

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.35+541.8

АНАЛИЗ ВЕЛИЧИН КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРАХ  
ФОРМИАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИХ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2022 г. И. Ю. Шилов<sup>a,\*</sup>, А. К. Лященко<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

Проведен расчет коэффициентов активности воды и ионов в растворах формиатов щелочных металлов при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Показано, что модель качественно воспроизводит немонотонную зависимость коэффициентов активности в растворах формиатов натрия и калия. Обсуждено влияние гидратации и ионной ассоциации на термодинамические свойства в ряду исследованных систем.

**Ключевые слова:** растворы электролитов, ионные пары, гидратация

**DOI:** 10.31857/S0044453722100296

Развитая нами в 2015 г. обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ) [1, 2] позволяет проводить расчеты коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели, если известны экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости (ДП). Статическая ДП определяется методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] на основе измерения обобщенной ДП путем экстраполяции результатов к нулевой частоте. Такой способ расчета коэффициентов активности позволяет анализировать взаимосвязь диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов с учетом эффектов сольватации и ионной ассоциации. Подобный анализ уже проводился для растворов хлоридов [1], иодидов [5], нитратов [6] и сульфатов [7] щелочных металлов, а также для ряда солей натрия [8] и алюминия [9].

С целью расширения круга систем в данной работе исследованы растворы формиатов щелочных металлов. Формиаты представляют интерес для создания систем накопления энергии на основе реакции их каталитического превращения в бикарбонат и водород [10]. Водный раствор формиата калия рассматривается и изучается как потенциальное рабочее вещество в холодильных машинах, системах кондиционирования воздуха и других теплофизических устройствах [11–13]. С точки зрения молекулярной биологии, растворы

формиатов наряду с другими карбоксилатами могут служить модельными системами для изучения специфических взаимодействий ионов (прежде всего катионов натрия и калия) с белками [14, 15].

МОДЕЛЬ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля [1, 2] основана на классических подходах, связанных с применением линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана и процедуры заряджения по Дебаю, но в отличие от оригинальной модели учитывает изменение ДП раствора с концентрацией. Концентрационная зависимость ДП  $\epsilon$  описывается с помощью функции  $f(\kappa_0)$ :

$$\epsilon = \epsilon_0 f(\kappa_0), \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя,  $\kappa_0$  – обычным образом определенная обратная длина Дебая:

$$\kappa_0^2 = \frac{4\pi e_0^2}{\epsilon_0 k T V} \sum_i N_i z_i^2. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $e_0$  – элементарный заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $V$  – объем раствора,  $N_i$  – число ионов  $i$ -го типа,  $z_i$  – зарядовое число иона.

Коэффициент активности воды и рациональный среднеионный коэффициент активности полностью диссоциированного электролита

$C_{v_{\pm}}^{z_{\pm}} A_{v_{\pm}}^{z_{\pm}}$  состоят из двух вкладов, которые отвечают соответственно ион-ионным взаимодействиям (индекс 1) и взаимодействиям ион-вода (сольватация, индекс 2):

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_{w,1} + \ln \gamma_{w,2}, \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm,1} + \ln \gamma_{\pm,2}. \quad (4)$$

Вклады для коэффициента активности воды даются формулами:

$$\sigma_1(\kappa_0, a) = 3 \int_0^1 \frac{f(\kappa_0 \lambda)^{3/2} - \frac{3}{2} \sqrt{f(\kappa_0 \lambda)} f'(\kappa_0 \lambda) \kappa_0 \lambda - a f'(\kappa_0 \lambda) \kappa_0^2 \lambda^2}{f(\kappa_0 \lambda)^2 (\sqrt{f(\kappa_0 \lambda)} + \kappa_0 a \lambda)^2} \lambda^2 d\lambda, \quad (7)$$

$$\sigma_2(\kappa_0) = -2\kappa_0 \int_0^1 \frac{f'(\kappa_0 \lambda) \lambda^2 d\lambda}{f(\kappa_0 \lambda)^2}, \quad (8)$$

где  $f'(x)$  – производная  $f(x)$ .

Вклады в среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  равны:

$$\ln \gamma_{\pm,1} = -\frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2\epsilon k T} \frac{\kappa}{1 + a\kappa} + \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^3 \sigma_1(\kappa_0, a)}{24\pi N_A}, \quad (9)$$

$$\ln \gamma_{\pm,2} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2k T R_{\pm}} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) - \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^2 \sigma_2(\kappa_0)}{16\pi N_A R_{\pm}}. \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10)  $\kappa$  – обратная длина Дебая для раствора с ДП  $\epsilon$ ,  $\bar{V}_{\pm}$  – среднеионный парциальный объем.

Для перевода рациональных ионных коэффициентов активности в моляльную шкалу с целью сравнения с экспериментальными данными, к правой части уравнения (4) следует прибавить выражение  $-\ln(1 + \nu m_s M_w)$  [16], где  $m_s$  – моляльность соли,  $M_w$  – молярная масса воды,  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . Далее под величиной  $\gamma_{\pm}$  будем понимать моляльный коэффициент активности.

### КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства водных растворов формиатов щелочных металлов определялись в работах [17–20]. В работе [17] изучались растворы LiFm, KFm и CsFm при температурах 283, 298 и 313 К. Комплексная ДП  $\epsilon^*(\omega)$  в этой работе опре-

$$\ln \gamma_{w,1} = \frac{\bar{V}_w \kappa_0^3 \sigma_1(\kappa_0, a)}{24\pi N_A}, \quad (5)$$

$$\ln \gamma_{w,2} = -\frac{\bar{V}_w \kappa_0^2 \sigma_2(\kappa_0)}{16\pi N_A R_{\pm}}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6)  $\bar{V}_w$  – парциальный мольный объем воды,  $N_A$  – число Авогадро,  $a$  – расстояние наибольшего сближения ионов,  $R_{\pm}$  – средний ионный радиус. Функции  $\sigma_1(\kappa_0, a)$  и  $\sigma_2(\kappa_0)$  выражаются соотношениями:

делялась в интервале частот  $\Delta\nu = 7-23.5$  ГГц и аппроксимировалась уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (11)$$

где  $\omega$  – круговая частота,  $\tau$  – время релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации,  $\epsilon$  – статическая ДП,  $\epsilon_{\infty}$  – высокочастотный предел ДП, который принимался равным 5 для всех концентраций. Таким образом, статическая ДП растворов определялась в результате экстраполяции аппроксимированных экспериментальных точек к нулевой частоте. В работе [17] отмечалась возможная неточность значений статической ДП растворов CsFm, которые были пересмотрены в работах [18, 19]. В работе [20] растворы NaFm изучались при 298 К в интервале частот  $\Delta\nu = 0.2-89$  ГГц, а для аппроксимации комплексной ДП использовалось уравнение с двумя дебаевскими слагаемыми. Оба релаксационных процесса были отнесены к движению молекул воды. В диэлектрическом спектре также были обнаружены признаки релаксации ионных пар, однако количественно этот процесс охарактеризовать не удалось.

Экспериментальные статические ДП представлены на рис. 1. Для использования в расчетах коэффициентов активности ДП растворов аппроксимировали аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для ДП чистой воды использовано значение из [21].

### РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Концентрационные зависимости ДП растворов в виде полиномов из табл. 1 использовали для расчетов коэффициентов активности растворов формиатов щелочных металлов в рамках обоб-

щенной теории Дебая–Хюккеля [1, 2]. Параметры модели (расстояние наибольшего сближения ионов  $a$  и средний ионный радиус  $R_{\pm}$ ) рассчитывали по формулам:

$$a = R_+ + R_-, \quad R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2}, \quad (12)$$

где  $R_+$  и  $R_-$  – радиусы катиона и аниона. Размеры катионов оценивались по Полингу [22] (табл. 2). Выбор радиуса для формиат-аниона ( $\text{Fm}^-$ ) вызывает определенное затруднение в связи с его не сферичностью. Нами был использован борновский радиус  $1.74 \text{ \AA}$ , рассчитанный из энергии Гиббса гидратации ( $-395 \text{ кДж/моль}$  из книги [23]). Данный радиус является промежуточным между двумя различающимися оценками термодинамического радиуса формиата:  $1.69 \text{ \AA}$  [24] и  $2.00 \text{ \AA}$  [25]. Плотности растворов брали из работ [20, 26–28]. Таким образом, расчет коэффициентов активности проводили без оптимизации параметров модели.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов для растворов NaFm и KFm при температуре 298 К, для которых имеются экспериментальные данные [29] для сравнения, изображены на рис. 2 и 3. Рассчитанные по обобщенной модели коэффициенты активности качественно воспроизводят немонотонный характер концентрационных зависимостей соответствующих экспериментальных величин, который невозможно воспроизвести в рамках второго приближения теории Дебая–Хюккеля (рис. 2, 3). Расчет среднеионного коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  для раствора NaFm дает заниженные значения для разбавленных растворов и завышенные для концентрированных (рис. 2). Для растворов KFm модель дает заниженные значения во всем концентрационном интервале за исключением предела низких концентраций (рис. 3). В соответствии с результатами работ [5, 8], в ОТДХ неявно предполагается некоторая степень ионной ассо-

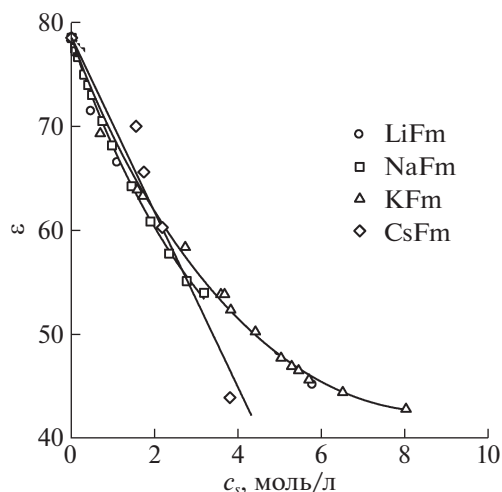


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов формиатов щелочных металлов при 298 К. Точки – экспериментальные данные (LiFm [17], NaFm [20], KFm [17], CsFm [18]), линии – аппроксимация данных,  $c_s$  – молярная концентрация соли.

циации раствора, и в данном случае оказывается, что она примерно соответствует степени ионной ассоциации растворов NaFm, но выше чем у растворов KFm. Следовательно, растворы NaFm более ассоциированы, чем растворы KFm, что подтверждается анализом кондуктометрических данных [30].

Чувствительность результатов расчета коэффициентов активности для растворов KFm к неопределенности значения радиуса формиат-иона характеризуется следующими оценками: при изменении радиуса от  $1.69$  до  $2.00 \text{ \AA}$  величина  $\gamma_{\pm}$  при  $m = 1 \text{ кг/моль}$  возрастает на  $0.5\%$ , тогда как при выбранном значении радиуса рассчитанный  $\gamma_{\pm}$  меньше экспериментального на  $4.6\%$ . При варьировании коэффициента при линейном слагаемом

Таблица 1. Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  водных растворов формиатов щелочных металлов при 298 К по данным [17–20]

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$m_{s,\text{max}}$ , моль/кг	$c_{s,\text{max}}$ , моль/л	Ссылка
LiFm	$\epsilon = 78.36 - 12.06c_s + 2.703c_s^{3/2}$	6.9	5.8	[17]
NaFm	$\epsilon = 78.36 - 13.89c_s + 3.372c_s^{3/2}$	3.5	3.2	[20]
KFm	$\epsilon = 78.36 - 12.26c_s + 2.761c_s^{3/2}$	12	8	[17]
CsFm	$\epsilon = 78.36 - 8.404c_s$	4.7	3.8	[18, 19]

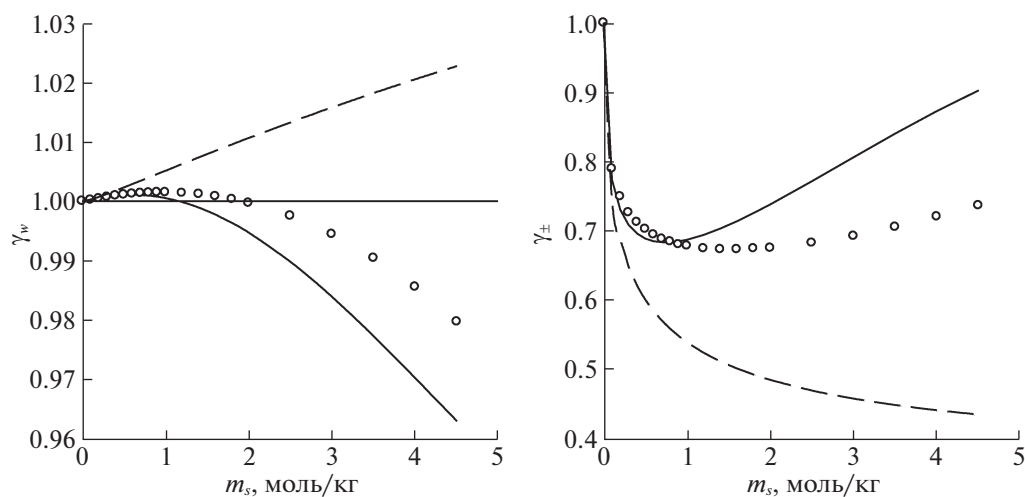
Обозначения:  $c_s$  – молярная концентрация соли (моль/л),  $c_{s,\text{max}}$  и  $m_{s,\text{max}}$  – максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по  $\epsilon$ .

**Таблица 2.** Ионные радиусы, использованные в расчетах

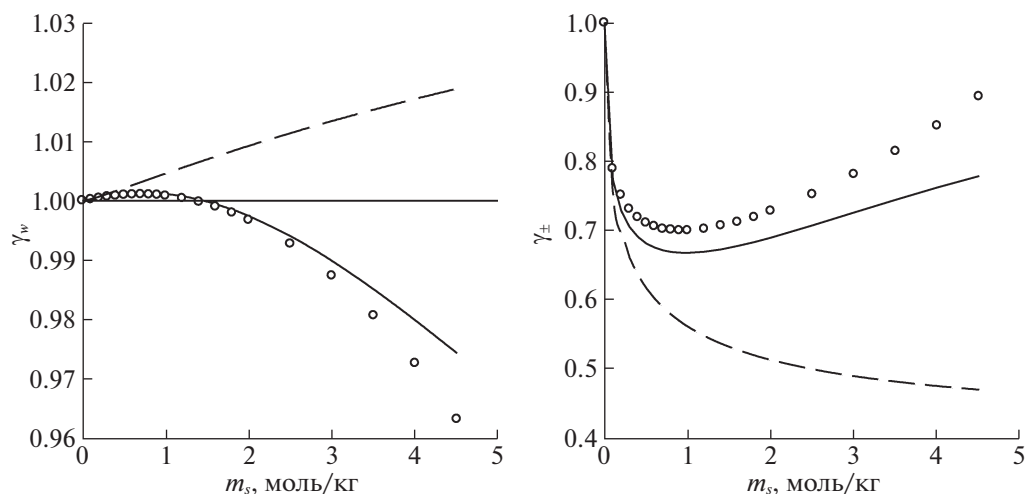
Ион	$R, \text{ \AA}$
$\text{Li}^+$	0.60
$\text{Na}^+$	0.95
$\text{K}^+$	1.33
$\text{Cs}^+$	1.69
$\text{Fm}^-$	1.74

в концентрационной зависимости ДП в пределах  $\pm 10\%$  величина  $\gamma_{\pm}$  при  $m = 1$  моль/кг меняется в пределах  $\pm 3\%$ .

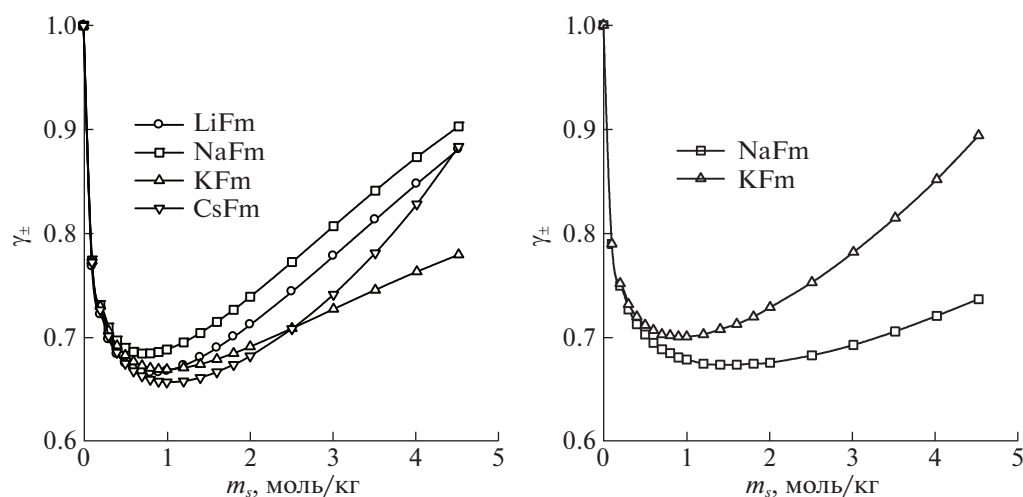
Из сравнения экспериментальных коэффициентов активности (рис. 4) следует, что  $\gamma_{\pm}(\text{KFm}) > \gamma_{\pm}(\text{NaFm})$ , и можно предположить, что для всего ряда формиатов щелочных металлов среднеионный коэффициент активности растет с увеличением радиуса катиона, как это имеет место в рядах фторидов, гидроксидов и ацетатов щелочных металлов [16]. Таким образом, оказывается, что в ряду растворов формиатов щелочных металлов (по крайней мере, на примере  $\text{NaFm}$  и  $\text{KFm}$ ) с увеличением радиуса катиона уменьшается как гидратация ионов, так и ионная ассоциация. Эти две тенденции разнонаправленно влияют на порядок коэффициентов активности, который в итоге можно объяснить доминированием факто-



**Рис. 2.** Коэффициент активности воды (слева) и среднеионный коэффициент активности (справа) в водных растворах формиата натрия при 298 К. Сплошная линия – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, пунктирная линия – расчет по второму приближению теории Дебая–Хюккеля, кружки – экспериментальные данные [29],  $m_s$  – моляльность соли.



**Рис. 3.** Коэффициент активности воды (слева) и среднеионный коэффициент активности (справа) в водных растворах формиата калия при 298 К. Сплошная линия – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, пунктирная линия – расчет по второму приближению теории Дебая–Хюккеля, кружки – экспериментальные данные [29],  $m_s$  – моляльность соли.



**Рис. 4.** Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (слева) и экспериментальные [29] (справа) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах формиатов щелочных металлов при 298 К,  $m_s$  – моляльность соли.

ра ассоциации. Такая зависимость степени ионной ассоциации и коэффициентов активности от радиуса катиона противоположна наблюдающейся в растворах хлоридов, бромидов, иодидов и нитратов щелочных металлов [1, 5, 6]. Поэтому, учитывая в явной форме только гидратацию, модель прогнозирует соотношение коэффициентов активности  $\gamma_{\pm}(\text{KFm}) < \gamma_{\pm}(\text{NaFm})$ , противоположное экспериментально наблюдаемому (рис. 4). Для всего ряда растворов формиатов анализ порядка коэффициентов активности затруднен тем, что данные по ДП для разных систем взяты из различных источников.

Интерпретация термодинамических свойств растворов электролитов в терминах баланса вкладов электростатики, гидратации и ионной ассоциации проводилась и другими авторами, например, на основе модифицированной теории Робинсона–Стокса [31]. В работе [31] согласие с экспериментальными коэффициентами активности в растворах NaFm и KFm было достигнуто варьированием, по крайней мере, четырех параметров, значения которых не были сопоставлены с данными независимых методов. Особенность нашего подхода в том, что два вклада рассчитываются независимо на основе диэлектрических данных.

Таким образом, расчет коэффициентов активности в растворах формиатов щелочных металлов по обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводит характер их концентрационных зависимостей. Результаты расчетов согласуются с ослаблением ионной ассоциации в ряду растворов при увеличении радиуса катиона, которое сильнее влияет на порядок коэффициентов активности, чем ослабление гидратации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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., Heftner 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/je900961m>
5. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
6. Шилов И. Ю., Лященко А. К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 925. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070126>
7. Шилов И. Ю., Лященко А. К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1114. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080152>
8. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Sol. Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>

9. Шилов И.Ю., Лященко А.К. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090216>
10. Wiener H., Zaidman B., Sasson Y. // Sol. Energy. 1989. V. 43. № 5. P. 291.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(89\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(89)90116-3)
11. Aittomäki A., Lahti A. // Int. J. Refrig. 1997. V. 20. № 4. P. 276.  
[https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(97\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(97)00006-6)
12. Riffat S.B., James S.E., Wong C.W. // Int. J. Energy Res. 1998. V. 22. № 12. P. 1099.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(19981010\)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(19981010)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K)
13. Wen T., Wang M., Chen Y. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 134. P. 131.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.031>
14. Jagoda-Cwiklik B., Vácha R., Lund M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 51. P. 14077.  
<https://doi.org/10.1021/jp709634t>
15. Vrbka L., Vondrášek J., Jagoda-Cwiklik B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. № 42. P. 15440.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0606959103>
16. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
17. Иванова К.С. Особенности перехода от водно-электролитного к электролитно-водному растворителю на примере карбоксилатных водно-солевых систем: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.01 – неорганическая химия. М.: ИОНХ, 1990. 199 с.
18. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
19. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. et al. // Mendeleev Commun. 2003. V. 13. № 2. P. 68.  
<https://doi.org/10.1070/MC2003v013n02ABEH001684>
20. Rahman H.M.A., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 1. P. 314.  
<https://doi.org/10.1021/jp207504d>
21. Kaatz U. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.  
<https://doi.org/10.1021/je00058a001>
22. Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.  
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
23. Marcus Y. Ions in Solution and Their Solvation. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2015.
24. Jenkins H.D.B., Thakur K.P. // J. Chem. Educ. 1979. V. 56. № 9. P. 576.  
<https://doi.org/10.1021/ed056p576>
25. Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J. et al. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 11. P. 1570.  
<https://doi.org/10.1021/ed076p1570>
26. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. С.А. Симановой. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2004. 998 с.
27. Isono T. // Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Reports of the Institute of Physical and Chemical Research) 1985. V. 61. № 2. P. 53.
28. Rice M.J., Kraus C.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1953. V. 39. № 8. P. 802.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.39.8.802>
29. Partanen J.I., Covington A.K. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 12. P. 4524.  
<https://doi.org/10.1021/je200490x>
30. Bončina M., Apelblat A., Bešter-Rogač M. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 1951.  
<https://doi.org/10.1021/je900903w>
31. Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Жукова Т.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 915.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453714050288>