ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Кафедра технологии электрохимических производств

Расчет коэффициентов активности

Методические указания для выполнения курсовой работы по дисциплине «Введение в теорию растворов электролитов»

для студентов, обучающихся по

направлению 240100 – химическая технология и биотехнология (профиль технология электрохимических производств)

Екатеринбург

2013г

УДК 541.13

Составители:

профессор, д-р хим. наук Рудой Валентин Михайлович

профессор, д-р хим. наук Останина Татьяна Николаевна,

Научный редактор профессор д-р хим.наук Ирина Борисовна Мурашова

#### Расчет коэффициентов активности: Методические указания для выполнения расчетной работы по дисциплине «Введение в теорию растворов электролитов»/ В.М. Рудой, Т.Н.Останина. Екатеринбург: УГТУ-УПИ 2009.12с.

В методических указаниях излагаются основы расчета коэффициентов активности. Показана возможность расчета этой величины на основе различных теоретических моделей.

Библиогр.: 5 назв. 1 Табл.

# Подготовлено кафедрой «Технология электрохимических производств».

###### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Введение | | 4 |
|  | Современные представления о механизме образования растворов электролитов. Равновесные электроды | 4 |
|  | Варианты заданий на курсовую работу | 8 |
| Библиографический список | | 12 |

## ВВЕДЕНИЕ

Теоретические представления о строении растворов впервые были сформулированы в теории электролитической диссоциации Аррениуса:

1. Электролитами называются вещества, которые при растворении в соответствующих растворителях (например, вода) распадаются (диссоциируют) на ионы. Процесс называется электролитической диссоциацией. Ионы в растворе представляют собой заряженные частиц, которые ведут себя подобно молекулам идеального газа, то есть не взаимодействуют друг с другом.

2. Не все молекулы распадаются на ионы, а только некоторая доля *α*, которая называется степенью диссоциации

 , где *n* – количество распавшихся молекул, *N* – общее количество молекул растворенного вещества. 0<α<1

3. К процессу электролитической диссоциации применим закон действующих масс.

Теория Аррениуса позволила рассчитать ряд важных свойств растворов электролитов, однако ей свойственны и серьезные недостатки:

1. Теория не учитывает взаимодействия ионов с диполями воды, то есть ион-дипольное взаимодействие. Однако именно этот тип взаимодействия определяет физические основы образования ионов, объясняет причины диссоциации и устойчивость ионных систем.
2. Теория не учитывает ион-ионного взаимодействия. Ионы заряженные частицы и в силу этого воздействуют друг на друга. Пренебрежение этим взаимодействием приводит к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса.

В силу этого в дальнейшем возникли теория сольватации и теория межионного взаимодействия.

**Современные представления о механизме образования растворов электролитов. Равновесные электроды**

Процесс образования ионов и устойчивость растворов электролитов (ионных систем) невозможно объяснить без учета сил взаимодействия между ионами и молекулами растворителя (ион-дипольное взаимодействие) и ион-ионного взаимодействия. Всю совокупность взаимодействий можно формально описать, используя вместо концентраций (*Ci*) активности ионов (*ai*)

, (1)

где *f*i – коэффициент активности i-го сорта ионов.

В зависимости от формы выражения концентраций иммется 3 шкалы активносетй и коэффициентов активности: с-шкала молярная (моль/л или Моль/м3); m – шкала моляльная (моль/кг); N – рациональная шкала (отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в объеме раствора). Соответственно: f, fm, fN, a, am, aN.

При описании свойств растворов электролитов используют понятия активности соли

 (2)

и средней ионной активности

, (3)

где , а  и  - стехиометрические коэффициенты катиона и аниона, соответственно;

*С* – молярная концентрация растворенного вещества;

 - средний коэффициент активности.

***Основные положения теории растворов сильных электролитов Дебая и Гюккеля:***

1. Между ионами действуют только электростатические силы.

2. При расчете кулоновского взаимодействия предполагается, что диэлектрическая проницаемость раствора и чистого растворителя равны.

3. Распределение ионов в потенциальном поле подчиняется статистике Больцмана.

В теории сильных электролитов Дебая и Гюккеля при определении коэффициентов активности рассматриваются 2 приближения.

В первом приближении при выводе выражения для среднего коэффициента активности предполагается, что ионы представляют собой материальные точки (размер иона ) и между ними действует силы электростатического взаимодействия:

 , (4)

 - коэффициент активности в рациональной шкале (N – концентрация, выраженная в мольных долях);

*T*- температура;

*ε* – диэлектрическая проницаемость среды (растворителя);

 - ионная сила раствора, моль/л, *k* – количество видов ионов в растворе;

.

Для расчета коэффициента активности в моляльной шкале используют соотношение

 , (5)

 - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;

 - молярная масса растворителя, кг/моль.

Расчет среднего коэффициента активности по первому приближению справедлив для разбавленных растворов сильных электролитов.

Во втором приближении Дебай и Гюккель учли, что ионы имею конечный размер, равный *a*. Под размером иона подразумевается минимальное расстояние, на которое ионы могут приблизиться друг к другу. Значения размера некоторых ионов представлены в таблице.

Таблица 1. Значения параметра *а*, характеризующего размер ионов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Катионы | *а,* нм | Анионы | *а,* нм |
| H+ | 0,9 | F-, Cl-, Br-, I-, CN-, NO2-, NO3-, OH-, CNS- | 0,3 |
| Li+ | 0,6 | IO3-, HCO3-, H2PO4-, HSO3-, SO42- | 0,4 |
| Na+, Hg2+2 | 0,4 | CO32-, SO3- | 0,5 |
| K+ | 0,3 | PO43-, Fe(CN)63- | 0,4 |
| Rb+, Cs+, NH4+, Tl+, Ag+ | 0,25 |  |  |
| Mg2+, Be2+ | 0,8 |  |  |
| Ca2+, Cu2+, Zn2+, Sn2+, Mn2+, Fe2+, Ni2+, Co2+ | 0,6 |  |  |
| Pb2+, Sr2+, Ba2+, Ra2+, Cd2+, Hg2+, | 0,5 |  |  |
| Fe3+, Al3+, Cr3+, Sc3+, Y3+, La3+, In3+, Ce3+, | 0,9 |  |  |
| Sn4+ | 0,11 |  |  |

В результате теплового движения ионы в растворе электролита располагаются вокруг иона, произвольно выбранного за центральный, в виде сферы. Все ионы раствора равноценны: каждый окружен ионной атмосферой и, в то же время, каждый центральный ион входит в состав ионной атмосферы другого иона. Гипотетическая ионная атмосфера имеет равный по величине и противоположный по знаку заряд относительно заряда центрального иона. Радиус ионной атмосферы обозначают, как .

Если размеры катиона и аниона близки, то по второму приближению Дебая и Гюккеля можно определить средний коэффициент активности:

, (6)

где , . (7)

Выражения для коэффициентов активности катиона и аниона имеют вид:

 и 

По известным коэффициентам активности отдельных ионов можно рассчитать среднеионный коэффициент активности: .

Теория Дебая и Гюккеля применима для разбавленных растворов. Основной недостаток этой теории состоит в том, что в учитываются только силы кулоновского взаимодействия между ионами.

***Расчет коэффициентов активности по Робинсону-Стоксу и Икеда.***

При выводе уравнения для среднего коэффициента активности Робинсон и Стокс учили тот факт, что ионы в растворе находятся в сольватированном состоянии:

,(8)

где  - активность растворителя зависит от осмотического коэффициента (*φ*), ;

 - количество молекул растворителя, связанных с одной молекулой растворенного вещества; *α*i – число гидратации i-го иона.

Икеда предложил более простую формулу для расчета моляльного среднеионного коэффициента активности

. (9)

Уравнение Робинсона-Стокса позволяет рассчитывать коэффициенты активности 1-1 валентных электролитов до концентрации 4 кмоль/м3 с точностью до 1%.

***Определение среднеионного коэффициента активности электролита в смеси электролитов.***

Для случая, когда в растворе имеется два электролита *В* и *Р* часто выполняется правило Харнеда:

, (10)

где  среднеионный коэффициент активности электролита *В* в присутствии электролита *Р*

 - среднеионный коэффициент активности *В* в отсутствие *Р*,

 - полная моляльность электролита, которая рассчитывается как сумма моляльных концентраций электролитов *В* и *Р*,

. (11)

Здесь *hB* и *hP* – количество молекул растворителя, связанных с одной молекулой электролита *В* и *Р*, соответственно, а  - осмотические коэффициенты электролитов *В* и *Р*.

Тематика курсовых работ по дисциплине

для студентов заочной формы обучения

1. Пользуясь справочными данными рассчитать моляльный средний ионный коэффициента активности электролита заданной концентрации по первому и второму приближению Дебая и Гюккеля.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Электролит | Концентрация, моль/м3 | Температура, 0С |
| 1 | AlCl3 | 0,9 | 18 |
| 2 | AlCl3 | 1,65 | 20 |
| 3 | AlCl3 | 2,85 | 22 |
| 4 | AlCl3 | 4,05 | 23,6 |
| 5 | AlCl3 | 5,25 | 25,2 |
| 6 | KCl | 6,45 | 26,8 |
| 7 | KCl | 7,65 | 28,4 |
| 8 | KCl | 8,85 | 30 |
| 9 | KCl | 10,1 | 28,6 |
| 10 | KCl | 11,3 | 27,2 |
| 11 | Na3PO4 | 1,13 | 25,8 |
| 12 | Na3PO4 | 1,49 | 24,4 |
| 13 | Na3PO4 | 1,96 | 23 |
| 14 | Na3PO4 | 2,59 | 21,6 |
| 15 | Na3PO4 | 3,42 | 23,4 |