

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБОБЩЕННОЙ ТЕОРИИ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ

© 2019 г. И. Ю. Шилов^{1, *}, А. К. Лященко^{2, **}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ignatshilov@mail.ru

**E-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2019 г.

После доработки 03.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Проведен расчет коэффициентов активности в водных растворах хлорида и сульфата алюминия при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных концентрационных зависимостей статической диэлектрической проницаемости. Получено полуколичественное согласие с экспериментальными данными, в том числе воспроизведена немонотонная зависимость коэффициентов активности от концентрации. Показано, что обобщенная теория Дебая–Хюккеля применима к описанию термодинамических свойств растворов 3,1- и 3,2-валентных электролитов.

Ключевые слова: растворы электролитов, хлорид алюминия, сульфат алюминия, диэлектрическая проницаемость, сольватация

DOI: 10.1134/S0044457X19090216

ВВЕДЕНИЕ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ), учитывающая концентрационную зависимость статической диэлектрической проницаемости растворов электролитов, расширяет область применимости формализма Дебая–Хюккеля на три порядка по концентрации с выходом в область концентрированных растворов по крайней мере на качественном уровне, а в некоторых случаях достигается количественное согласие с экспериментальными данными по коэффициентам активности до концентрации 6–7 моль/кг [1–4]. При этом описание проводится без оптимизации параметров модели, т.е. носит априорный характер. Это означает, что в расчетах используются экспериментальные данные по статической диэлектрической проницаемости, полученные методами диэлектрической спектроскопии [5, 6], а параметры, относящиеся к размерам ионов, однозначно оцениваются на основе кристаллографических радиусов ионов.

ОТДХ позволяет количественно проанализировать взаимосвязь диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов, а также интерпретировать поведение коэффициен-

тов активности как результат конкуренции межмолекулярных взаимодействий и взаимодействий ион–вода. Кроме того, анализ отклонений расчетных результатов от экспериментальных данных позволяет судить о степени ионной ассоциации растворов электролитов и ее изменении в рядах солей с изменением катиона или аниона. Эти результаты были получены ранее при анализе растворов 1,1-валентных электролитов, главным образом галогенидов щелочных металлов [1–4].

В настоящей работе в рамках ОТДХ проанализированы коэффициенты активности в растворах хлорида и сульфата алюминия при 298 К. Ион алюминия Al^{3+} известен как сильно гидратированный: по результатам дифракционных методов, в его водном окружении выделяются по крайней мере две гидратные сферы [7, 8]. В отношении ион-ионных корреляций строение растворов $AlCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ существенно различается. Так, в диэлектрических спектрах 0.4 М раствора $AlCl_3$ не наблюдается низкочастотных вкладов [9], тогда как в 0.15 М растворе $Al_2(SO_4)_3$ обнаруживается область низкочастотной релаксации ионных пар [9, 10], из-за которой статическая диэлектрическая проницаемость растворов сульфата оказыва-

ется больше, чем у чистой воды. В работе [11], авторы которой исследовали водные растворы $Al_2(SO_4)_3$ в интервале концентраций 0.012–0.65 моль/л, эту область удалось разделить на три вклада, отвечающих ионным парам трех видов (контактные, связанные и разделенные растворителем), и рассчитать их распределение. В спектрах КР растворов $AlCl_3$ (0.21–3.14 моль/л) не наблюдаются ионные пары, тогда как фрагмент $Al-O-SO_3$ явно проявляется в растворе $Al_2(SO_4)_3$ [12].

Таким образом, в данной работе ОТДХ впервые применяется к описанию коэффициентов активности компонентов растворов солей с многозарядными ионами, проявляющих существенно разные степени ионной ассоциации.

МОДЕЛЬ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля, развитая в работе [1], основана на классических подходах, связанных с применением линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана и процедуры заряджения по Дебаю [13, 14], но учитывает изменение диэлектрической проницаемости раствора с концентрацией. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ описывается с помощью функции $f(\kappa_0)$:

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

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя, κ_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 частиц i -го типа, z_i – зарядовое число иона.

Коэффициент активности воды γ_w и рациональный среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} полностью диссоциированного электролита $C_{v+}^{z+} A_{v-}^{z-}$ состоят из двух вкладов, отвечающих 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 определяются по формулам:

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

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

где \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 с помощью интегралов, конкретный вид которых приведен в [1–4].

Вклады в рациональный среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} равны:

$$\ln \gamma_{\pm,1} = -\frac{|z_+ z_-| e_0^2 \kappa_0 \chi_1(\kappa_0, a)}{3k T \epsilon_0} + \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^3 \sigma_1(\kappa_0, a)}{24\pi N_A}, \quad (7)$$

$$\ln \gamma_{\pm,2} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2R_{\pm} k T} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) - \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^2 \sigma_2(\kappa_0)}{16\pi N_A R_{\pm}}, \quad (8)$$

где \bar{V}_{\pm} – среднеионный парциальный объем, а функция $\chi_1(\kappa_0, a)$ выражается с помощью интеграла, явный вид которого приведен в работах [1–4].

Для сравнения результатов расчета с экспериментальными данными рациональные коэффициенты активности γ_{\pm} , рассчитанные по уравнениям (4), (7) и (8), конвертировали в моляльную шкалу, используя стандартную формулу [15]. Далее под величиной γ_{\pm} будет пониматься моляльный коэффициент активности.

АНАЛИЗ ДАННЫХ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Экспериментальные значения коэффициентов активности в водных растворах $AlCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ при 298 К взяты из [15]. Плотности растворов, необходимые для перехода между различными концентрационными шкалами взяты из [16, 17].

Экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости растворов $AlCl_3$ заимствованы из работы [18], а $Al_2(SO_4)_3$ – из работы [11]. Для диэлектрической проницаемости чистой воды использовано значение из [19]. Данные по статической диэлектрической проницаемости растворов солей алюминия были аппроксимированы выражениями, приведенными в табл. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости растворов от концентрации показаны на рис. 1. Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость растворов $AlCl_3$ определяется водной подсистемой, тогда как диэлектрическая проницаемость растворов $Al_2(SO_4)_3$ учитывает также вклады контактных, связанных и разделенных растворителем ионных пар.

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ растворов солей алюминия при 298 К, $\epsilon_0 = 78.36$ [19], c_s – молярная концентрация соли (моль/л), $c_{s,\max}$, $m_{s,\max}$ – максимальная молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по ϵ , $\Delta\nu$ – интервал частот, в котором измерена комплексная диэлектрическая проницаемость раствора, использованная для определения статической диэлектрической проницаемости, модель означает уравнение, использованное для экстраполяции комплексной диэлектрической проницаемости к нулевой частоте: СС (выражение Коула–Коула), 5D (пять функций Дебая)

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$c_{s,\max}$, моль/л	$m_{s,\max}$, моль/кг	$\Delta\nu$, ГГц	Модель	Ссылка
AlCl_3	$\epsilon = \epsilon_0 - 40.4c_s + 18.5c_s^{3/2}$	2.0	2.1	13–25	СС	[18]
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\epsilon = \epsilon_0 + 75.6\sqrt{c_s} - 101c_s$	0.65	0.66	0.2–89	5D	[11]

Параметр наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус R_{\pm} рассчитывали по формулам:

$$a = R_+ + R_-, \quad R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2}, \quad (9)$$

где R_+ и R_- – радиусы катиона и аниона. Для оценки размеров ионов Al^{3+} и Cl^- использовали радиусы Полинга [20], а для иона SO_4^{2-} – радиус Маркуса [21]. Значения этих радиусов приведены в табл. 2.

Имеющиеся специфические для данных систем экспериментальные функции (плотность и диэлектрическая проницаемость) и однозначно рассчитанные параметры (a , R_{\pm}) позволяют провести прогнозирование коэффициентов активности компонентов растворов солей алюминия по уравнениям (3)–(8), т.е. расчет с заранее установленными значениями параметров модели.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R_p) [20] и Маркуса (R_M) [21]

Ион	R_p , Å	R_M , Å
Al^{3+}	0.5	0.53
Cl^-	1.81	1.81
SO_4^{2-}	–	2.3

Результаты расчета коэффициента активности воды и среднеионного коэффициента активности в растворах AlCl_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ изображены на рис. 2 и 3 по сравнению с экспериментальными данными [15]. Расчет качественно воспроизводит концентрационную зависимость коэффициента активности воды и среднеионного коэффициента активности, при этом немонотонный характер этой зависимости интерпретируется как следствие изменяющегося с концентрацией баланса

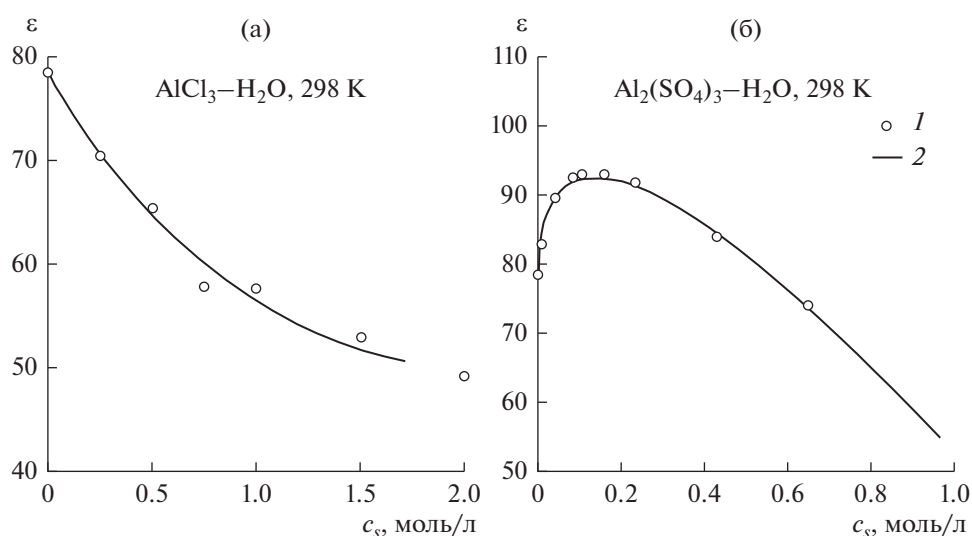


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов AlCl_3 (а) и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (б) при 298 К: 1 – экспериментальные данные [18, 11], 2 – расчет по уравнениям из табл. 1, c_s – молярная концентрация соли.

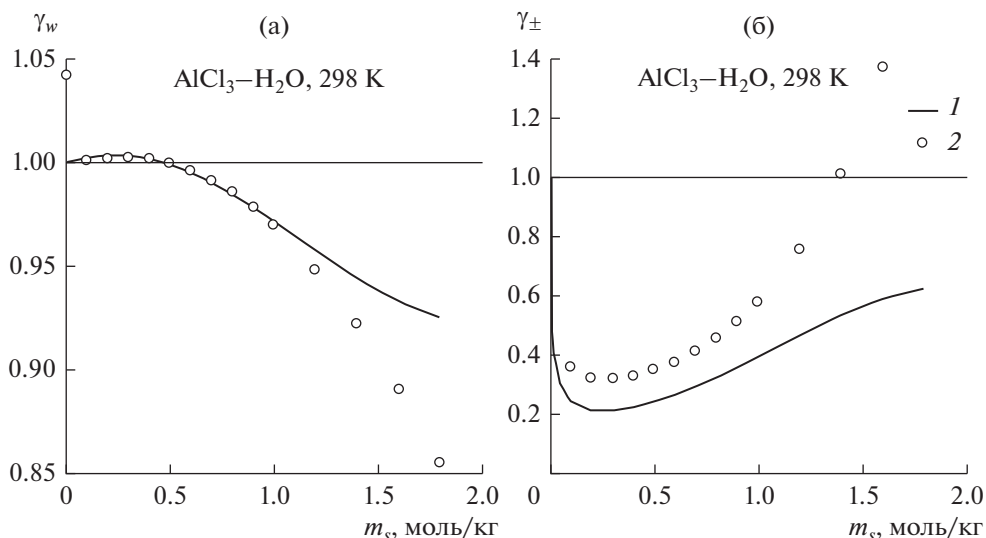


Рис. 2. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах хлорида алюминия при 298 К: 1 – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, 2 – экспериментальные данные [15], m_s – моляльность соли.

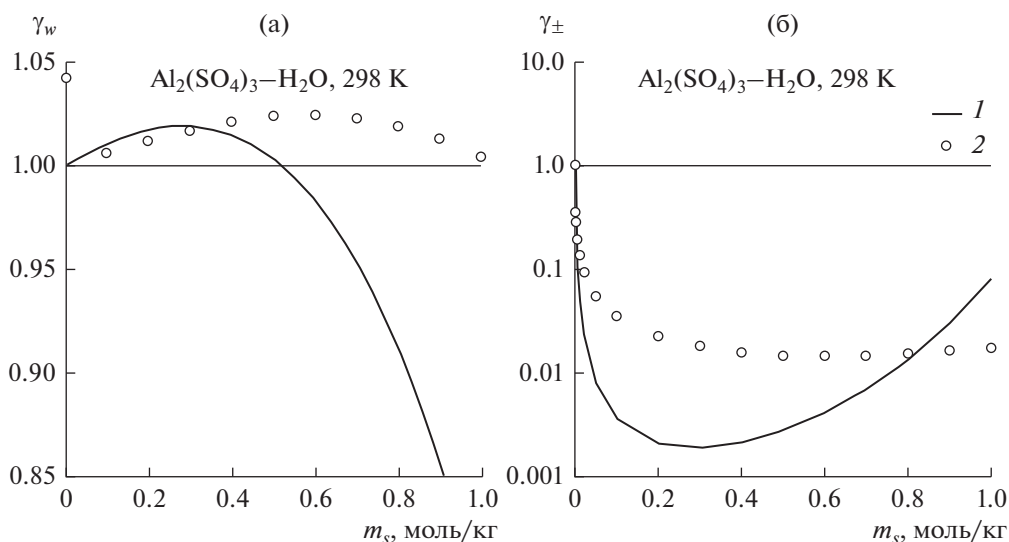


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах сульфата алюминия при 298 К: 1 – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, 2 – экспериментальные данные [15], m_s – моляльность соли.

вкладов ион-ионного взаимодействия и сольватации. Для растворов AlCl_3 модель занижает среднеионный коэффициент активности по всей исследованной области концентраций, а для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – до концентрации 0.8 моль/л.

В целом различия в стехиометрии и структуре двух растворов мало отражаются на качестве описания их коэффициентов активности в рамках ОТДХ. Вероятно, это является следствием способности формализма Дебая–Хюккеля к взаимной компенсации эффектов различных факторов

строения и взаимодействия в растворах электролитов. При этом в случае растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ неявно (через экспериментальную диэлектрическую проницаемость) учитывается влияние ионной ассоциации на термодинамические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что обобщенная теория Дебая–Хюккеля позволяет полуколичественно прогнозировать коэффициенты активности в растворах

3,1- и 3,2-валентных электролитов на основе их диэлектрических свойств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (№ 19-03-00033) и программ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087.
2. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172.
3. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Solution Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234.
4. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 485. P. 248.
5. *Buchner R., Hefter G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984.
6. *Lyashchenko A., Lileev A.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008.
7. *Ohtaki H., Radnai T.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
8. *Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 18.
9. *Kaatze U.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1983. B. 135. S. 51.
10. *Kaatze U., Giese K.* // J. Mol. Liq. 1987. V. 36. P. 15.
11. *Schrödle S., Rudolph W.W., Hefter G. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 22. P. 5287.
12. *Rudolph W.W., Mason R., Pye C.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 22. P. 5030.
13. *Debye P., Hückel E.* // Phys. Z. 1923. B. 24. S. 185.
14. *Debye P.* // Phys. Z. 1924. B. 25. S. 97.
15. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Иностранная литература, 1963. 646 с.
16. *Mason C.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 7. P. 1638.
17. *Зайцев И.Д., Ацев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. М.: Химия, 1988. 416 с.
18. *Лященко А.К., Балакаева И.В., Шебалкова А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1073. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080144>
19. *Kaatze U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.
20. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.
21. *Marcus Y.* Ions in Solution and their Solvation. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2015.