

О линейной зависимости параметров бинарного взаимодействия катион–анион от плотности воды при высоких температурах для простой модели (SIT) коэффициентов активности

Е. С. Попова¹, А. В. Плясунов²

¹Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

²Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

zhenya000@mail.ru

Анализ теоретической модели для коэффициентов активности предсказывает, что параметр бинарного взаимодействия катион–анион постоянен в изохорных условиях и уменьшается с падением плотности воды. Регрессия экспериментальных величин коэффициентов активности ряда 1-1 электролитов показывает, что согласие эксперимента и теории наблюдается при $T > 370$ К или при плотности воды менее 950 кг м^{-3} .

Ключевые слова: коэффициенты активности, корреляция

Ссылка: Попова, Е.С., А.В. Плясунов (2012), О линейной зависимости параметров бинарного взаимодействия катион–анион от плотности воды при высоких температурах для простой модели (SIT) коэффициентов активности. *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

1. Теоретический анализ

При термодинамическом моделировании геохимических процессов необходимо знать коэффициенты активности ионов, γ . Известно, что при низких концентрациях электролита доминирующими являются силы электростатического притяжения и наблюдается уменьшение коэффициентов активности, при высоких же концентрациях – проявляются силы отталкивания и γ растут с ростом концентрации.

Наиболее точным методом для описания коэффициентов активности является метод Питцера [Pitzer, 1973], который включает в себя как электростатический вклад, так и вклады отталкивания, представленные как вириальный ряд по концентрациям частиц. Метод Питера использует большое число параметров, зависящих от T и P , которые определяются регрессией экспериментальных данных.

Для моделирования геохимических систем был бы полезен менее точный метод, если с его помощью можно было бы предсказывать величины коэффициентов активности при повышенных T и P . Таким методом можно считать SIT модель [Grenthe et al., 1997], которая может быть рассмотрена как упрощенная модель Питцера, так как SIT учитывает, в дополнение к электростатическому вкладу, только бинарные взаимодействия катион–анион. Следующее выражение принято в SIT модели для γ_i , коэффициента активности иона i :

$$\ln \gamma_i = DH + \sum_j b_{\gamma}(i, j)m_j \quad (1),$$

где DH обозначает электростатический член (базирующийся на теории Дебая-Хюккеля), b_{γ} – параметр бинарного взаимодействия катион – анион, j – противоион для i (т.е. если i – катион, то j – анион, и наоборот). Для среднеионных коэффициентов активности 1-1 электролита, γ_{\pm} , SIT дает следующее выражение:

$$\ln \gamma_{\pm} = DH + b_{\gamma}m \quad (2),$$

где m – моляльность электролита. Можно ли предсказать величины бинарного параметра b_{γ} при высоких T и P ?

ПОПОВА И ДР.: О ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Питцер [Pitzer, 1973, 1977] показал, что в результате комбинации “примитивной модели” для межмолекулярного потенциала средней силы и самого простого приближения для радиальной функции распределения катион-анион теория дает следующее выражение для коэффициентов активности 1-1 электролита в молярной шкале концентраций (C):

$$\ln \gamma_{\pm} = DH + 2 \cdot \frac{2\pi a^3}{3} C, \quad (3)$$

где a - твердосферный диаметр ионов.

Выражение (3) справедливо для молярной шкалы концентраций, в то время как уравнение (2) записано для моляльной шкалы концентраций. Отношение молярной и моляльной концентраций зависит от молекулярной массы электролита M и плотности раствора ρ , и в пределе низких концентраций приближается к плотности чистой воды ρ_1^* :

$$\frac{C}{m} = \frac{1000\rho}{1000 + mM} \approx \rho_1^* \quad (4).$$

Если соотнести константу уравнения (3) с параметром b_γ уравнения (2), то получаем:

$$b_\gamma \approx \frac{4\pi a^3}{3} \cdot \frac{C}{m} = const \cdot \frac{C}{m} \approx \rho_1^* \cdot const \quad (5).$$

Продолженный анализ позволяет предположить, что в изохорных условиях (при постоянной плотности воды) b_γ является константой. При изменении плотности воды b_γ пропорционален ρ_1^* , т.е. уменьшается при уменьшении плотности воды.

2. Анализ экспериментальных данных

Для проверки соотношения (5) из экспериментальных величин коэффициентов активности ряда 1:1 электролитов (HCl, LiCl, NaCl, NaBr) определены значения b_γ в широком интервале T и P (до 598 К и 150 МПа). Данные представлены графически на рисунках 1-4.

Анализ результатов показал, что при температурах ниже 370 К (или плотности воды более 950 кг м⁻³) параметр b_γ изменяется сложным образом и в общем случае не отвечает уравнению (5).

Однако при $T > 370$ К (или плотности воды менее 950 кг м⁻³) для всех исследованных систем b_γ примерно постоянен в изохорных условиях и линейно уменьшается с падением плотности воды.

Мы ожидаем, что уравнение (5) полезно для оценок параметра бинарного взаимодействия катион-анион при температурах 370 К и выше.

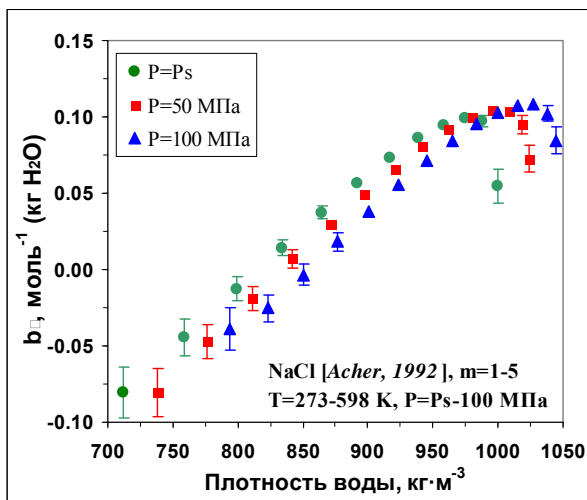


Рис. 1. Величины b_γ для NaCl

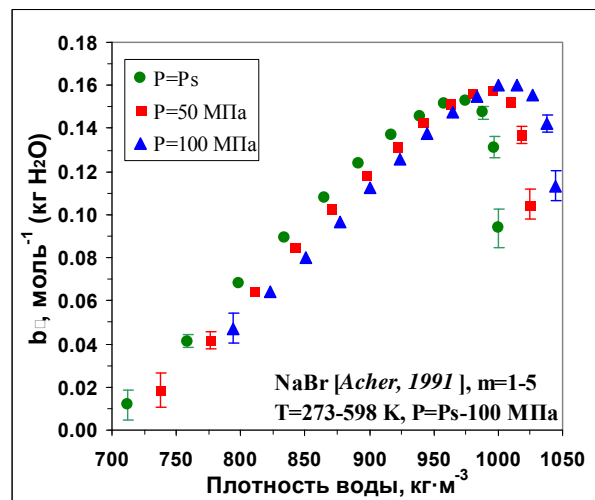


Рис. 2. Величины b_γ для NaBr

ПОПОВА И ДР.: О ЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

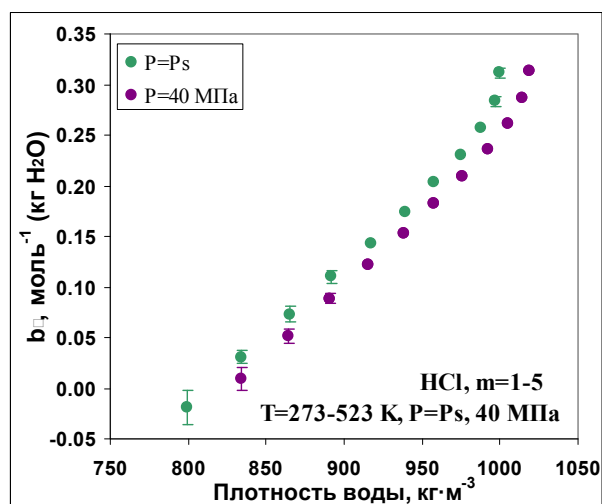
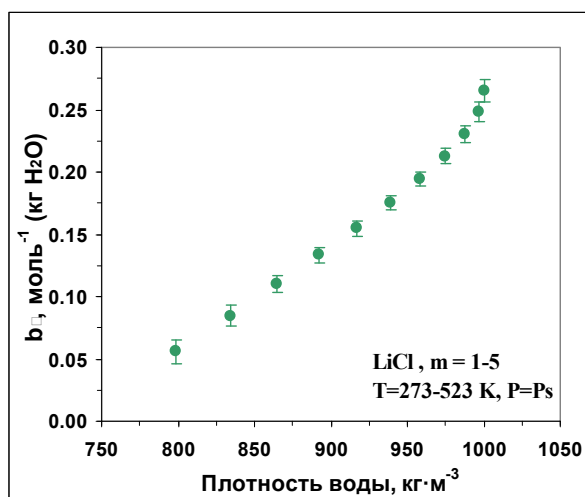


Рис. 3. Величины b_{\pm} для LiCl. Экспериментальные величины γ_{\pm} взяты по *Holmes and Mesmer*, [1983]. **Рис.4.** Величины b_{\pm} для HCl. Экспериментальные величины γ_{\pm} взяты по *Holmes et al.* [1987].

Литература

- Archer, D. G. (1991). Thermodynamic properties of the NaBr + H₂O system, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 509–555.
- Archer, D. G. (1992). Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O(cr), and phase equilibria, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 793–829.
- Grenthe, I. et al. (1997). Estimations of medium effects on thermodynamic data. In: *Modelling in Aquatic Chemistry*. Editors Grenthe I., Puigdomenech I. OECD, Nuclear Energy Agency, pp.325–426.
- Holmes, H. F., et al. (1987). The enthalpy of dilution of HCl(aq) to 648 K and 40 MPa. Thermodynamic properties, *J. Chem. Thermodyn.*, 19, 863–890.
- Holmes H. F., R. E. Mesmer (1983). Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250 °C, *J. Phys. Chem.*, 87, 1242–1255.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.*, 77, 268–277.
- Pitzer, K. S. (1977). Electrolyte theory - improvements since Debye and Hückel, *Acc. Chem. Res.*, 10, 371–377.