

И.Ю. Шилов, А.К. Лященко

Теория Дебая-Хюккеля и диэлектрическая проницаемость раствора, зависящая от концентрации

Проведено обобщение теории Дебая-Хюккеля с учетом концентрационной зависимости статической диэлектрической проницаемости среды. Получены новые теоретические выражения для коэффициентов активности компонентов, содержащие два вклада: вклад ион-ионных взаимодействий и взаимодействий ион-среда (сольватационный вклад). Проведен расчет коэффициентов активности компонентов водных растворов хлоридов щелочных металлов при 298 К без оптимизации параметров модели. Получено полуколичественное согласие с экспериментальными данными, включая воспроизведение немонотонного хода кривых зависимости коэффициентов активности от концентрации и порядка расположения этих кривых для разных солей. Для растворов LiCl неожиданно получено хорошее согласие с экспериментом вплоть до концентраций порядка 10 моль/кг. Таким образом, показано, что метод Дебая-Хюккеля при учете реальной диэлектрической проницаемости среды, полученной методом диэлектрической спектроскопии, приводит к описанию не только высококонцентрированных растворов, а вполне концентрированных систем вплоть до состояния насыщения.

Исследована возможность улучшения описания экспериментальных коэффициентов активности путем использования радиусов Борна для расчета сольватационного вклада и явного учета ионной ассоциации. Расчеты проводились для водных растворов иодидов щелочных металлов (LiI, NaI, KI и CsI) при 298 К. Хорошее количественное согласие без использования подгоночных параметров наблюдается для растворов NaI-вода до концентраций порядка 7 моль/кг. Показано, что использование радиусов Борна в общем случае не позволяет достичь удовлетворительного результата и явный учет ионных пар представляется целесообразным. Воспроизведен наблюдаемый экспериментально порядок расположения кривых зависимостей коэффициентов активности от концентрации для солей с разными катионами, который объясняется как уменьшением сольватации в ряду $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{CsI}$, так и усилением ионной ассоциации при увеличении размера катиона.

Литература

1. Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K. The role of concentration dependent static permittivity of electrolyte solutions in the Debye–Hückel theory. // J. Phys. Chem. B 2015. V. 119. № 31. P. 10087.
2. Shilov I.Yu., Lyashchenko A.K. Modeling activity coefficients in alkali iodide aqueous solutions using the extended Debye–Hückel theory. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172.

Сведения об авторах

Шилов Игнат Юрьевич, к.х.н., н.с., МГУ им. М.В. Ломоносова, хим. фак., каф. физ. химии, лаб. растворов и массопереноса, ignatshilov@mail.ru

Лященко Андрей Кириллович, д.х.н., зав. лаб., ИОНХ РАН, лаб. структуры водных растворов, aklyas@mail.ru

Продолжительность доклада \approx 30 минут.