

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. И. Ю. Шилов^{a, *}, А. К. Лященко^b

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 10.01.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Проведен расчет коэффициентов активности в водных растворах фторидов щелочных металлов при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений статической диэлектрической проницаемости растворов. Показано, что расчет без оптимизации параметров модели воспроизводит немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности. Зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона объясняется ослаблением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона.

Ключевые слова: растворы электролитов, ионные пары, гидратация

DOI: 10.31857/S0044453724100081, **EDN:** EBTQGD

ВВЕДЕНИЕ

С помощью обобщенной теории Дебая–Хюккеля, развитой нами в 2015 г. [1, 2], возможно проводить оценки коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели. Для этого требуются экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости, которые определяются методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] на основе измерения обобщенной диэлектрической проницаемости с последующей экстраполяцией к нулевой частоте. Такой способ расчета коэффициентов активности позволяет анализировать закономерности в концентрационных зависимостях диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов с учетом эффектов сольватации и ионной ассоциации. Подобный анализ проводился нами для растворов хлоридов [1], бромидов [5], иодидов [6], нитратов [7] и формиатов [8] щелочных металлов. Для полноты охвата круга систем предметом данной работы являются водные растворы фторидов щелочных металлов.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства водных растворов NaF, KF, RbF и CsF изучались во многих работах

[9–17]. Для использования в изучении взаимосвязи диэлектрических и термодинамических свойств пригодны публикации [12–17], обладающие необходимой полнотой данных. Непосредственно для проведения расчетов использовались данные работ [14, 16, 17], которые были аппроксимированы аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для диэлектрической проницаемости чистой воды использовано значение из [18].

Как следует из табл. 1 и рис. 1 в пределах точности эксперимента не удается установить определенную зависимость диэлектрической проницаемости раствора от катиона. Это объясняется, вероятно, тем, что использовались разные источники для разных растворов солей.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности компонентов исследуемых растворов проводился с помощью уравнений обобщенной теории Дебая–Хюккеля, которые подробно обсуждались в предыдущих публикациях [1, 2, 8]. В этой теории логарифмы коэффициентов активности рассчитываются как сумма вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада. Первый вклад аналогичен рассматриваемому в обычной теории Дебая–Хюккеля, а второй характеризует взаимодействие

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов фторидов щелочных металлов при 298 К на основе данных [14, 16, 17], c_s – молярная концентрация соли (моль/л), $c_{s, \max}$, $m_{s, \max}$ – максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по ϵ

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$m_{s, \max}$, моль/кг	$c_{s, \max}$, моль/л	Ссылка
NaF	$\epsilon = 78.36 - 4.71c_s - 5.15c_s^2$	0.9	0.9	[17]
KF	$\epsilon = 78.36 - 9.58c_s + 0.46c_s^2$	9.2	8	[14]
RbF	$\epsilon = 78.36 - 9.48c_s + 0.85c_s^2$	5.4	4.9	[16]
CsF	$\epsilon = 78.36 - 8.32c_s + 0.28c_s^2$	4.5	4	[14]

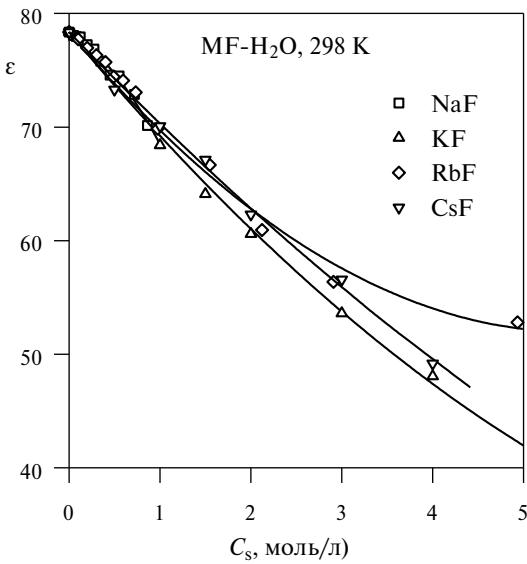


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов фторидов щелочных металлов при 298 К. Точки – экспериментальные данные [14, 16, 17], линии – их аппроксимации, c_s – молярная концентрация соли.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R_p) [19]

Ион	R_p , Å
Li ⁺	0.60
Na ⁺	0.95
K ⁺	1.33
Rb ⁺	1.48
Cs ⁺	1.69
F [–]	1.36

ионов с окружающей средой, содержащей как растворитель, так и ионы. Оба вклада учитывают концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости раствора.

Параметры модели (расстояние наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус $R_{\pm}$) рассчитывались по формулам:

$$a = R_+ + R_-, R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2},$$

где R_+ и R_- – радиусы катиона и аниона. Размеры ионов оценивались по Полингу [19] (табл. 2). Плотности растворов были взяты из справочника [20].

Таким образом, расчет коэффициентов активности проводился без оптимизации параметров модели. Результаты расчета среднеионного коэффициента активности для всех исследованных солей при 298 К изображены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными [21]. На рис. 3 приведены результаты для растворов NaF.

В целом, рассчитанные значения коэффициентов активности качественно воспроизводят их немонотонную концентрационную зависимость за исключением раствора NaF. Рассчитанные среднеионные коэффициенты активности совпадают с экспериментальными при низких концентрациях, при повышенных концентрациях модель дает завышенные значения в растворах NaF и KF и заниженные значения в растворах RbF и CsF.

Порядок рассчитанных коэффициентов активности при фиксированной концентрации для солей с разными катионами зависит от концентрации, но в интервале 1–2 моль/кг он является обратным по отношению к экспериментально наблюдаемому. Такие результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных объясняются тем, что модель учитывает только эффект от изменения гидратации катиона с изменением его радиуса, тогда как учет ионной ассоциации требует расширения модели [6]. Как показывают кондуктометрические [22, 23], потенциометрические [24] и спектроскопические [25] исследования степень ионной ассоциации в растворах фторидов щелочных металлов в целом меняется в соответствии со схемой:



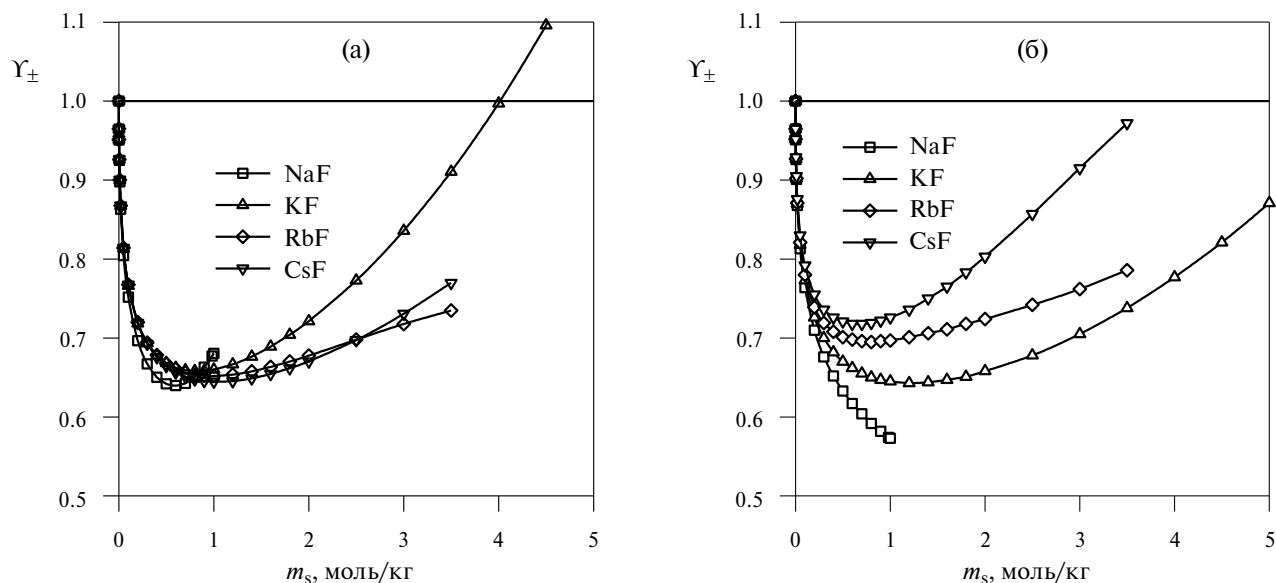


Рис. 2. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (а) и экспериментальные [21] (б) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах фторидов щелочных металлов при 298 К. m_s — моляльность соли.

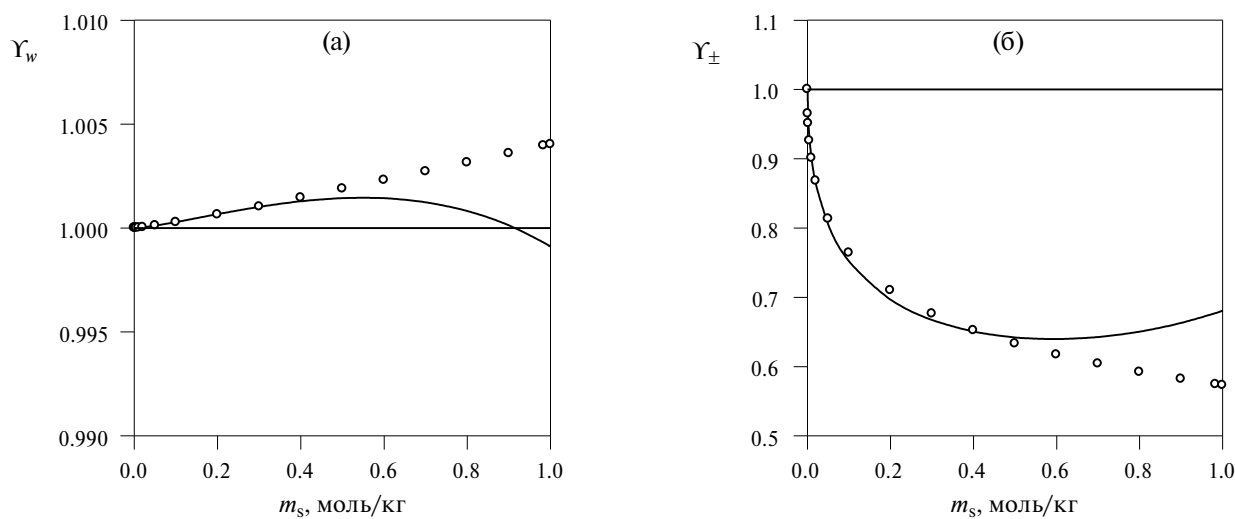


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах фторида натрия при 298 К. Линии — расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, кружки — экспериментальные данные [21], m_s — моляльность соли.

т.е. уменьшается с увеличением радиуса катиона. Такое изменение ионной ассоциации в ряду фторидов влияет на коэффициенты активности в направлении, противоположном влиянию изменения сольватации, и перекрывает его.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов коэффициентов активности воды и ионов в растворах фторидов щелочных

металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводят немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности. Экспериментальная зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона объясняется влиянием ионной ассоциации, которая проявляет тенденцию, отличную от установленной в растворах хлоридов, бромидов, иодидов и нитратов щелочных металлов. Найденные закономерности могут быть использованы при

разработке методов прогнозирования термодинамических свойств растворов электролитов на основе характеристик индивидуальных ионов.

Работа выполнена в рамках государственного задания тема № 121031300090-2 и в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04555>
2. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // AIChE J. 2022. V. 68. № 2. e17515.
<https://doi.org/10.1002/aic.17515>
3. *Buchner R., Hefter G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984.
<https://doi.org/10.1039/B906555P>
4. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008.
<https://doi.org/10.1021/jc900961m>
5. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 961.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600056>
6. *Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
7. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 925.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21070126>
8. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1598.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722100296>
9. *Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.1746645>
10. *Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 9. P. 1452.
<https://doi.org/10.1063/1.1700780>
11. *Giese K., Kaatze U., Pottel R.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3718.
<https://doi.org/10.1021/j100715a005>
12. *Barthel J., Krüger J., Schollmeyer E.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1977. B. 104. H. 1–3. S. 59.
13. *Buchner R., Hefter G. T., Barthel J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. № 17. P. 2475.
<https://doi.org/10.1039/FT99490002475>
14. *Barthel J., Buchner R., Münsterer M.* Electrolyte data collection. Pt. 2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions. Frankfurt am Main: Dechema, Chemistry Data Series. 1995. V. XII. Pt. 2. 365 p.
15. *Логонова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1830.
16. *Fedotova M. V., Kruchinin S. E., Rahman H. M. A., Buchner R.* // J. Mol. Liq. 2011. V. 159. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.009>
17. *Buchner R., Wachter W., Hefter G.* // J. Phys. Chem. B 2019. V. 123. № 50. P. 10868.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09694>
18. *Kaatze U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1021/jc00058a001>
19. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
20. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
21. *Hamer W. J., Wu Y.-C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047.
<https://doi.org/10.1063/1.3253108>
22. *Pethybridge A. D., Spiers D. J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1977. V. 73. P. 768.
<https://doi.org/10.1039/F19777300768>
23. *Fuoss R. M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1980. V. 77. № 1. P. 34.
<https://doi.org/10.1073/pnas.77.1.34>
24. *Chan C. B., Tioh N. H., Hefter G. T.* // Polyhedron. 1984. V. 3. № 7. P. 845.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84633-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84633-1)
25. *Manohar S., Atkinson G.* // J. Solution Chem. 1993. V. 22. № 10. P. 859.
<https://doi.org/10.1007/BF00646598>