

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. И. Ю. Шилов^а, *, А. К. Лященко^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Коэффициенты активности в водных растворах бромидов щелочных металлов рассчитаны по обобщенной теории Дебая–Хюккеля при 298 К на основе экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Расчет без оптимизации параметров модели воспроизводит немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности, а также зависимость коэффициентов активности от радиуса катиона, которая объясняется ослаблением гидратации и усилением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона в ряду данных солей.

Ключевые слова: растворы электролитов, диэлектрическая проницаемость, ионная ассоциация, гидратация

DOI: 10.31857/S0044457X23600056, EDN: RINQHN

ВВЕДЕНИЕ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ) [1, 2] позволяет проводить расчеты коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели на основе экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Статическая диэлектрическая проницаемость определяется методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] путем экстраполяции измеренной обобщенной диэлектрической проницаемости к нулевой частоте. Такой расчет коэффициентов активности позволяет анализировать взаимосвязь диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов и выявлять эффекты сольватации и ионной ассоциации. Такую работу проводили для растворов хлоридов [1], иодидов [5], нитратов [6], сульфатов [7] и формиатов [8] щелочных металлов, а также для растворов некоторых солей натрия [9] и алюминия [10]. В данной работе предметом исследования являются водные растворы бромидов щелочных металлов.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства растворов LiBr, KBr и CsBr при $T = 298$ К изучали в работе [11].

Комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon^*(\omega)$ растворов в этой работе определяли в интервале частот $\Delta\nu = 1.6\text{--}38.5$ ГГц и аппроксимировали уравнением Дебая с целью последующего определения статической диэлектрической проницаемости путем экстраполяции к нулевой частоте. Диэлектрические свойства растворов NaBr изучали в работе [12] в интервале частот $\Delta\nu = 0.2\text{--}89$ ГГц и аппроксимировали с равным успехом как уравнением Коула–Коула (модель СС), так и уравнением с тремя выражениями Дебая (модель 3D).

Полученные значения диэлектрической проницаемости были аппроксимированы аналитическими выражениями (табл. 1). Для диэлектрической проницаемости чистой воды использовали значение из [13].

Как следует из табл. 1 и рис. 1 при фиксированной концентрации диэлектрическая проницаемость раствора растет с увеличением радиуса катиона, что является следствием ослабления его гидратации. Такая же закономерность наблюдается в рядах хлоридов, иодидов и нитратов щелочных металлов [1, 5, 6]. Данные по NaBr несколько выпадают из этой закономерности, поскольку методика измерений и обработки результатов по растворам этой соли [12] отличает-

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов бромидов щелочных металлов при 298 К по данным [11, 12], 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	$\epsilon(c_s)$	$m_{s,\max}$, МОЛЬ/КГ	$c_{s,\max}$, МОЛЬ/Л	Ссылка
LiBr	$\epsilon = 78.36 - 20.38c_s + 4.843c_s^{3/2}$	5.7	5	[11]
NaBr	$\epsilon = 78.36 - 13.21c_s + 1.536c_s^{3/2}$	1.5	1.4	[12]
KBr	$\epsilon = 78.36 - 15.75c_s + 3.252c_s^{3/2}$	3.4	3	[11]
CsBr	$\epsilon = 78.36 - 13.95c_s + 3.376c_s^{3/2}$	2.2	2	[11]

ся от соответствующей методики для LiBr, KBr и CsBr.

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

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности воды и ионов в исследуемых растворах проводили с помощью уравнений ОТДХ, приведенных в предыдущих публикациях [1, 2]. В этой теории логарифмы коэффициентов активности являются суммой вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада, причем оба вклада учитывают концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости раствора.

Параметрами модели являются расстояние наибольшего сближения ионов a и средний ионный радиус R_{\pm} , которые рассчитывали по формулам:

где R_+ и R_- – радиусы катиона и аниона. Радиусы ионов оценивали по Полингу [14] (табл. 2). Плотности растворов были заимствованы из справочника [15]. Таким образом, при расчете коэффициентов активности оптимизацию параметров модели не проводили.

Результаты расчета среднеионного коэффициента активности γ_{\pm} при 298 К изображены на рис. 2 в сравнении с экспериментальными данными [16]. В целом, рассчитанные значения коэффициентов активности качественно воспроизводят их монотонную концентрационную зависимость. Модель правильно предсказывает порядок коэффициентов активности при фиксированной концентрации для солей с разными катионами, а именно то, что среднеионный коэффициент активности уменьшается с увеличением радиуса катиона. В растворах LiBr наблюдается удовлетворительное

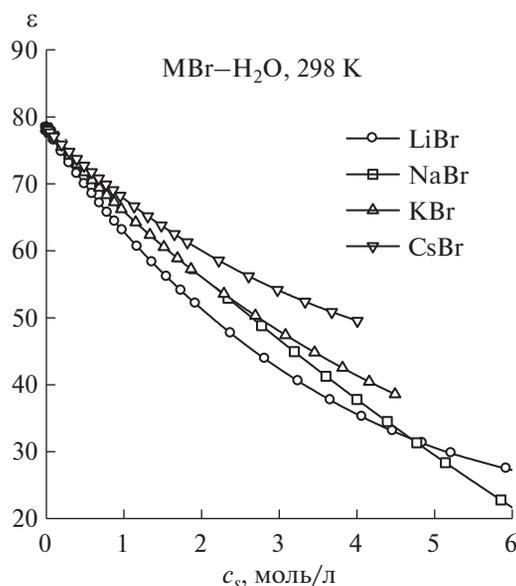


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов бромидов щелочных металлов при 298 К. Линии с символами – аппроксимация экспериментальных данных [11, 12], c_s – молярная концентрация соли.

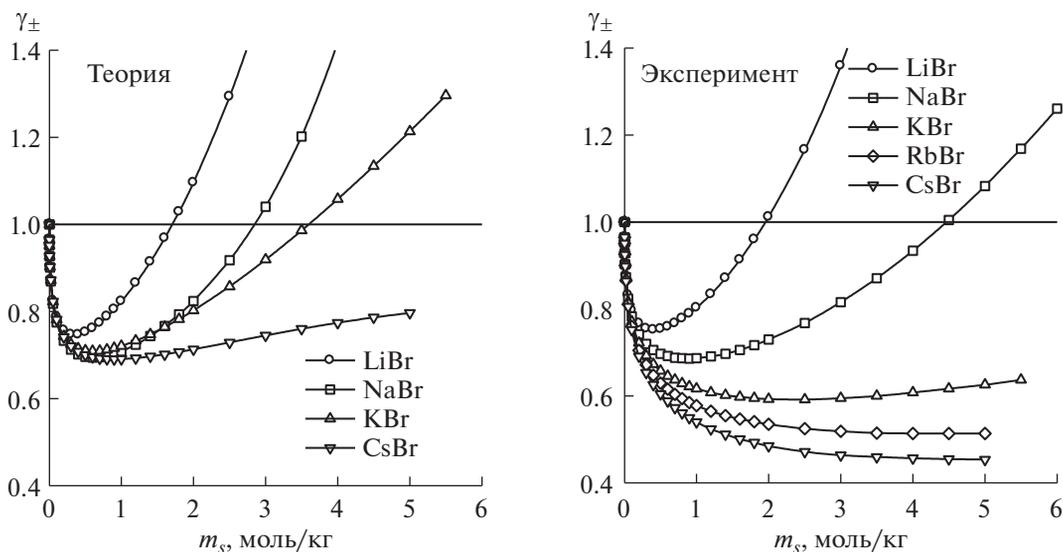


Рис. 2. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (слева) и экспериментальные [16] (справа) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах бромидов щелочных металлов при 298 К, m_s – моляльность соли.

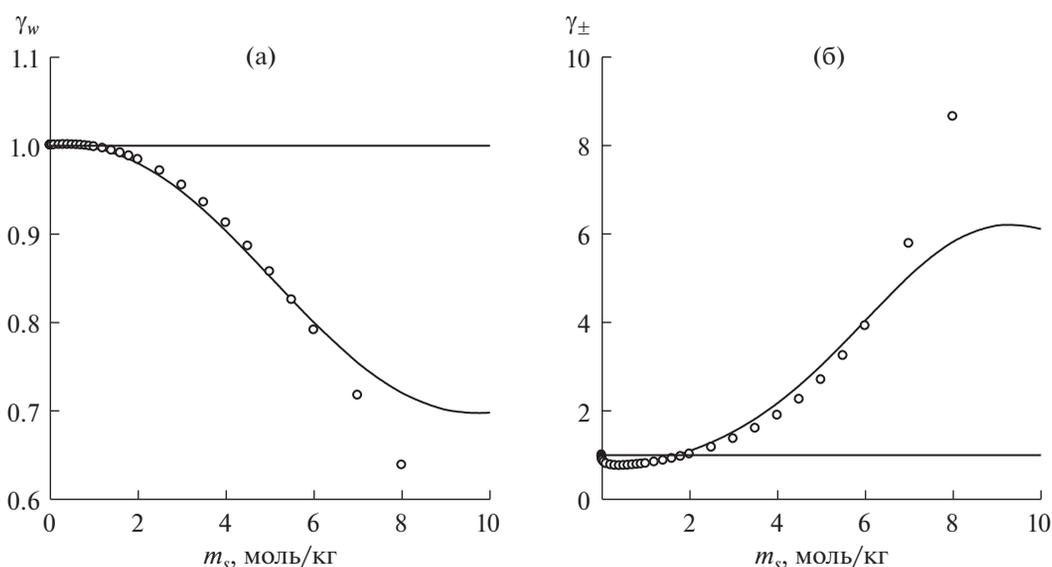


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах бромида лития при 298 К. Линии – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, кружки – экспериментальные данные [16], m_s – моляльность соли.

Таблица 2. Ионные радиусы Полинга (R) [14]

Ион	R , Å
Li ⁺	0.60
Na ⁺	0.95
K ⁺	1.33
Rb ⁺	1.48
Cs ⁺	1.69
Br ⁻	1.95

совпадение с экспериментом вплоть до моляльности 6 моль/кг (рис. 3). Для растворов NaBr, KBr и CsBr согласие имеет место только при низких концентрациях, причем расхождение увеличивается с увеличением радиуса катиона. Такое поведение коэффициентов активности, аналогичное наблюдаемому в растворах хлоридов [1], иодидов [5] и нитратов [6] щелочных металлов, в первую очередь объясняется ослаблением сольватации катиона при увеличении его радиуса. Вторым фактором, действующим в том же направлении, состоит в

том, что в соответствии с правилом Коллинса [17] происходит усиление ионной ассоциации в ряду от LiBr до CsBr, поскольку в этом ряду уменьшается разница в радиусе и энергии гидратации между катионом и анионом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет коэффициентов активности воды и ионов в растворах бромидов щелочных металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводит их немонотонную концентрационную зависимость, а в случае с растворами бромида лития имеет место количественное совпадение вплоть до концентрации 6 моль/кг. Зависимость коэффициентов активности в ряду солей связана как с ослаблением гидратации, так и с усилением ионной ассоциации при увеличении радиуса катиона. Найденные закономерности могут быть полезны при прогнозировании термодинамических свойств растворов электролитов на основе характеристик индивидуальных ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300090-2 и в рамках 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. P. 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/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. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1598.
9. *Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K.* // J. Solution Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234.
<https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>
10. *Шилов И.Ю., Лященко А.К.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090216>
11. *Barthel J., Krüger J., Schollmeyer E.* // Z. Phys. Chem. N. F. 1977. V. 104. № 1–3. P. 59.
<https://doi.org/10.1524/zpch.1977.104.1-3.059>
12. *Wachter W., Kunz W., Buchner R., Hefter G.* // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. № 39. P. 8675.
<https://doi.org/10.1021/jp053299m>
13. *Kaatze U.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.
<https://doi.org/10.1021/je00058a001>
14. *Pauling L.* // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
15. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
16. *Hamer W.J., Wu Y.-C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 4. P. 1047.
<https://doi.org/10.1063/1.3253108>
17. *Collins K.D.* // Methods. 2004. V. 34. № 3. P. 300.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2004.03.021>