

Оценка растворимости солей щелочных металлов

к.х.н. доц. Артамонова И.В., к.т.н. доц. Леснова Л.А., к.х.н. Русакова С.М., Годунов Е.Б.

Университет машиностроения

8-926-664-30-40, dolgaleva_inna@mail.ru

Аннотация. Проведен расчет растворимости солей щелочных металлов с использованием двух подходов: термодинамического (энергетического) и по значениям величин заряда и радиуса иона. Дана оценка растворимости солей и гидроксидов элементов 1А подгруппы периодической системы химических элементов.

Ключевые слова: расчет растворимости, Свободная энергия Гиббса процесса растворения, энергия образования кристаллической решетки, энергия гидратации.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013годы» (контракты №14.740.11.1095, 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы (шифр заявки № 3.5258.2011).

Введение

Понятие о растворимости различных веществ можно использовать для предсказания направленности (возможности) протекания химических реакций. В таблице растворимости собраны экспериментальные данные по хорошо-, мало- и нерастворимым веществам. Известно, что абсолютно нерастворимых веществ нет. Растворимость (S) выражается в моль/1000г H_2O или моль/л, г/100мл и проч., но можно использовать энергетические представления, например, Свободная энергия Гиббса процесса растворения (ΔG , кДж/моль), тепловой эффект процесса (ΔH). Процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$), и раствор остается ненасыщенным, т.е. в раствор еще может переходить некоторое количество вещества. Когда $\Delta G = 0$ система находится в равновесии, раствор становится насыщенным, в таком растворе неопределенно долго могут существовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Для решения прикладных задач необходимо уметь провести оценку растворимости различных веществ.

Цель работы – провести анализ растворимости элементов 1А подгруппы периодической системы химических элементов с использованием термодинамического (энергетического) подхода и с учетом величин заряда и радиуса иона.

Результаты

Растворимость любого вещества (S) равна его концентрации в насыщенном растворе. Термодинамические расчеты позволяют рассчитать величины растворимости S и произведение растворимости (ПР) и установить между ними связь [1-4].

Для примера рассчитаем растворимость двух солей LiF и CsF , используя термодинамический подход (энергетический). Если взять соль и поместить ее в водный раствор, то между осадком и насыщенным раствором устанавливается равновесие вида:



Для соли (1) можно написать произведение растворимости:

$$ПР = [Li^+] \cdot [F^-]$$

Если концентрацию ионов серебра обозначить s , то концентрация фторид-ионов тоже будет равна s . Отсюда

$$PP = [Li^+] \cdot [F^-] = s^2, s = \sqrt{PP}.$$

Правильнее использовать понятие активная концентрация: $a_{Li^+} = \gamma [Li^+]$,

где γ - коэффициент активности, для упрощения расчетов принимают равным 0.

В случае если в справочниках отсутствуют значения ПР, то его можно рассчитать с использованием Стандартной энергии Гиббса. Как известно, ПР и растворимость малорастворимого электролита можно связать с энергией Гиббса следующим уравнением [1]:

$$-\Delta G^0 = 2,3 \cdot RT \lg PP = 2 \cdot 2,3RT \lg S. \quad (3)$$

Для любых реакций изменение Свободной энергии Гиббса равно разности из сумм энергий образования конечных продуктов и свободной энергии образования исходных веществ ($\Delta_f G^0$). Здесь ($\Delta_f G^0$) - изменение свободной энергии Гиббса образования любого вещества из простых веществ (Δ_f) при стандартных условиях (0).

По уравнению Гиббса рассчитаем ΔG реакции (1):

$$\Delta G_{(расств)} = \Delta_f G_{(Li^+)}^0 + \Delta_f G_{(F^-)}^0 - \Delta_f G_{LiF}^0. \quad (4)$$

Из справочных данных [4] известно, что:

$$\Delta_f G_{LiF}^0 = -588 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{CsF} = -528 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{Li^+} = -293 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{Cs^+} = -292 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f G_{F^-} = -280 \text{ кДж/моль}.$$

Подставляя соответствующие величины в уравнение (4), получим:

$$\Delta G_{(расств)} = (-293 - 280) - (-588) = 15 \text{ кДж/моль}.$$

Учитывая, что

$$2,3RT = (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298) = 5,71 \text{ кДж/моль}$$

получаем

$$\lg PP = -\Delta G_{расств} / 2,3RT = -15 / 5,71 = -2,63,$$

где $PP_{LiF} = S^2$,

Таким образом, зная величину ΔG^0 , имеем $\lg S = -1,315$.

Отсюда $S_{LiF} = 0,05$ моль/л.

Аналогично можно рассчитать растворимость для хорошо растворимой соли CsF.

Проведя соответствующие расчеты, получим:

$$\Delta G_{расств}^0 (CsF) = -44 \text{ кДж/моль}, S (CsF) = 7,16 \cdot 10^3 \text{ моль/л}.$$

Растворимость и энергия растворения ($s / \Delta G_{расств}$) солей для ионов щелочных металлов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Растворимость (s, моль/л) и энергия растворения ($\Delta G_{расств}$, кДж/моль) солей щелочных металлов

анион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	0,05/+15	0,37/5	125,89/-24	$3,89 \cdot 10^3$ /-41	$7,16 \cdot 10^3$ /-44
Cl^-	$3,20 \cdot 10^3$ /-40	6,17/-9	2,75/-5	4,12/-7	5,01/-8
Br^-	$1,20 \cdot 10^5$ /-58	30,90/-17	4,12/-7	4,12/-7	30,90/-17
I^-	$1,20 \cdot 10^5$ /-58	231,74/-27	7,50/-10	4,12/-7	1,23/-1

Из анализа данных таблицы 1 следует, что плохо растворимыми солями являются LiF, NaF и CsI. Для солей лития растворимость увеличивается от фторида до иодида. Для солей

цезия растворимость наблюдается обратная зависимость, то есть в направлении от фторида к иодиду растворимость падает. Полученные результаты хорошо согласуются с опытными значениями.

Теперь с помощью энергетических представлений попытаемся ответить на вопрос: почему одни соли хорошо растворимы в воде, а другие – нет?

Как известно, при растворении твердых веществ происходит два процесса: разрушение кристаллической решетки и образование сольватов (гидратов). Эту идею можно выразить формулой:

$$-2 \cdot 2,3RT \lg S = \Delta G_{\text{раств}} - \Delta G_{\text{кр.реш}} \quad (5)$$

От соотношения между энергией, необходимой на разрушение кристаллической решетки ($\Delta G_{\text{кр.реш}}$), и энергией гидратации ($\Delta G_{\text{гидр}}$) будет зависеть растворимость твердых веществ.

Из уравнения (5) следует, что если энергия гидратации больше, чем энергия кристаллической решетки, то соль хорошо растворима в воде (например, $LiI, \rightleftharpoons CsF$), если энергия кристаллической решетки больше, чем энергия гидратации, то соль плохо растворима в воде (например, $LiF, \nrightarrow CsI$). Соотношение между энергией гидратации и энергией кристаллической решетки можно продемонстрировать графически с помощью энергетического цикла (например, Борна-Габера, где процесс растворения разбит на стадии: разрушение кристаллической решетки и образование гидратов) на примере LiF (рисунок 1).

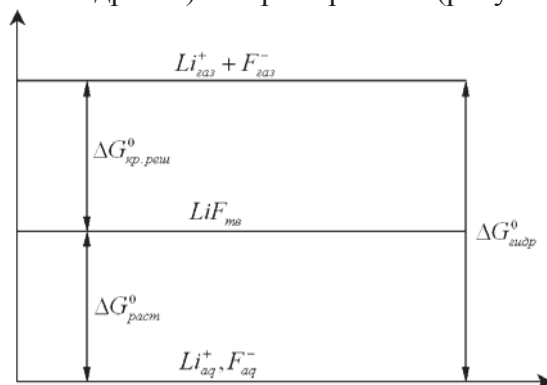


Рисунок 1. Энергетический цикл Борна-Габера на примере LiF : $\Delta G_{\text{кр.реш}}$ – та энергия, которая необходима для превращения твердого вещества в ионы в газовой фазе; $\Delta G_{\text{раств}}$ – та энергия, которая необходима для превращения твердого вещества в ионы в жидкой фазе; $\Delta G_{\text{гидр}}$ – та энергия, которая необходима для перевода ионов из газообразного состояния в ионы в жидком состоянии

На рисунке 2 показано изменение энергии кристаллической решетки и энергии гидратации фторидов элементов 1-ой группы главной подгруппы.

Как следует из приведенных данных, растворимость фторида лития (LiF) мала, т.к. $\Delta G_{\text{кр.реш}} > \Delta G_{\text{гидр}}$, фторид цезия (CsF) хорошо растворим, т.к. $\Delta G_{\text{кр.реш}} < \Delta G_{\text{гидр}}$.

Существует еще один более современный подход при оценке растворимости веществ, связанный с величинами заряда и радиусами ионов. Этот подход базируется на следующих уравнениях, выражающих зависимость энергии образования кристаллической решетки и гидратации от заряда и радиуса катиона и аниона.

Энергия кристаллической решетки описывается уравнением Капустинского [2, 3, 5]:

$$\Delta G_{\text{кр.реш}} = W_m \cdot \frac{Z_+ \cdot Z_-}{r_+ + r_-}, \quad (6)$$

где m – константа.

Как видно из рисунка 2, энергия кристаллической решетки уменьшается с увеличением

радиуса катиона, если радиус аниона постоянен, и, наоборот, при постоянном радиусе катиона с увеличением радиуса аниона.

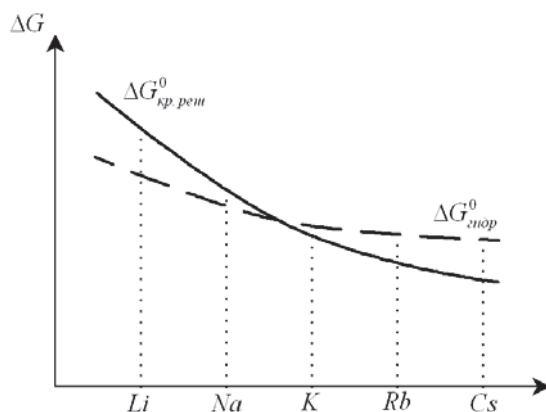


Рисунок 2. Изменение энергии кристаллической решетки и энергии гидратации фторидов элементов первой группы главной подгруппы (1A)

С уменьшением заряда ионов энергия кристаллической решетки также уменьшается. Энергия гидратации как катиона, так и аниона можно описать уравнением Борна [2, 3, 5]:

$$\Delta G_{\text{гидр}} = a \frac{Z_+^2}{r_1 + 80} + 7,8, \quad (7)$$

Из уравнения Борна следует, что чем выше радиус, тем ниже $\Delta G_{\text{гидр}}$.

Из совместного решения уравнений Капустинского и Борна следует, что если радиусы катиона и аниона одинаковы, то $\Delta G_{\text{кр.реш}}$ становится больше, чем энергия гидратации. В этом случае $\Delta G_{\text{кр.реш}} \gg \Delta G_{\text{гидр}}$ и соль плохо растворима (например, в случае LiF). Если радиусы катиона и аниона резко отличаются, то согласно уравнениям (6)-(7) $\Delta G_{\text{гидр}} \gg \Delta G_{\text{кр.реш}}$ и соль хорошо растворима (например, CsF).

Выводы

На основе вышеизложенных принципов можно рассчитать и объяснить растворимость веществ, что имеет большой интерес для регулирования процессов растворения. Если перед нами стоит цель осадить какой-либо катион, то мы должны подобрать такой анион, который имел бы одинаковый по размеру с ним радиус. Если мы хотим повысить содержание в растворе какого-нибудь катиона или аниона, то нам следует внести в решетку катион или анион с различными по размеру радиусами.

Литература

1. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. Новосибирск: Наука, 1983г., 267с.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Москва: Химия, 1987г., 696с.
3. Джонсон Т. Термодинамические спектры неорганической химии. Москва: Мир, 1985, 328с.
4. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987г., 320с.
5. Артамонова И.В., Пришлецова Т.В., Горичев И.Г. Оценка растворимости хлоридов металлов //Актуальные проблемы качества образования и пути их решения в контексте европейских и мировых тенденций. Сборник материалов 10 межвузовской научно-методической конференции Москва: МГУП, 2008г., с. 162-166.