

Р.М.Гусейнов, М.Р.Карибов

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С учетом энергий кулоновского притяжения, борновского отталкивания электронных оболочек ионов и с использованием основных положений теории Дебая–Хюккеля получено термодинамическое уравнение для вычисления коэффициентов активности в водных растворах электролитов.

ВВЕДЕНИЕ. Для вычисления коэффициентов активности в растворах электролитов применяются уравнения Дебая–Хюккеля первого, второго и третьего приближений [1–3]. Попытки усовершенствования теории Дебая–Хюккеля были предприняты Робинсоном и Стоксом, Гронвеллом, Ламером и Сандвелом, Боголюбовым [4] и другими. Эти теории не могут объяснить наличие минимума на кривых зависимости логарифма коэффициента активности ($\ln \gamma_{\pm}$) от концентрации (\sqrt{c}). Многие уравнения содержат эмпирические и полуэмпирические параметры, лишённые определенного физического смысла. В настоящей работе предпринята попытка вывести термодинамическое уравнение для $\ln \gamma_{\pm}$, учитывающее, помимо кулоновских дальнедействующих сил, и силы борновского отталкивания электронных оболочек ионов. Эти силы существенны, особенно для концентрированных растворов электролитов, в которых расстояния между ионами сравнимы с их собственными размерами.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Вывод уравнения для вычисления коэффициентов активности электролита основан на исходных положениях теории Дебая–Хюккеля, то есть на применимости к ионной атмосфере уравнения Пуассона и функции распределения Максвелла–Больцмана.

Для энергии отталкивания электронных оболочек двух частиц квантовая механика дает следующее выражение [5]:

$$E_{\text{отт}} = bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right), \quad (1)$$

где ρ и b — константы отталкивания; r_i и r_j — радиусы i -го и j -го сорта ионов; r_{ij} — расстояние между i -м и j -м ионами. Параметр c_{ij} может быть рассчитан с помощью формулы [5]:

$$c_{ij} = 1 + \frac{z_i}{N_i} + \frac{z_j}{N_j}, \quad (2)$$

где z_i и z_j — алгебраические заряды; N_i и N_j — число электронов на внешнем электронном слое i -го и j -го ионов.

С учетом обоих видов энергии (кулоновского и борновского) распределение ионов можно записать в виде:

$$dn_+ = n_+^0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) dv, \quad (3)$$

$$dn_- = n_-^0 \exp\left[+\frac{e\phi}{kT} - \frac{bc_{ij}}{kT} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right)\right] dv, \quad (4)$$

где dv — единица объема; ϕ — потенциал в данной точке.

Находя плотность заряда как разность между числом положительных и отрицательных ионов в ионной атмосфере и зарядом ионов и подставляя эту плотность в уравнение Пуассона, получим:

$$\kappa^2 \phi = -\frac{4\pi}{D} z e \left\{ n_+^0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) - n_-^0 \exp\left[\frac{e\phi}{kT} - \frac{bc_{ij}}{kT} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right)\right] \right\}, \quad (5)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа; D — диэлектрическая постоянная среды.

После линеаризации экспонентов и учета первых двух и трех членов соответствующих рядов соотношение (5) может быть приведено к виду:

$$\nabla^2 \phi = \frac{4\pi z e n_0}{D k T} \left\{ 2e\phi - bc_{ij} \exp\left(\frac{r_i + r_j + r_{ij}}{\rho}\right) \right\}. \quad (6)$$

В уравнение (6) введем следующие обозначения:

$$\frac{8\pi n_0 e^2 z^2}{D k T} = \kappa^2, \quad (7)$$

$$\frac{4\pi n_0 e b c_{ij}}{DkT} = k' . \quad (8)$$

Принимая $a = r_i + r_j$ и переходя к сферическим координатам, уравнение Пуассона (6) приведем к виду:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = -2\phi - k' \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right). \quad (9)$$

Общим решением неоднородного дифференциального уравнения второго порядка при граничных условиях ($\phi \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ и $\phi \rightarrow \phi_{\text{мин}}$ при $\rho \rightarrow r_{\text{мин}}$) является следующее выражение:

$$j = \left[\frac{e}{D r_{ia}} - \frac{k'}{2} \cdot \frac{r_{\text{мин}}}{r_{ia}} \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right) \right] \cdot \exp\left[-\left(r_{ia} - r_{\text{мин}}\right)\right] + \frac{k'}{2} \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right), \quad (10)$$

где $r_{ia} = 1/\dots$ — радиус ионной атмосферы; $r_{\text{мин}}$ — минимальное расстояние между катионом и анионом.

Из соотношения

$$\frac{1}{2} e\phi = kT \ln \gamma_{\pm} \quad (11)$$

можно получить следующее выражение:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^2}{z D k T} \exp\left(r_{\text{мин}} - 1\right) - \frac{b c_{ij}}{4 k T} \frac{r_{\text{мин}}}{\rho} \cdot \exp\left(r_{\text{мин}} - 1\right) \cdot \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{b c_{ij}}{4 k T} \cdot \exp\left(\frac{a - r_{ij}}{\rho}\right). \quad (12)$$

В выражении (12) константы отталкивания ρ и b известны для кристаллического и газового состояний ионных кристаллов, но не для растворов; $D = \epsilon \epsilon_0$, где D — абсолютная диэлектрическая проницаемость; ϵ_0 — электрическая постоянная, равная в системе СИ $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м [6]; ϵ — диэлектрическая проницаемость воды, равная 80. Однако многие авторы учитывают изменение диэлектрической проницаемости вблизи иона. Например, Стокс [7] в своих расчетах использует эффективное значение $\epsilon_{\text{эф}} = 9$; $r_{\text{мин}}$ — минимальное расстояние между ионами, которое, как нам представляется, должно зависеть от концентрации электролита, так же, как и радиус ионной атмосферы.

Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

В выражении (12) все параметры имеют определенное физическое значение. Это обстоятельство существенно отличает его от аналогичных соотношений, полученных другими авторами (см., например, работу [3]). Тестирование данных выражения (12) было произведено для водного раствора поваренной соли при следующих значениях параметров: $c = 3.96$ моль/л; $r_{\text{мин}} = r_+ + r_- = 2.79 \cdot 10^{-10}$ м; $t = 25$ °С; $b = 0.46 \cdot 10^{-19}$ Дж; $c_i = 1$; $z_{ij} = 7.54 \cdot 10^{-10}$ м [7]. В соответствии с уравнением (12) можно получить следующее значение для $\ln \gamma_{\pm}$ (или $\lg \gamma_{\pm}$):

$$\ln \gamma_{\pm} = 0.0703 - 0.1868 + 0.4180 = 0.3016$$

$$\text{или } \lg \gamma_{\pm} = 0.4343 \ln \gamma_{\pm} = 0.1309.$$

Данное значение очень близко к экспериментальной величине, приведенной в работе [3].

РЕЗЮМЕ. З урахуванням енергій кулонівського тяжіння, борновського відштовхування електронних оболонок іонів і з використанням основних положень теорії Дебая–Хюккеля отримано термодинамічне рівняння для обчислення коефіцієнтів активності у водних розчинах електролітів.

SUMMARY. Taking into account Coulomb attraction and Born energy particles repulsion and using the main principles of Debye-Hückel theory a thermodynamic equation for calculating coefficients of electrolytic activity in water solutions is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1969.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2001.
4. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. -М.;Л.: Гостехиздат, 1946.
5. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
6. Чертов А.Г. Единицы физических величин. -М.: Высш. шк., 1977.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. -Л.: Химия, 1976.

Поступила 11.05.2012