**Расчет коэффициентов активности. Личный опыт.**

Не так давно я вплотную столкнулся с расчетами коэффициента активности растворов электролитов. Нельзя сказать, что раньше я никогда не производил таких расчетов, однако сейчас у меня возникли некоторые вопросы, связанные с расчетами в области высоких концентраций.

Известно, что до ионной силы 0,01М коэффициент активности (f) хорошо описывается расширенной формулой Дебая-Хюккеля:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где z - заряд иона;

I - ионная сила раствора;

P - параметр Килланда, зависящий от размера иона;

A = 0,509 при 250С ;

B = 0,328 при 250С .

Ионная сила раствора равна

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

где Ci - концентрация ионов одного вида в исследуемом растворе.

Для области большей ионной силы, самой распространенной является следующая формула:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (3) |

Эта формула предполагает увеличение коэффициента активности после некоего значения ионной силы.

Большинство исследователей предпочитают в своих работах не упоминать об условиях, при которых следует от формулы (1) переходить к формуле (3). В связи с этим я предпринял собственные исследования, благо в моем распоряжении была программа IonCalc ( Программу можно получить здесь.).

Поскольку я располагал справочными данными ("Краткий химический справочник" В.А.Рабиновича и З.Я.Хавина, изд. "Химия",1977г.) об экспериментально полученных значениях коэффициента активности, то работа состояла в сопоставлении этих данных с расчет ными. Расчеты я производил по формуле (1), так как применение формулы (3) только усугубляло расхождение между экспериментальными и расчетными данными.

В справочнике приведены экспериментально полученные данные о среднем коэффициенте активности растворов солей. Средний коэффициент активности составляют коэффициенты активности аниона и катиона следующим образом:

f срm+n = fMm + fAn , где

fMиfA - коэффициенты активности катиона и аниона:

m и n - стехиометрические коэффициенты исследуемой соли MmAn.

Если распоряжаться этой формулой, то можно легко рассчитать средний коэффициент активности и сравнить его с экспериментальным.

Проведенные мной расчеты представлены в таблице, которая содержит сведения об относительной разнице в процентах между экспериментальными и расчетными данными. Относительная погрешность представлена в двух видах: среднеарифметическая величина погрешности (первое число) и максимальная погрешность в серии расчетов (второе число).

|  |
| --- |
|  |

Таблица 1.\*)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| I, M | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| MA 1) | 1,8/2,8 | 3,6/5,9 | - | 7,2/10 | - | - |
| MA2 2) | - | - | 2,8/5 | - | 5,8/7,5 | - |
| M2A 3) | - | - | 3,8/5,5 | - | 5,9/11 | - |
| MSO4 4) | - | - | - | - | - | 76/91 |
| LaCl3 | - | - | - | - | 16 | - |
| H3PO4 | - | - | - | - | 16 | - |

1) AgNO3 , HCl, HNO3 , KBr, KCl, KOH, NaCl, NaOH, NH4Cl, NaCH3COO, NaNO3 , KNO3 .

2) BaCl2 , CaCl2 , FeCl2 , MgBr2 , MgCl2 , Ca(NO3)2 , Co(NO3)2 , Cu(NO3)2.

3) K2CrO4, K2SO4, Na2CrO4, (NH4)2SO4, Na2SO4, Na2CO3, K2CO3 .

4) ZnSO4, MgSO4, MnSO4, Cu SO4 .

**Расчеты показывают, что для ионной силы в 0,3М максимальная погрешность составляет 5-6%.**

Необъясненным остается тот факт, что коэффициент активности сульфатов двухзарядных металлов очень высок в сравнении с экспериментальными данными. Также высок средний коэффициент активности серной кислоты. Он составляет 0,266 для раствора с ионной силой 0,3 М, в то время как расчеты предоставляют величину 0,517.