworze słabego kwasu zależy od stężenia tego kwasu w sposób dość złożony, a podwojenie stężenia nie powoduje dwukrotnego zwiększenia liczby jonów. Co więcej, ponieważ jony silnie ze sobą oddziałują przewodnictwo roztworu nie jest ściśle proporcjonalne do liczby obecnych jonów. Przyjmując konkretny model mikroskopowy (np. oddziaływań z polem elektrycznym czy lepkości) można otrzymać zależność przewodności molowej od stężenia.

Dla elektrolitów mocnych ulegających praktycznie całkowitej dysocjacji stężenie jonów w roztworze jest proporcjonalne do stężenia wprowadzonego elektrolitu. Obszerne badania przeprowadzone w XIX wieku przez Kohlrauscha wykazały, że przy niskich stężeniach przewodnictwo molowe mocnych elektrolitów zależy od kwadratowego pierwiastka ze stężenia:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - Kc^{1/2}$$

Zależność ta nosi nazwę prawa Kohlrauscha. Stała Λ_m° jest granicznym przewodnictwem molowym, czyli przewodnictwem molowym przy stężeniu zmierzającym do zera (gdy efektywnie jony znajdują się nieskończenie daleko od siebie i nie oddziałują ze sobą). Stwierdzono, że stała K w większym stopniu zależy od stechiometrii elektrolitu (tj. czy jest on typu MA, czy też M_2A itp.), niż od jego rodzaju.

Kohlrausch wykazał również, że stałą Λ_m° można wyrazić jako sumę wkładów pochodzących od poszczególnych jonów. Jeśli graniczne molowe przewodnictwo kationów oznaczymy za pomocą λ_+ , anionów zaś λ_- , wówczas prawo niezależnej migracji jonów przyjmuje postać

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

gdzie ν_+ i ν_- oznaczają liczbę kationów i anionów we wzorze stechiometrycznym elektrolitu (np. $\nu_+ = \nu_- = 1$ dla KCl, a $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$ dla $BaCl_2$). Ten prosty wynik, który można zrozumieć przyjmując, że jony poruszają się niezależnie, gdy stężenie zmierza do zera, pozwala na określenie granicznego przewodnictwa molowego dowolnego elektrolitu mocnego na podstawie danych tablicowych.

Ponieważ szybkość wędrówki określa szybkość transportu ładunku przez roztwór możemy oczekiwać, że ze wzrostem lepkości roztworu oraz rozmiarów jonów, przewodnictwo roztworu będzie maleć. Dla dużych jonów przewidywania te znajdują potwierdzenie doświadczalne, lecz zależność taka nie jest spełniona dla jonów o niewielkich rozmiarach. Przykładowo, przewodnictwo molowe jonów PO_4^{3-} i $[Fe(CN)_6]^{3-}$ odpowiednio wynoszą 20,7 i 30,3 $mSm^2 mol^{-1}$. Natomiast dla metali alkalicznych przewodnictwo jonowe

rośnie od Li^+ do Cs^+ pomimo, że ich promień jonowy także rośnie. Paradoks ten można wyjaśnić, jeśli uświadomimy sobie, że jony o niewielkich rozmiarach wytwarzają silniejsze pole elektryczne niż jony większe, przeto ulegają one silniejszej solwatacji. Zatem jon o małym promieniu jonowym może posiadać większy promień hydrodynamiczny, gdyż migrując przez roztwór ciągnie on ze sobą więcej cząsteczek rozpuszczalnika.

Siła jonowa (ang. ionic strength), I - miara występujących w roztworze oddziaływań międzyjonowych, określa wpływ wszystkich obecnych w roztworze jonów na ich zachowanie oraz oddziaływanie z polem elektrycznym. Dla prostych elektrolitów 1:1 zawierających tylko jony 1-wartościowe, np. HCl, NaOH czy NaCl siła jonowa jest równa ich stężeniu molowemu, natomiast siła jonowa dla elektrolitu typu 2:2, np. MgSO_4 jest już czterokrotnie większa niż jego stężenie.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Siła jonowa:

gdzie: c_i stężenie jonu (molowe $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ lub molarne $[\text{mol}/\text{kg}]$), z_i ładunek jonu, n - całkowita ilość rodzajów jonów w roztworze.

Bezpośredni wpływ siły jonowej przejawia się m.in. w zmianie tzw. współczynników aktywności jonów f (często używa się też symbolu γ). Np. wzrost siły jonowej wywołując spadek współczynników aktywności powoduje, że określone jony zachowują się jakby ich było mniej, czyli wykazują mniejszą aktywność, $a_i = c_i f_i$. Wpływ siły jonowej na współczynniki aktywności najczęściej opisuje się za pomocą równania Debye'a-Hückela.

Tzw. efekt solny oznaczający zwiększenie rozpuszczalności soli trudno rozpuszczalnej spowodowane dodatkiem innej soli, która nie tworzy z jonami pierwszej z soli związków kompleksowych ani innych soli trudno rozpuszczalnych, jest spowodowany właśnie spadkiem współczynników aktywności. Odpowiada to zmianie tzw. *stężeniowego* iloczynu rozpuszczalności soli, podczas gdy termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności wyrażony poprzez aktywności jonów pozostaje niezależny od stężeń innych jonów i cząsteczek w roztworze. Podobny wpływ obserwuje się w przypadku *stężeniowych* stałych dysocjacji (jonizacji) kwasów i zasad.

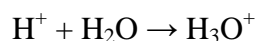
Skala pH - to ilościowa skala kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych. Skala ta jest oparta na aktywności jonów hydroniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w roztworach wodnych.

Tradycyjnie pH definiuje się jako:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

czyli ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów hydroniowych wyrażonych w molach na decymetr sześcienny. Współcześnie jednak nie jest to ścisła definicja tej wielkości.

Pojęcie pH wprowadził duński biochemik Søren Sørensen w 1909 r. Oryginalnie pH zostało zdefiniowane jako minus logarytm stężenia jonów wodorowych (H^+). Współczesne badania wykazały jednak, że wolne jony wodorowe (wolny proton) nigdy nie występują w roztworach wodnych, gdyż ulegają natychmiast solwatowaniu wg równania:



W wielu podręcznikach jednak, dla uproszczenia, pomija się ten fakt i nadal podaje się starą definicję skali pH.

Stała Debye'a – parametr opisujący siłę ekranowania ładunku zanurzonego w roztworze zawierającym jony:

$$\kappa^2 = \left(\frac{F^2}{RT \epsilon \epsilon_0} \right) \sum_i C_{i0} z_i^2$$

gdzie z_i walencyjność danego jonu; $C_{i0}(x)$ to stężenie jonów w roztworze (daleko od powierzchni)

Stała dysocjacji – stała równowagi reakcji dysocjacji czyli rozpadu związków chemicznych na poszczególne jony, pod wpływem rozpuszczalnika, lub pod wpływem np. działania silnego pola elektrycznego.

Przykładowo dla kwasu HA, ulegającemu reakcji dysocjacji w wodzie:

$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ stała równowagi K ma postać:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

dla rozcieńczonych roztworów, dla których stężenie wody jest praktycznie stałe, dla uproszczenia stałą dysocjacji definiuje się jako

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Stężenie to stosunek ilości substancji rozpuszczonej do objętości, masy lub ilości roztworu albo rozpuszczalnika:

molowe — ilość moli substancji rozpuszczonej w 1 dm³ (1 000 ml) roztworu

procentowe — masa substancji rozpuszczonej zawarta w 100 g roztworu

ułamek molowy — stosunek ilości moli jednej substancji do sumarycznej ilości moli wszystkich substancji wchodzących w skład roztworu bądź mieszaniny gazów

molalne — ilość moli substancji rozpuszczonej przypadająca na 1 000 g rozpuszczalnika (rzadko stosowane, najczęściej przy obliczeniach związanych z prawem Raoult'a)

Substancje amfifilowe – surfaktanty. Surfaktant (ang. *SURFace ACTIVE AgeNT* - "substancja powierzchniowo czynna") – każdy związek chemiczny, który posiada zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego cieczy, ułatwiający zdolność zwilżania powierzchni ciał stałych przez te cieczy, a także umożliwiające względne mieszanie dwóch cieczy, które naturalnie tworzą dwie niemieszalne fazy (np: woda i olej).

Są to związki chemiczne o właściwościach amfifilowych, można podzielić je na cztery rodzaje: anionowe, kationowe, niejonowe oraz amfoteryczne. Są to zwykle związki o wydłużonym kształcie, które są od jednej strony hydrofilowe ("lubiące wodę"), a z drugiej hydrofobowe ("nie lubiące wody"). Związki amfifilowe samorzutnie gromadzą się na powierzchni cieczy, a dokładnie na jej styku z inną fazą, po to aby ich część "nie lubiąca" tej cieczy znajdowała się poza jej objętością, przy okazji "rozbijając" strukturę tego styku, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego.

Surfaktanty posiadają wiele praktycznych zastosowań. Są one stosowane m.in jako:

- detergenty - podstawowy składnik wszelkich środków czyszczących,
- emulgatory - stosowane w farbach, kosmetykach i przemyśle spożywczym
- środki pianotwórcze,
- niektóre rodzaje antybiotyków i herbicydów.

Surfaktanty w fizjologii człowieka spełniają bardzo ważną rolę. Występują np. po wewnętrznej stronie pęcherzyków płucnych i zmniejszają napięcie powierzchniowe dążące do zmniejszenia objętości pęcherzyków. Dzięki temu zmniejszają opory sprężyste występujące w pracy oddechowej płuc.

Współczynnik podziału – w chemii i farmacji, współczynnik podziału (P) oraz współczynnik dystrybucji (D) to stosunek stężeń substancji w dwóch nie mieszających się fazach w warunkach równowagi. Stałe te są miarą względnej rozpuszczalności substancji w tych dwóch fazach.

Zazwyczaj jedną fazę tworzy woda podczas gdy drugą - oktanol. Zatem obie liczby są miarą jak hydrofilowa lub jak hydrofobowa jest dana substancja.

Współczynnik podziału i log P

Współczynnik podziału to stosunek stężeń formy niezjonizowanej substancji pomiędzy dwoma fazami. Aby zmierzyć współczynnik podziału zjonizowanej substancji, pH fazy wodnej należy tak dobrać aby większość tej substancji była nie zjonizowana. Logarytm stosunku stężeń nie zjonizowanej substancji jest nazywany logP.

$$\log P_{oct/woda} = \log \left(\frac{[C]_{oc\ tan\ ol}}{[C]_{woda}^{niezjonizowane}} \right)$$

Współczynnik dystrybucji logD

Współczynnik dystrybucji to stosunek sum stężeń wszystkich form związku (zjonizowanej i nie zjonizowanej) w każdej z faz. Aby zmierzyć współczynnik dystrybucji to pH fazy wodnej buforujemy do specyficznej wartości pH tak aby nie była ona zmieniona przez obecność badanego związku. Logarytm tego ułamka sum stężeń zwany jest logD.

$$\log D_{oct/woda} = \log \left(\frac{[C]_{oc\ tan\ ol}}{[C]_{woda}^{niezjonizowane} + [C]_{woda}^{zjonizowane}} \right)$$

LogD zależy od pH fazy wodnej.