

УДК 544.35+541.8

СВЯЗЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ С КОЭФФИЦИЕНТАМИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ И ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

© 2020 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 25.02.2020 г.

После доработки 12.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Рассчитаны коэффициенты активности в водных растворах сульфатов лития и натрия при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений статической диэлектрической проницаемости растворов. Рассмотрено влияние гидратации и ионной ассоциации на диэлектрические и термодинамические свойства растворов электролитов.

Ключевые слова: растворы электролитов, ионные пары, гидратация

DOI: 10.31857/S0044457X20080152

ВВЕДЕНИЕ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ), развитая в 2015 г. [1], учитывает зависимость статической диэлектрической проницаемости (ДП) растворов электролитов от концентрации и тем самым позволяет проанализировать взаимосвязь их диэлектрических и термодинамических свойств. Поскольку статическая ДП экспериментально определяется методами диэлектрической спектроскопии [2, 3], ОТДХ может применяться для прогнозирования коэффициентов активности в концентрированных растворах и изучения закономерностей, которым подчиняются термодинамические свойства растворов электролитов [4–6]. Расчеты для водных растворов 1,1-валентных электролитов показали, что в отдельных случаях наблюдается количественное согласие с экспериментальными данными до концентрации 6–7 моль/кг [1, 4, 5]. Во многих случаях отклонение от экспериментальных значений коррелирует с образованием ионных пар в исследуемых растворах [4, 5], что позволяет анализировать не только вклады дальнедействующих кулоновских и сольватационных взаимодействий, но и проявление ионной ассоциации в коэффициентах активности.

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи ДП и коэффициентов активности в водных растворах сульфата лития и натрия при 298 К, в которых различными физико-химическими ме-

тодами установлено образование ионных пар, разделенных молекулами воды.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства растворов сульфата лития изучались в работах [7–11], а сульфата натрия – в работах [7–10, 12]. Для использования в расчетах коэффициентов активности диэлектрическая проницаемость растворов была аппроксимирована аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для ДП чистой воды везде использовано значение из [13]. Концентрационные зависимости ДП из разных источников приведены для сравнения на рис. 1. Их различие связано с разными условиями проведения эксперимента и методами обработки результатов. Комплексную диэлектрическую проницаемость $\epsilon^*(\omega)$ растворов сульфатов лития и натрия в работе [7] определяли в интервале частот $\Delta\nu = 7–25$ ГГц и аппроксимировали уравнением Коула–Коула:

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

где ω – круговая частота, τ – время релаксации, α – параметр распределения времен релаксации, ϵ – статическая ДП, ϵ_∞ – высокочастотный предел ДП, который принимали равным 5 для всех концентраций. Таким образом, был установлен толь-

Таблица 1. Концентрационная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ водных растворов сульфатов лития и натрия при 298 К, 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 $\epsilon(c_s)$	$c_{s, \max}$, моль/л	$m_{s, \max}$, моль/кг	Литература
Li_2SO_4	$\epsilon = 78.36 - 25.2c_s + 7.23c_s^{3/2}$	2.6	2.8	[7]
Li_2SO_4	$\epsilon = 78.36 + 9.70\sqrt{c_s} - 28.6c_s + 7.82c_s^{3/2}$	1.9	2.0	[11]
Na_2SO_4	$\epsilon = 78.36 - 24.5c_s + 7.96c_s^{3/2}$	1.2	1.3	[7]
Na_2SO_4	$\epsilon = 78.36 + 9.75\sqrt{c_s} - 23.5c_s + 2.72c_s^{3/2}$	1.6	1.7	[12]

ко один релаксационный процесс, связанный с молекулами воды. Другой вариант расчета по уравнению (1) с включением данных на частотах 80–110 ГГц привел к близким результатам [10].

В работе [11] измерения ДП растворов сульфата лития проводили в интервале 0.2–89 ГГц и результаты аппроксимировали уравнением с 4 дебаевскими выражениями (модель 4D), включающими соответственно 4 времени релаксации. Время релаксации τ_1 , составляющее 142–222 пс в зависимости от концентрации, было отнесено к движению сольватно-разделенных ионных пар (2SIP), а время τ_2 (26–45 пс) – к сольватно-связанным ионным парам (SIP). Времена релаксации τ_3 (7.36–8.4 пс) и τ_4 (0.5 пс) были отнесены к молекулам воды.

Растворы сульфата натрия были изучены ранее той же научной группой [12] с аналогичными результатами. Отличие методики заключалось в том, что для описания комплексной ДП использовали более простую 3D-модель, в которой к мо-

лекулам воды относилось только одно время релаксации.

С молекулярной точки зрения ДП растворов из работы [7] определяется главным образом водной подсистемой, тогда как результаты [11, 12] дополнительно учитывают вклады ионных пар в поляризацию среды.

Как следует из результатов работ [11, 12], контактные ионные пары не выявляются методом диэлектрической спектроскопии в указанных растворах при концентрациях <2 моль/л, что согласуется с данными рентгеновской дифракции [14]. По данным нейтронографии [15], в 1.5-молярном растворе Li_2SO_4 ион лития обладает четко выраженной гидратной оболочкой из пяти молекул, практически совпадающей с гидратной сферой в растворах LiCl в интервале концентраций 1–6 моль/кг, что также интерпретируется как отсутствие прямых контактов между ионами.

Концентрационные изменения спектров КР растворов сульфата лития также связывают с про-

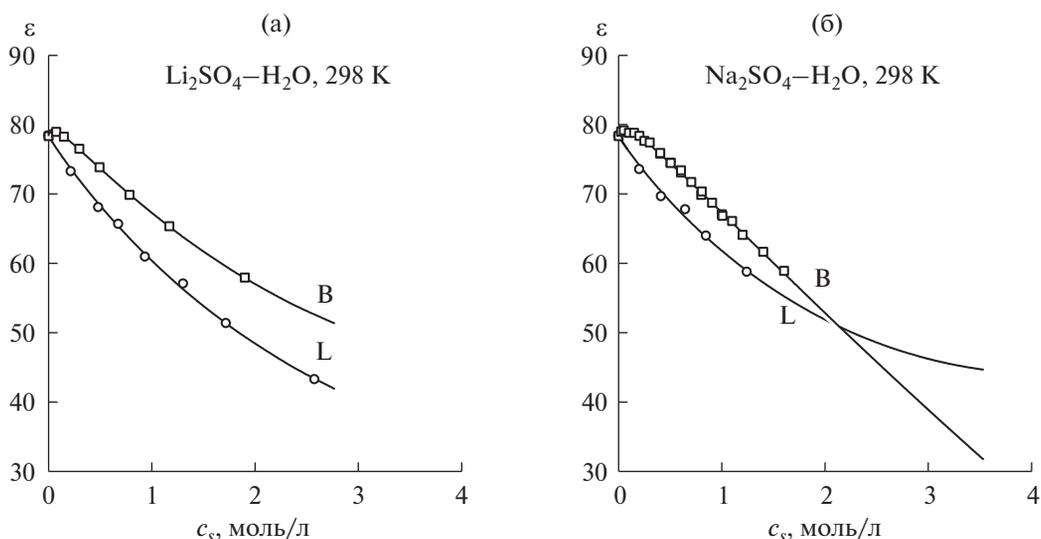


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов сульфата лития (а) и натрия (б) при 298 К. Точки – экспериментальные данные, линия L – аппроксимация данных [7], линия B – аппроксимация данных [11] (Li_2SO_4) или [12] (Na_2SO_4), c_s – молярная концентрация соли.

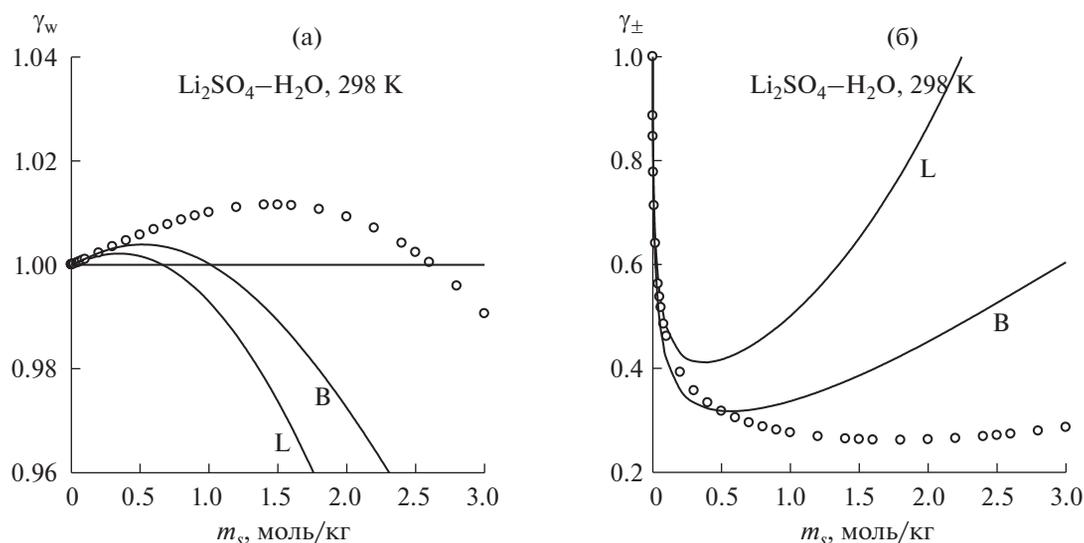


Рис. 2. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах сульфата лития при 298 К. Линии – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля: кривая L рассчитана с использованием данных по диэлектрической проницаемости [7], кривая В – с использованием данных по диэлектрической проницаемости [11], кружки – экспериментальные данные [31], m_s – моляльность соли.

цессами ионной ассоциации, и хотя детальная структурная интерпретация наблюдаемых эффектов затруднена [16–19], образование контактных ионных пар представляется маловероятным. Влияние взаимодействий между противоионами на спектры КР растворов Na_2SO_4 выражено еще слабее, чем у Li_2SO_4 [17, 20–22], что приводит к выводу о наличии в растворах хотя бы одной молекулы растворителя между противоположно заряженными ионами.

В связи с этим следует отметить, что моделирование растворов Li_2SO_4 и Na_2SO_4 методом классической молекулярной динамики с обычными силовыми полями без учета поляризации частиц давало искаженное описание структуры с сильно преувеличенной концентрацией контактных ионных пар [23–27]. Для более реалистичного моделирования структуры разрабатываются новые методы учета межчастичных взаимодействий [25–27].

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет коэффициентов активности компонентов исследуемых растворов проводили с помощью уравнений ОТДХ, которые подробно обсуждались в работах [1, 4–6]. Следует отметить, что в этой модели логарифмы коэффициентов активности рассчитываются как сумма вклада кулоновских ион-ионных взаимодействий и сольватационного вклада, характеризующего взаимодействие ионов с окружающей средой, содержащей как растворитель, так и ионы.

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

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

где R_+ и R_- – радиусы катиона и аниона. Размеры ионов Li^+ ($R_+ = 0.6 \text{ \AA}$) и Na^+ ($R_+ = 0.95 \text{ \AA}$) оценивали по Полингу [28], а радиус иона SO_4^{2-} ($R_- = 2.3 \text{ \AA}$) – по Маркусу [29]. Плотности растворов были взяты из справочника [30].

Результаты расчета коэффициента активности воды γ_w и среднеионного коэффициента активности γ_{\pm} при 298 К изображены на рис. 2 и 3 в сравнении с экспериментальными данными [31]. Расчеты проводили, используя значения ДП из работ: [7] и [11, 12], так что линии L и B на рис. 2 и 3 соответствуют линиям L и B для данных по ДП на рис. 1.

Линии L и B на рис. 2 и 3 демонстрируют немонотонную концентрационную зависимость коэффициентов активности, которая также свойственна и экспериментальным данным (для растворов Na_2SO_4 минимум γ_{\pm} находится в области пересыщенных растворов). Линии B дают меньшие значения γ_{\pm} , чем линии L, и в целом лучше соответствуют экспериментальным данным, хотя количественное согласие наблюдается только для разбавленных растворов. Таким образом, учет влияния ионной ассоциации через экспериментальную ДП приводит в рамках данного подхода к улучшению описания коэффициентов активности.

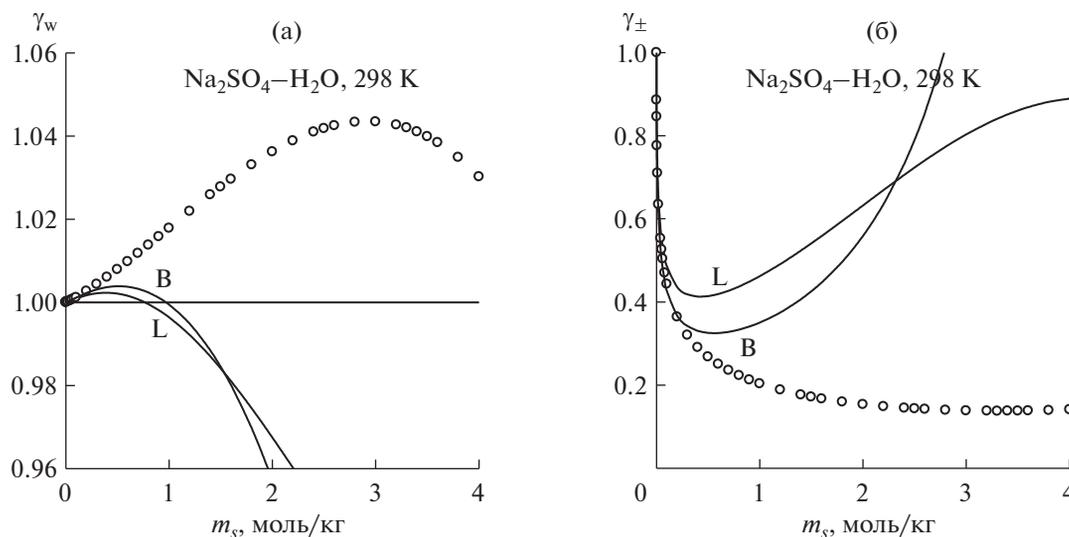


Рис. 3. Коэффициент активности воды (а) и среднеионный коэффициент активности (б) в водных растворах сульфата натрия при 298 К. Линии – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля: кривая L рассчитана с использованием данных по диэлектрической проницаемости [7], кривая B – с использованием данных по диэлектрической проницаемости [12], кружки – экспериментальные данные [31], m_s – моляльность соли.

Из опыта описания термодинамических свойств растворов хлоридов и иодидов щелочных металлов [1, 4] следует, что расхождение между результатами расчета по ОТДХ и экспериментом усиливается при увеличении степени ионной ассоциации раствора электролита. Общая картина описания растворов сульфатов лития и натрия в целом соответствует таковой для хлорида и иодида цезия [1, 4], которые, по данным разных методов, являются наиболее ассоциированными в соответствующих рядах систем. По склонности к ионной ассоциации растворы сульфатов щелочных металлов занимают промежуточное положение между галогенидами щелочных металлов и сульфатами двухвалентных катионов, что в первом приближении объясняется электростатическим фактором. Сравнение с недавно исследованными методом диэлектрической спектроскопии растворами MgCl_2 и CaCl_2 [32] показывает, что сульфаты щелочных металлов более ассоциированы, чем хлориды щелочноземельных металлов.

В соответствии с результатами работ [4, 5], лучшее согласие с экспериментом могло бы быть достигнуто путем явного учета образования ионных пар в рамках расширения ОТДХ. Однако это потребовало бы эмпирической оптимизации значений констант равновесия ионной ассоциации, что не является целью данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов коэффициентов активности в растворах сульфатов щелочных металлов в рамках обобщенной теории Дебая–Хюккеля де-

монстрируют целесообразность использования данных по статической диэлектрической проницаемости, учитывающей вклады ионных ассоциатов в поляризацию среды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта 19-03-00033) 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. Buchner R., Hefter G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984. <https://doi.org/10.1039/B906555P>
3. Lyashchenko A., Lileev A. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/jc900961m>
4. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
5. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Solution Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>
6. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1186. [Шилов И.Ю., Лященко А.К. //

- Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090213>
7. Лилеев А.С., Лященко А.К., Борина А.Ф. Диэлектрические свойства в сантиметровом диапазоне длин волн и электропроводность водных растворов сульфатов щелочных металлов и аммония. Деп. в ВИНТИ РАН. 06.07.1999. № 2180-В1999. 40 с.
 8. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне волн и релаксационные характеристики растворов. Деп. в ВИНТИ РАН. 06.07.1999. № 2181-В1999. 62 с.
 9. Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 299. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(02\)00148-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(02)00148-4)
 10. Lyashchenko A.K., Duniyashev V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1656. [Лященко А.К., Дуняшев В.С. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1635.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618120136>
 11. Wachter W., Fernandez Š., Buchner R., Hefter G. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 30. P. 9010. <https://doi.org/10.1021/jp072425e>
 12. Buchner R., Capewell S.G., Hefter G., May P.M. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 7. P. 1185. <https://doi.org/10.1021/jp983706c>
 13. Kaatz U. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371. <https://doi.org/10.1021/je00058a001>
 14. Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 925.
 15. Mason P.E., Ansell S., Neilson G.W., Rempe S.B. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 5. P. 2003. <https://doi.org/10.1021/jp511508n>
 16. Rull F. // Z. Naturforsch. A. 1995. V. 50. № 2–3. P. 292. <https://doi.org/10.1515/zna-1995-2-322>
 17. Rull F., Sobrón F., Nielsen O.F. // J. Raman Spectrosc. 1995. V. 26. № 8–9. P. 663. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260812>
 18. Tomišić V., Simeon V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. № 9. P. 1943. <https://doi.org/10.1039/B001506G>
 19. Watanabe D., Hamaguchi H. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 034508. <https://doi.org/10.1063/1.1931660>
 20. Hester R.E., Plane R.A. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 5. P. 769. <https://doi.org/10.1021/ic50015a037>
 21. Daly F.P., Brown C.W., Kester D.R. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 24. P. 3664. <https://doi.org/10.1021/j100668a027>
 22. Kratsis S., Hefter G., May P.M., Sipos P. // Aust. J. Chem. 2000. V. 53. № 5. P. 363. <https://doi.org/10.1071/CH00011>
 23. Chialvo A.A., Simonson J.M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 4. P. 405. <https://doi.org/10.1135/cccc2009535>
 24. Zasetsky A.Y., Lyashchenko A.K., Lileev A.S. // Mol. Phys. 2011. V. 109. № 6. P. 813. <https://doi.org/10.1080/00268976.2011.554329>
 25. Pluhařová E., Mason P.E., Jungwirth P. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 46. P. 11766. <https://doi.org/10.1021/jp402532e>
 26. Wernersson E., Jungwirth P. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. № 10. P. 3233. <https://doi.org/10.1021/ct100465g>
 27. Pegado L., Marsalek O., Jungwirth P., Wernersson E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 29. P. 10248. <https://doi.org/10.1039/c2cp40711f>
 28. Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765. <https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
 29. Marcus Y. Ions in Solution and their Solvation. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2015.
 30. Зайцев И.Д., Ацев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
 31. Holmes H.F., Mesmer R.E. // J. Solution Chem. 1986. V. 15. № 6. P. 495. <https://doi.org/10.1007/BF00644892>
 32. Friesen S., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 4. P. 891. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11131>