

УДК 536.7

РАСЧЕТ СРЕДНЕИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Д. А. КНЯЗЕВ, С. Г. САМОХВАЛОВ, А. В. БОЧКАРЕВ, В. В. КРАСНОЩЕКОВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

В статье дано описание программы для расчета среднеионных коэффициентов активности солей в смешанных растворах сильных электролитов. Полученные значения этих коэффициентов могут быть использованы для калибровки ионоселективных электродов при проведении анализа засоленных почв.

Для химической характеристики почвенных профилей, диагностики почв с целью их группировки, оценки подвижности ионов и солей в почвах необходимо знать среднеионные коэффициенты солей, содержащихся в почвенных вытяжках. Таким образом, расчет коэффициентов активности электролитов в многокомпонентных системах представляет собой важную практическую задачу, для решения которой предложены различные методы [1, 4, 7, 8].

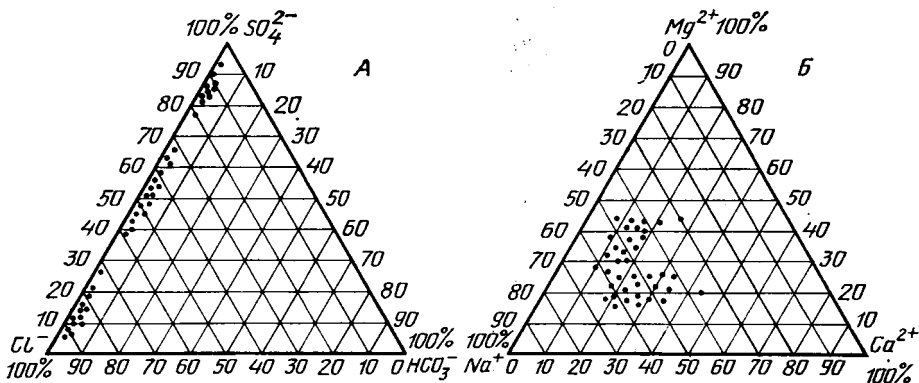
Существующие теории сильных электролитов пригодны лишь для очень разбавленных растворов либо содержат эмпирические параметры и очень сложны [2, 7], поэтому на первый план выдвигаются термомономические методы расчета, позволяющие определить свойства смешанного раствора исходя из известных свойств бинарных растворов. В частности, для растворов смеси с общим ионом эффективны методы, основанные на правиле Здановского [1], согласно которому при смещении бинарных изопиестических (т. е. с одинаковой активностью воды) растворов солей с общим ионом в отсутствие химической реакции активность воды не изменяется. Правило Здановского дает возможность определить активность растворителя и другие свойства смешанного раствора.

Нами была составлена программа расчета среднеионных коэффициентов активности солей в смешанном растворе с использованием правила Здановского (на языке ФОРТРАН IV для ЭВМ типа ЕС и СМ), с помощью которой рассчитаны среднеионные коэффициенты активности γ^\pm KCl,

NaCl и CaCl₂ в системе KCl—NaCl—CaCl₂—H₂O, а также NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ в системе NaCl—MgCl₂—CaCl₂—H₂O. Некоторые результаты приведены в таблице.

Рассчитанные коэффициенты активности могут быть использованы при калибровке ионоселективных электродов, предназначенных для анализа хлоридных и хлоридно-сульфатных почвенных растворов. Как видно из треугольных диаграмм (рисунков), ионный состав почвенных вытяжек засоленных почв сильно варьирует, поэтому величины γ^\pm рассчитываются в соответствующих пределах концентраций.

При использовании правила Здановского для расчета γ^* необходимо располагать информацией о бинарных растворах, а именно: о зависимостях активности воды a_w и γ^* от концентрации C в бинарном растворе каждого электролита. Нами были взяты соответствующие данные из работ [1, 5]. В литературе они приведены в форме таблиц с весьма значительным шагом, и для практического применения правила Здановского нужна интерполяция. Кроме того, требуются как прямые зависимости $a_w = a(C)$ и $\gamma^* = \gamma^*(C)$, так и обратные. В этой связи при ручном счете пользуются графиками $a_w = a(C)$ и $\gamma^* = \gamma(C)$. В разработанной нами программе указанные зависимости хранятся в памяти в виде таблиц, что обуславливает необходимость применения численных методов интерполяции. Для обработки таблиц мы использовали слайд-аппроксимацию, в частности подпрограммы работы с кубическими слайдами [6].



Треугольная анионная (А) и катионная (Б) диаграммы состава водных вытяжек сульфатно-хлоридных засоленных почв.

**Среднеионные коэффициенты активности
NaCl, KCl и CaCl₂ в системе
NaCl—KCl—CaCl₂—H₂O при 300 К**

KCl	CaCl ₂			
	0	0,01	0,10	0,20
Концентрация NaCl 0 моль/л				
0	1,0	0,810	0,699	0,664
	1,0	0,819	0,689	0,658
0,01	1,0	0,811	0,517	0,471
	0,892	0,814	0,699	0,667
	0,903	0,820	0,689	0,658
0,10	0,822	0,706	0,514	0,471
	0,773	0,760	0,689	0,672
	0,769	0,753	0,685	0,657
0,20	0,594	0,575	0,493	0,467
	0,725	0,717	0,691	0,670
	0,717	0,710	0,673	0,653
	0,522	0,515	0,481	0,462
NaCl 0,01 моль/л				
0	0,903	0,817	0,700	0,668
	0,913	0,823	0,689	0,658
0,01	0,830	0,709	0,514	0,471
	0,867	0,810	0,700	0,671
	0,875	0,814	0,689	0,657
0,10	0,762	0,682	0,511	0,471
	0,769	0,757	0,689	0,671
	0,764	0,749	0,685	0,658
0,20	0,585	0,568	0,492	0,467
	0,722	0,713	0,689	0,670
	0,714	0,708	0,672	0,653
	0,518	0,512	0,480	0,462
NaCl 0,1 моль/л				
0	0,778	0,765	0,695	0,674
	0,774	0,757	0,691	0,660
0,01	0,598	0,578	0,497	0,469
	0,773	0,760	0,694	0,674
	0,764	0,751	0,691	0,660
0,10	0,587	0,569	0,496	0,469
	0,734	0,726	0,695	0,674
	0,726	0,719	0,677	0,657
0,20	0,528	0,521	0,483	0,465
	0,709	0,708	0,682	0,674
	0,696	0,690	0,667	0,654
	0,499	0,495	0,472	0,461
NaCl 0,2 моль/л				
0	0,734	0,727	0,694	0,675
	0,726	0,721	0,675	0,657
0,01	0,528	0,522	0,483	0,465
	0,731	0,724	0,693	0,675
	0,724	0,719	0,675	0,657
0,10	0,525	0,519	0,482	0,465
	0,712	0,710	0,685	0,677
	0,699	0,692	0,670	0,656
	0,501	0,496	0,474	0,463

Примечание. Для каждой концентрации солей в системе верхнее число — γ^{\pm} NaCl-среднее — γ^{\pm} KCl ниже — γ^{\pm} CaCl₂.

Составленная нами программа «работает» следующим образом. Сначала вводятся исходные данные — концентрации солей в растворе (моль/л), в котором требуется определить среднеионные коэффициенты активности. Затем эти концентрации переводятся в мольные проценты. Необходимые для этого данные о плотности растворов

также хранятся в памяти в виде таблиц и обрабатываются с помощью слайдов. Затем методом последовательных приближений рассчитывается активность воды в смешанном растворе a' . Для этого находится общая (суммарная) концентрация солей в растворе $C = C_{\Sigma} C_{NaCl} + C_{CaCl_2} + C_{KCl}$. Здесь C — концентрация в массовых процентах. (Для определенности мы записываем выражения только для системы NaCl—KCl—CaCl₂—H₂O.) Для каждой соли с помощью интерполяции определяется a' , соответствующая концентрации данной соли в бинарном растворе. В дальнейшем рассчитывается первое приближение к a'

$$a' = a'_{NaCl} \frac{C_{NaCl}}{C_{\Sigma}} + a'_{KCl} \frac{C_{KCl}}{C_{\Sigma}} + a'_{CaCl_2} \frac{C_{CaCl_2}}{C_{\Sigma}} \quad (1)$$

и с помощью интерполяции определяются концентрации (в массовых процентах) би-

нарных растворов X'_{NaCl} , X'_{KCl} и X'_{CaCl_2}

активность воды в которых равна a'

Далее рассчитывается

$$A = \frac{C_{NaCl}}{X'_{NaCl}} + \frac{C_{KCl}}{X'_{KCl}} + \frac{C_{CaCl_2}}{X'_{CaCl_2}} \quad (2)$$

и искомые концентрации X бинарных растворов, изопиестических с исходным смешанным

$$\begin{aligned} X_{NaCl} &= AX'_{NaCl}, \\ X_{KCl} &= AX'_{KCl}, \\ X_{CaCl_2} &= AX'_{CaCl_2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для контроля сходимости определяются соответствующие найденным концентрациям X'_{NaCl} , X'_{KCl} и X'_{CaCl_2} , значения \hat{a} и их среднее арифметическое \bar{a} . Если все найденные значения \hat{a} отличаются от \bar{a} менее чем на заданный для точности допуск ϵ

$$|a_i - \bar{a}| < \epsilon, \quad i = NaCl, KCl, CaCl_2. \quad (4)$$

то решение считается законченным, и в качестве искомой активности воды в смешанном растворе принимается величина \hat{a} . Если же условие (4) не удовлетворяется хотя бы для одной из солей, то выполняется следующий итерационный шаг, для чего описанная процедура расчета повторяется начиная с формулы (2). При этом в формуле (2) используются концентрации, определенные на основании значения \bar{a} , полученного в предыдущем шаге. В программе максимальное число итераций ограничено числом 30, однако расчеты показали, что сходимость к заданной точности достигается обычно за одну итерацию при $\epsilon = 0,0005$.

Если суммарная концентрация солей превышает 1 моль/л, то сходимость не достигается, причем после двух или трех итераций сходимость не улучшается и приходится довольствоваться меньшей точностью ($\epsilon = 0,002$), при которой сходимость достигается за одну-две итерации при суммарной концентрации солей 1,5 моль/л. Отметим, что можно было бы не использовать итерационную процедуру, а непосредственно решать уравнение

$$\frac{C_{\text{NaCl}}}{X_{\text{NaCl}}} + \frac{C_{\text{KCl}}}{X_{\text{KCl}}} + \frac{C_{\text{CaCl}_2}}{X_{\text{CaCl}_2}} = 1 \quad (5)$$

путем прямой минимизации функционала

$$\varphi(\tilde{a}) = \left| \frac{C_{\text{NaCl}}}{X_{\text{NaCl}}} + \frac{C_{\text{KCl}}}{X_{\text{KCl}}} + \frac{C_{\text{CaCl}_2}}{X_{\text{CaCl}_2}} - 1 \right| \quad (6)$$

как функции от \hat{a} . Такой метод был бы математически более строгим. Однако мы выбрали именно итерационный метод, так как в нашу задачу входило получение наиболее компактного алгоритма, пригодного в перспективе для программирования микропроцессоров, встроенных в аналитические приборы.

После того как значение активности воды в смешанном растворе \hat{a} определено с помощью описанной выше итерационной процедуры, программа «рассчитывает» γ^{\pm} по формуле, взятой из [8]

$$\gamma_{\text{NaCl}}^{\pm} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{NaCl}}^* \cdot \gamma_{\text{NaCl}}^*}{V_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{NaCl}} + V_{\text{KCl}} \cdot m_{\text{KCl}} + V_{\text{CaCl}_2} \cdot m_{\text{CaCl}_2}} \quad (7)$$

(и аналогично для KCl и CaCl₂). В этой формуле V — число частиц, на которое распадается данная соль в растворе; γ^* — среднеионный коэффициент активности; m^* — моляльная концентрация соли в бинарном растворе, имеющем активность воды \hat{a} .

Заключение

Предложен способ расчета среднеионных коэффициентов активности многокомпонентных систем, основанный на применении правила Здановского. Полученные значения среднеионных коэффициентов активности солей могут быть использованы для калибровки ионоселективных электродов при проведении анализа засоленных почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. В и к т о р о в М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. — Л.: Химия, 1972. — 2. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976. — 3. М и к у л и н Г. И., В о з н е с е н с к а я И. Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. Растворы трех солей с общим ионом. — В сб.: Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, с. 330—345. — 4. Р я б и н В. А., О с т р о у м о в М. А., С в и т
- Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. — Л.: Химия, 1977. — 5. Справочник химика. Т. III. — Л.: Химия, 1965. — 6. Ф о р с а й т Дж., М о л ь к о л ь м М.* М о у л е р К- Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980. — 7. P i t z e r K. S. — Chem. Eng. Thermodyn. 2nd World Congr. Montreal, Oct. 4—9, 1981, Ann. Arbor, Mich., p. 309—321. — 8. P i t z e r K. S. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1984, Pt. 1, 80, N 12, p. 3451—3454.

Статья поступила 24 ноября 1986 г.

SUMMARY

Technique for calculating mid-ion coefficients of multicomponent system activity based on Zdanovsky rule is suggested. The obtained values of mid-ion coefficients of salt activity may be applied to calibrate ion-selective electrodes used in saline soil analysis.