

# Активность и концентрация примесей в растворах

Константы равновесия процессов растворения, являются величинами, определяемыми из термодинамических параметров системы.

Они связаны соответствующими зависимостями с активностью продуктов процессов растворения, поэтому могут быть использованы для определения концентрации соответствующих примесей лишь в случае бесконечно разбавленных растворов, когда коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Для оценки концентрации примесей в растворе часто используют понятие произведения растворимости (ПР), которое для процесса представленного уравнением, будет иметь вид:

$$\text{ПР} = [A^{+b}]^a * [B^{-a}]^b \quad ($$

Произведение растворимости и константа равновесия процесса растворения связаны между собой. Так для реакции эту связь можно представить уравнением:

$$ПР = K_{\text{равн.}} / \gamma_A^a \gamma_B^b$$

где:  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  – коэффициенты активности соответствующих ионов в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту реакции

Значения коэффициентов активности ионов можно рассчитать по уравнениям Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2}, \quad \text{если } I < 0,01$$

или по уравнению:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot I^{1/2} / (1 + B \cdot a \cdot I^{1/2}), \quad \text{если } 0,01 < I < 0,1$$

где: А и В – константы, зависящие от температуры и давления, а – константа, характеризующая радиус гидратированного иона (зависит от природы иона);

I – ионная сила раствора, которая равна половине суммы произведений концентраций ионов, присутствующих в растворе, на квадрат заряда соответствующего иона:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [c_i] z_i^2$$

Значения соответствующих коэффициентов (А, В и а) приводятся в справочной литературе

Значения коэффициентов активности ионов можно рассчитать по уравнениям Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot i^{1/2}, \text{ если } i < 0,01$$

или по уравнению:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot i^{1/2} / (1 + B \cdot a \cdot i^{1/2}), \text{ если } 0,01 < i < 0,1$$

где: А и В – константы, зависящие от температуры и давления, а – константа, характеризующая радиус гидратированного иона (зависит от природы иона);

i – ионная сила раствора, которая равна:

$$i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [c_i] z_i^2$$

Значения соответствующих коэффициентов (А, В и а) приводятся в справочной литературе, некоторые из них представлены в задачнике.

## **Пример.**

**Сколько миллиграммов иона фтора может содержаться при нормальных условиях в природной воде, находящейся в равновесии с флюоритом ( $\text{CaF}_2$ ), не содержащем примесей, если:**

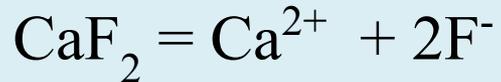
- а) в исходной воде отсутствовали растворенные примеси;**
- б) в исходной воде содержался хлорид натрия в концентрации равной – 0,05 М.?**

**Сравните полученные значения с предельно допустимой концентрацией ионов фтора в в водоемах рыбохозяйственного назначения, которая составляет:**

$$\text{ПДК}_{\text{р.х.}} = 0,75 \text{ мг/л.}$$

## Решение.

Процесс растворения фтористого кальция (флюорита) в воде можно представить следующим уравнением реакции:



Произведение растворимости для данного процесса можно представить уравнением:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Поскольку, в соответствии с уравнением реакции, при растворении одной моля фтористого кальция образуется один моль катионов кальция и два моля ионов фтора, а другие источники данных ионов отсутствуют, можно записать:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-]/2$$

В этом случае произведение растворимости для данного процесса можно представить в виде:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{F}^-]^3/2$$

**Отсюда легко получить выражение для определения растворимости фтора в равновесном растворе:**

$$[\text{F}^-] \text{ (моль/л)} = [\text{ПР}(\text{CaF}_2)]^{1/3}$$

**Произведение растворимости может быть рассчитано из определяемой по термодинамическим данным константы равновесия, которое в данном случае имеет вид:**

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = K^0 / (\gamma_{\text{Ca}} * \gamma_{\text{F}}^2)$$

**Поэтому выражение для определения растворимости фтора можно представить в виде:**

$$[\text{F}^-] \text{ (моль/л)} = [2 K^0 / (\gamma_{\text{Ca}} * \gamma_{\text{F}}^2)]^{1/3}$$

Таким образом, для ответа на вопрос задачи нам необходимо:

1. Определить константу равновесия процесса растворения в стандартных условиях, значение которой не зависит от содержания других ионов в растворе;

2. Рассчитать значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора, которые зависят от ионной силы раствора, и могут различаться для случаев а) и б), определяемых условиями задачи.

Значения константы равновесия реакции растворения флюорита определим из термодинамических данных:

$$\lg K^0_{\text{реакц}} = -\Delta G^0_{\text{реакц.}} / (2,3 * R * T^0).$$

Значение  $\Delta G^0_{\text{реакц}}$  определим из выражения:

$$\Delta G^0_{\text{реакц.}} = \Delta G^0_{\text{обр.}} (\text{Ca}^{2+}) + 2 \Delta G^0_{\text{обр.}} (\text{F}^-) - \Delta G^0_{\text{обр.}} (\text{CaF}_2)$$

Подставив значение энергии Гиббса образования ионов и соединений в стандартных условиях в данное уравнение получим:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{\text{реакц.}} &= (-561,0) + 2(-280,0) - (-1168,5) = 47,5 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^0_{\text{реакц.}} &= 47,5 * 10^3 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Логарифм константы равновесия равен:

$$\lg K^0_{\text{реакц.}} = -47,519,6 * 10^3 / (2,3 * 8,31 * 298,3) = -8,34$$

Константа равновесия процесса растворения флюорита равна:

$$K^0_{\text{реакц.}} = 4,5 * 10^{-9}$$

Определим значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора для случая а), когда в растворе присутствуют только ионы фтора и кальция, образовавшиеся при растворении флюорита.

Поскольку нам неизвестна ионная сила раствора, проведём определение коэффициентов активности используя метод итерации часто называемый методом последовательных приближений.

На шаге метода итераций примем значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора равными единице:

$$\gamma_{\text{Ca}} = 1 \text{ и } \gamma_{\text{F}} = 1$$

В этом случае концентрация ионов фтора в растворе  
составит:

$$[F^-] \text{ (моль/л)} = (2 K^0)^{1/3}$$
$$[F^-] = (2 * 4,5 * 10^{-9})^{1/3} = 2,08 * 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрация ионов кальция составит:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] / 2 = 2,08 * 10^{-3} / 2 = 1,04 * 10^{-3} \text{ моль/л}$$

При таких концентрациях ионов кальция и фтора и отсутствии других ионов ионная сила раствора составит :

$$I = \{[\text{Ca}^{2+}] * 2^2 + [\text{F}^-] * 1^2\} / 2$$

$$I = 3,12 * 10^{-3} < 0,01$$

При такой ионной силе раствора коэффициенты активности ионов кальция и фтора составят:

$$\lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -A \cdot 2^2 \cdot I^{1/2} \quad \text{и} \quad \lg(\gamma_{\text{F}}) = -A \cdot I^{1/2}$$

При стандартных условиях значения коэффициента  $A$  уравнения Дебая-Хюккеля равно,  $A = 0,5058$  и коэффициенты активности равны:

$$\lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -0,5058 \cdot 4 \cdot (3,12 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -1,13 \cdot 10^{-2}$$

$\gamma_{\text{Ca}} = 0,97$  и для ионов фтора -

$$\lg(\gamma_{\text{F}}) = -0,5058 \cdot (3,12 \cdot 10^{-3})^{1/2} = -0,28 \cdot 10^{-2}$$

$\gamma_{\text{F}} = 0,99$ .

При таких значениях коэффициентов активности ионов фтора и кальция концентрация ионов фтора и кальция в растворе составят:

$$[\text{F}^-] \text{ (моль/л)} = [2 K^0 / (\gamma_{\text{Ca}} * \gamma_{\text{F}}^2)]^{1/3} = [2 * 4,5 * 10^{-9} / (0,97 * 0,99^2)]^{1/3}$$

$[\text{F}^-] = 2,12 * 10^{-3}$  моль/л и для ионов кальция –

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{F}^-] / 2 = 1,06 * 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Полученные значения концентраций соответствующих ионов отличаются от значений полученных нами на первом шаге расчетов (когда коэффициенты активности ионов были приняты равными единице) менее чем на 2%. В нашем случае, такую разницу можно принять как удовлетворительную и не проводить дальнейших шагов, приближающих нас к истинным значениям равновесной концентрации ионов фтора и кальция в растворе.

Таким образом можно принять, что концентрация ионов фтора при стандартных условиях и отсутствии других ионов при равновесии с флюоритом составит:  $[F^-] = 2,12 * 10^{-3}$  моль/л.

Поскольку молекулярная масса фтора равна 19 г ( см. таблицу Д.И. Менделеева в приложении) концентрация ионов фтора в растворе составит:

$$C_F \text{ (мг/л)} = [F^-] \text{ (моль/л)} * \text{М.М.} * 10^3 = 2,12 * 10^{-3} * 19 * 10^3$$

$$C_F = 40,2 \text{ мг/л}$$

Это значение более чем в 53 раза превышает значение ПДК<sub>Р.Х.</sub> для ионов фтора:

$$n = 40,2 / 0,75 = 53,7.$$

Рассмотрим случай б), когда в исходной воде присутствует хлорид натрия.

В этом случае в растворе помимо ионов кальция и фтора, образующихся при растворении флюорита, в растворе присутствуют ионы натрия и хлора, образующиеся при растворении хлористого натрия:



Для расчета коэффициентов активности ионов кальция и фтора методом итераций примем на первом шаге концентрацию ионов фтора и кальция равными значениям, рассчитанными нами для случая а), когда другие ионы в растворе отсутствовали:  $[\text{F}^-] = 2,12 * 10^{-3}$  и  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,06 * 10^{-3}$  моль/л.

Поскольку хлористый натрий, относится к сильным электролитам, он практически полностью диссоциирует в водном растворе. Поэтому концентрация ионов хлора и натрия в растворе будут равны концентрации хлористого натрия в растворе и составят, по условию задачи:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила в таком растворе составит:

$$\begin{aligned} & \{[\text{Ca}^{2+}] * 2^2 + [\text{F}^-] * 1^2 + [\text{Na}^+] * 1^2 + [\text{Cl}^-] * 1^2\} / 2 = \\ I & = (1,06 * 10^{-3} * 4 + 2,12 * 10^{-3} + 0,05 + 0,05) / 2 = 5,32 * 10^{-2} \end{aligned}$$

Поскольку  $0,01 < 5,32 * 10^{-2} < 0,1$ , для определения коэффициентов активности ионов фтора и кальция воспользуемся уравнением:

$$\lg \gamma_i = -A * z_i^2 * I^{1/2} / (1 + B * a * I^{1/2})$$

Значения коэффициентов уравнения Дебая –Хюккеля определяемые условиями проведения процесса и природой ионов (см. приложение), составляют:

$$A = 0,5058; B = 0,3281; a_{Ca} = 6,0; a_F = 3,5.$$

Значения коэффициентов активности ионов кальция и фтора в

этом случае составят:

$$\lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -0,5058 * 4 * (5,32 * 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 * 6,0 * (5,32 * 10^{-2})^{1/2}]$$

$$\lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -0,32$$

$$\gamma_{\text{Ca}} = 0,48$$

$$\lg(\gamma_{\text{F}}) = -0,5058 * (5,32 * 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 * 3,5 * (5,32 * 10^{-2})^{1/2}]$$

$$\lg(\gamma_{\text{F}}) = -0,092$$

$$\gamma_{\text{F}} = 0,81.$$

При таких значениях коэффициентов активности ионов фтора и кальция концентрация ионов фтора и кальция в растворе составят:

$$[F^-] \text{ (моль/л)} = [2 K^0 / (\gamma_{Ca} * \gamma_F^2)]^{1/3} = [2 * 4,5 * 10^{-9} / (0,48 * 0,81^2)]^{1/3}$$

$[F^-] = 3,06 * 10^{-3}$  моль/л и для ионов кальция –

$$[Ca^{2+}] = [F^-] / 2 = 1,53 * 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Для раствора с такой концентрацией ионов кальция и фтора и содержащего 0,05 моль/л ионов натрия и хлора ионная сила составит:

$$I = (1,53 * 10^{-3} * 4 + 3,06 * 10^{-3} + 0,05 + 0,05) / 2 = 5,45 * 10^{-2}$$

При такой ионной силе раствора коэффициенты активности ионов кальция и фтора составят:

$$\lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -0,5058 * 4 * (5,45 * 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 * 6,0 * (5,45 * 10^{-2})^{1/2}] \quad \lg(\gamma_{\text{Ca}}) = -0,32$$

$$\gamma_{\text{Ca}} = 0,48$$

$$\lg(\gamma_{\text{F}}) = -0,5058 * (5,45 * 10^{-2})^{1/2} / [1 + 0,3281 * 3,5 * (5,45 * 10^{-2})^{1/2}]$$

$$\lg(\gamma_{\text{F}}) = -0,093$$

$$\gamma_{\text{F}} = 0,81$$

Поскольку, коэффициенты активности ионов кальция и фтора практически не изменились, по сравнению с первым шагом итерации, останется и концентрация ионов фтора и кальция в растворе. Поэтому дальнейшие приближения, при принятой точности оценки, не имеют смысла.

Таким образом, в растворе содержащем хлорид натрия в концентрации 0,05 моль/л равновесное значение концентрации фтор ионов составит

$[F^-] = 3,06 * 10^{-3}$  моль/л, что соответствует концентрации:

$$C_F \text{ (мг/л)} = [F^-] \text{ (моль/л)} * \text{М.М.} * 10^3 = 3,06 * 10^{-3} * 19 * 10^3$$

$$C_F = 58,14 \text{ мг/л}$$

Это значение более чем в 77 раз превышает значение ПДК<sub>р.х.</sub> для ионов фтора:  
 $n = 58,14 / 0,75 = 77,5.$

Ответ: Концентрация ионов фтора в природной воде, находящейся в равновесии с флюоритом ( $CaF_2$ ), не содержащем примесей, при нормальных условиях, когда в исходной воде отсутствовали растворенные примеси составит 40,2 мг/л, что в 53,7 раза превысит значение ПДК<sub>р.х.</sub>.