

УДК 541.8+541.13

РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ФТОРИДА НАТРИЯ В СМЕСЯХ ВОДА-МЕТАНОЛ И ВОДА-ПРОПАН-2-ОЛ

© 2003 С.И. Дермелева, Е.Н.Глазкова, А.А. Киреев*

При помощи методов растворимости и ЭДС цепей без переноса и с переносом определены значения стандартных свободных энергий Гиббса переноса $\sum \Delta G_{tr}^o$ стехиометрической смеси ионов Na^+ и F^- из воды в метанол, пропан-2-ол и их смеси с водой при температуре 298.15 К. Рассчитаны величины концентрационных коэффициентов активности NaF в интервале концентраций от 0.001 моль/кг до насыщения в указанных растворителях.

Во всем многообразии химических и физико-химических свойств растворов электролитов и протекающих в них реакций определяющая роль принадлежит сольватации. Для оценки влияния растворителя на характер сольватационных процессов весьма плодотворными оказались термодинамические методы, среди которых наиболее общим является сравнительная термодинамическая характеристика реакций, протекающих в двух разных растворителях, один из которых принимается как стандартный, например, вода. В общем виде количественной мерой отличия сольватирующей способности растворителя M относительно стандарта является термодинамическая функция переноса

$$\Delta Y_{tr}^o = \Delta_r Y_M^o - \Delta_r Y_{H_2O}^o, \quad (1)$$

где Y^o – стандартные свободная энергия Гиббса G^o , энтальпия H^o и энтропия S^o изучаемого процесса; индекс r относится к изучаемой реакции.

Использование этого метода предусматривает наличие надежных термодинамических данных о свойствах участвующих в реакции веществ. Наиболее точные соотношения между термодинамическими характеристиками ионов в стандартных растворах могут быть определены из электрохимических данных по изменению стандартной энергии Гиббса реакции, обратимо протекающей в соответствующем гальваническом элементе с участием изучаемых ионов, или из данных о растворимости вещества.

В том случае, когда $Y \equiv G$, уравнение (1) можно записать в виде:

$$\sum \Delta G_{tr}^o = \Delta_r G_M^o - \Delta_r G_{H_2O}^o = 2 \cdot 2.303RT \lg \gamma_{o\pm}, \quad (2)$$

где $\lg \gamma_{o\pm}$ – первичный эффект среды, характеризующий работу переноса стехиометрической смеси ионов из стандартного водного раствора в стандартный раствор в любом растворителе, и связанный с изменением суммарной стандартной свободной энергии Гиббса сольватации ионов соотношением

$$2 \cdot 2.303RT \lg \gamma_{o\pm} = \sum \Delta G_{solv}^{oM} - \sum \Delta G_{solv}^{oH_2O}. \quad (3)$$

Настоящая работа посвящена изучению растворимости и сольватации NaF в системах вода-метанол и вода-пропан-2-ол при 298,15 К во всем интервале составов смешанных растворителей. Несмотря на то, что термодинамические свойства галогенидов щелочных металлов в различных растворителях достаточно полно изучены, данные о фторидах практически отсутствуют, а имеющиеся немногочисленные характеристики определены, как правило, теоретическим путем. Однако эти данные указывают на ряд отличий в закономерностях изменения термодинамических свойств фторидов щелочных металлов в ряду галогенидов, например, растворимости [1].

Для решения поставленной задачи были выбраны методы потенциометрии и растворимости.

В основе определения $\sum \Delta G_{tr}^o$ стехиометрической смеси ионов Na^+ и F^- потенциометрическим методом лежит измерение электродвижущих сил (ЭДС) гальванических цепей без переноса типа

* Академия пожарной безопасности Украины



или с переносом типа



Из данных об ЭДС цепи (I) значения $\sum \Delta G_{tr}^o$ определяют:

$$\sum \Delta G_{tr}^o = zF(E_{i,I}^{o,H_2O} - E_{i,I}^{o,M}), \quad (4)$$

где $E_{i,I}^{o,H_2O}$ и $E_{i,I}^{o,M}$ – величины стандартных ЭДС цепи (I) в воде и растворителе М.

ЭДС цепи (II) связана с активностями a_i ионов натрия Na^+ в растворах NaF и NaCl и произведением растворимости K_{sp} NaF соотношением

$$E_{II} = \theta \lg \frac{a_2}{a_1} = \theta \lg \frac{a_2}{K_{sp}^{1/2}}, \quad \text{где } \theta = \frac{2.303RT}{F}. \quad (5)$$

Откуда

$$\lg K_{sp} = 2(\lg a_2 - E_{II} / \theta). \quad (6)$$

Величины $\sum \Delta G_{tr}^o$ и $\lg \gamma_{o\pm}$ рассчитывают

$$\sum \Delta G_{tr}^o = 2 \cdot 2.303RT \lg \gamma_{o\pm}(\text{Na}^+, \text{F}^-) = 2.303RT \lg \frac{K_{sp}^{H_2O}}{K_{sp}^M}, \quad (7)$$

Из данных о растворимости значения $\sum \Delta G_{tr}^o$ определяют по уравнению (2), учитывая, что стандартные энергии Гиббса растворения

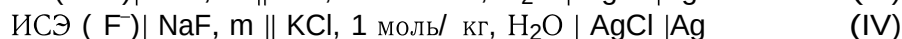
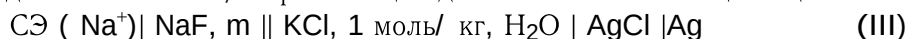
$$\Delta_s G^o = -RT \ln K_{sp}. \quad (8)$$

Согласованность величин $\sum \Delta G_{tr}^o$, равно как и $\lg \gamma_{o\pm}$, определенных разными методами, возможна только при однозначном во всех случаях выборе стандартного состояния ионов в растворе. В данной работе термодинамические характеристики стандартизованы относительно общепринятого стандарта - гипотетического идеального состояния ионов в растворе при моляльности $m=1$ [2].

Экспериментальная часть

Измерение ЭДС. В качестве электродов, обратимых к ионам Na^+ , использовали стеклянные электроды марки ЭСЛ-51-07, а электродами с фторидной функцией служили монокристаллические лантанфторидные электроды марки ЭФ-VI. Для работы электроды отбирали по критерию постоянства стандартного потенциала во времени и теоретической обратимости к потенциал-определяющим ионам в изучаемом диапазоне концентраций NaF во всех растворителях на основе экспериментальной проверки обратимости.

Поскольку прямые измерения ЭДС цепи (I) из-за высокого электрического сопротивления указанных электродов невозможны, ее реализация достигалась комбинацией цепей:



ЭДС этих цепей определяются с учетом направления токоэлектродного процесса разностью потенциалов индикаторного и вспомогательного электродов в соответствии с уравнениями

$$E_{III} = \phi_{\text{СЭ}} - \phi_{\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-} \pm E_j \quad \text{и} \quad E_{IV} = \phi_{\text{ИСЭ}} - \phi_{\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-} \pm E_j, \quad (9)$$

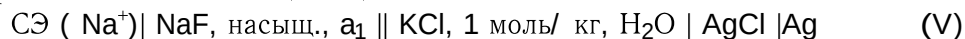
где E_j – величина жидкостно-диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела растворов.

ЭДС цепи (I) определяли как $E_I = E_{III} - E_{IV}$. Рассчитанные таким образом значения ЭДС цепи (I) не содержат величины E_j

Значения $E_{i,1}^o$ определяли по методу Харнеда [3], а в смесях с высоким содержанием спиртов, где предполагалась неполная диссоциация NaF, использовали метод расчета E_i^o , предложенный В.В. Александровым [4]. При расчете равновесной концентрации F^- учитывали равновесия, сопровождающие гидролиз фторида натрия. Как показали расчеты, изменение концентрации F^- пренебрежимо мало.

Измерения ЭДС цепей (III, IV) проводили в интервале концентраций NaF от 0.001 моль/кг до насыщения.

Цепь (II) была реализована комбинацией цепей



В этом случае ЭДС цепи (II) определяли как $E_{II} = E_V - E_{VI}$.

Концентрацию NaCl изменяли в диапазоне 0.001 – 0.5 моль/кг.

Для измерения ЭДС цепей (III – VI) в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды термоэлектrolитического типа, изготовленные по методике, описанной в работе Бейтса [5]. Раствором сравнения во всех случаях служил водный раствор KCl с концентрацией 1 моль/кг за исключением измерений в метаноле и водно-спиртовых смесях с высоким содержанием органического компонента. В последних использовали водный раствор LiCl с концентрацией 1 моль/кг. Необходимость такой замены обусловлена низкой растворимостью KCl в указанных системах, что могло стать причиной высаливания соли на границе раздела растворов. Для элиминирования остаточного диффузионного потенциала использовали 1 М раствор NH_4NO_3 в соответствующих растворителях.

Измерения ЭДС проводили в закрытых ячейках, помещенных в жидкостный термостат, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 0.05^\circ$. ЭДС измеряли с помощью компенсационной схемы на потенциометре Р-37-1 с использованием в качестве нуль-инструмента рН-милливольтметра рН-121.

Определение растворимости. Растворимость определяли методом изотермического насыщения с весовым определением концентрации насыщенного раствора. Методика подробно описана в работах [6,7]. Термогравиметрическим анализом донной фазы было установлено, что NaF не образует кристаллосольватов в указанных растворителях. Из данных о растворимости рассчитывали K_{sp} NaF по уравнению

$$K_{sp} = (s \cdot \alpha \cdot \gamma_{\pm}^*)^2 \quad (10)$$

где s – концентрация насыщенного раствора, т.е. растворимость; α и $\gamma_{\pm}^*$ – степень диссоциации и концентрационный коэффициент активности электролита в насыщенном растворе.

Значения α и $\gamma_{\pm}^*$ NaF определяли совокупной обработкой данных об ЭДС цепи (I) по методике, описанной в работе [4].

Для расчета активности ионов натрия в растворах NaCl в исследованных растворителях использовали литературные данные о $\gamma_{\pm}^*$ NaCl [8,9].

Реактивы и растворители. Подготовку фторида натрия к работе и его хранение осуществляли в соответствии с указаниями, приведенными в работе [10].

Хлорид натрия использовали квалификации Ос.ч. без дополнительной очистки.

Метанол и пропан-2-ол очищали по известным методикам [11]. Для приготовления смешанных растворителей использовали дважды перегнанную воду, деаэрированную кипячением с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Все растворы готовили весовым методом.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены значения s , $E_{i,1}^o$, $\lg \gamma_{o\pm}$, pK_{sp} , $\sum \Delta G_{tr}^o$. Величины $\sum \Delta G_{tr}^o$, приведенные в таблице, являются средним арифметическим значений, определенных разными методами. Состав растворителей выражен в мольных долях x_2 органического компонента.

Таблица 1. Значения s , $E_{i,I}^o$, $\lg \gamma_{o\pm}$, pK_{sp} и $\sum \Delta G_{tr}^o$ в растворах NaF в системах

вода-метанол и вода-пропан-2-ол при $T=298,15$ К

Состав рас- твори- теля, x ₂	S, моль/ кг	– E ^o _{i,I} , мВ	Метод растворимости		Метод ЭДС lg γ _{o±} ,		Σ ΔG ^o _{tr} , кДж/ моль
			pK _{sp}	lg γ _{o±}	Цепь		
					I	II	
Система вода–метанол							
0.0	0.987±0.006	208.2±0.4	0.49	–	–	–	–
0.06	0.654±0.007	228.7±0.6	0.83	0.17	0.17	–	1.9
0.19	0.248±0.003	290.5±0.9	1.73	0.62	0.69	0.64	7.4
0.36	0.117±0.002	330.2±0.8	2.42	0.97	1.03	0.98	11.3
0.57	0.0272±0.0005	366.8±0.7	3.40	1.46	1.34	1.50	16.3
0.83	0.0125±0.0005	422.7±0.9	4.07	1.79	1.81	1.95	21.1
1.0	0.0051±0.0003	–	4.83	2.17	–	2.24	25.2
Система вода–пропан-2-ол							
0,03	0.5844±0.0010	236.7±0.4	0.94	0.22	0.23	0.21	2.5
0,11	0.1883±0.0008	293.0±0.2	1.89	0.70	0.71	0.71	8.0
0,23	0.0702±0.0005	346.0±0.3	2.81	1.16	1.16	1.16	13.2
0,41	0.0127±0.0002	433.1±0.5	4.31	1.91	1.90	1.90	21.7
0,73	0.00098±0.00005	–	6.21	2.86	–	2.90	32.9

Значения $\lg \gamma_{o\pm}$, полученные разными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Это, во-первых, свидетельствует о надежности полученных результатов, а во-вторых, может служить доказательством возможности применения лантанфторидного электрода для потенциометрического определения термодинамических характеристик NaF в изученных системах.

Растворимость NaF в системах вода-метанол и вода-пропан-2-ол с увеличением содержания органического растворителя снижается вследствие ухудшения сольватации ионов в присутствии спиртов. Растворимость соли в системе вода-пропан-2-ол ниже, чем в смесях вода-метанол. Это объясняется более низкой сольватирующей способностью пропан-2-ола по сравнению с метанолом относительно ионов NaF, что обусловлено различием диэлектрических свойств этих спиртов. Эти выводы подтверждаются и характером изменений первичных эффектов среды и, соответственно, значений $\sum \Delta G_{tr}^o$ от состава растворителя (рис.1,2): с ростом концентрации спирта в смешанном растворителе отмечается плавное увеличение $\sum \Delta G_{tr}^o$ и $\lg \gamma_{o\pm}$.

При сопоставлении полученных данных о $\lg \gamma_{o\pm}$ NaF с литературными для хлорида, бромиды и йодида натрия в этих же растворителях [8,9] обнаружено качественное подобие закономерностей их изменений, иллюстрацией которого могут служить приведенные на рис.2 зависимости $\lg \gamma_{o\pm}$ галогенидов натрия от состава растворителя в системе метанол-вода. Из анализа этих зависимостей следует, что первичный эффект среды закономерно возрастает в ряду $\text{NaI} < \text{NaBr} < \text{NaCl} < \text{NaF}$ в соответствии с уменьшением радиуса

аниона. Иными словами, процесс пересольватации с уменьшением радиуса аниона становится более затруднительным.

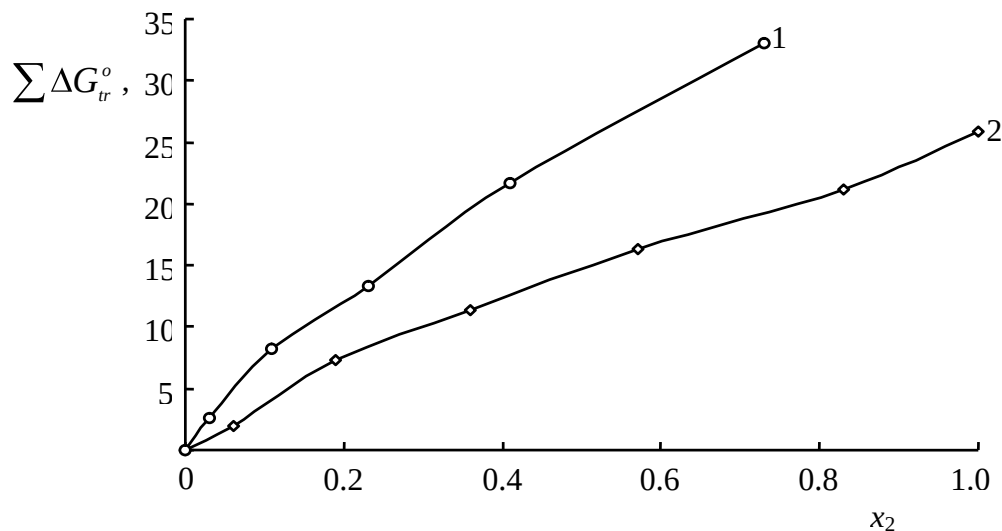


Рис.1. Зависимость $\sum \Delta G_{tr}^{\circ}$ NaF от состава растворителя в смесях вода-пропан-2-ол (1) и вода-метанол (2).

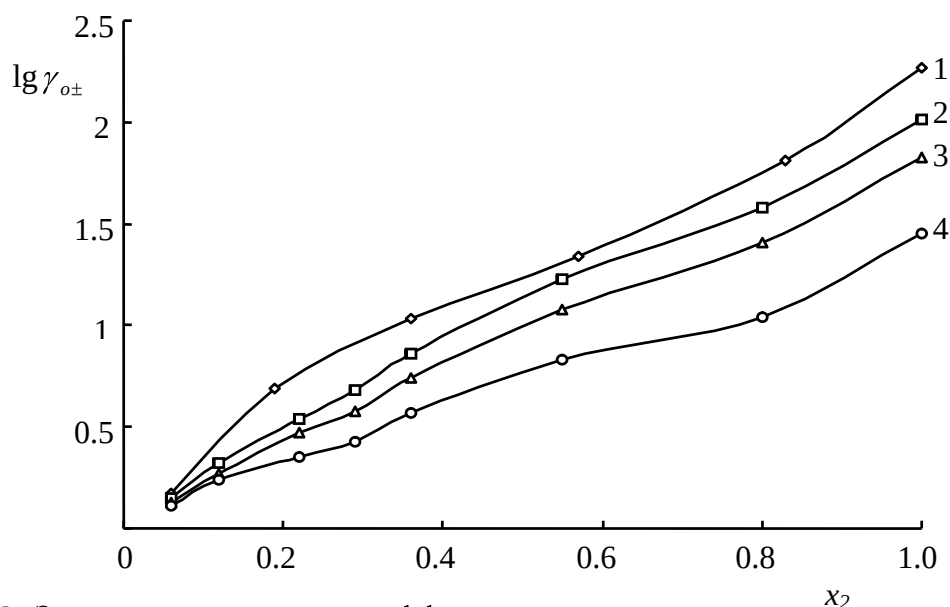


Рис. 2. Зависимость первичного эффекта среды галогенидов натрия от состава смешанного растворителя в системе вода-метанол:
1 – NaF; 2 – NaCl; 3 – NaBr; 4 – NaI.

На рис.3 для сравнения приведены также зависимости свободных энергий Гиббса растворения фторидов, хлоридов и бромидов щелочных металлов в воде и метаноле от кристаллографического радиуса катиона. Величины $\Delta_s G^{\circ}$ рассчитывали на основании литературных значений K_{sp} солей в воде и метаноле [1] по уравнению (8). В тех случаях, когда информация о K_{sp} отсутствовала, $\Delta_s G^{\circ}$ в метаноле рассчитывали по уравнению (2) с использованием литературных значений $\sum \Delta G_{tr}^{\circ}$ [8]. Для фторидов щелочных металлов $\sum \Delta G_{tr}^{\circ}$ определяли с использованием полученных в этой работе значений $\sum \Delta G_{tr}^{\circ}$ NaF следующим образом, например,

$$\sum \Delta G_{tr}^{\circ} (\text{LiF}) = \sum \Delta G_{tr}^{\circ} (\text{LiCl}) + \sum \Delta G_{tr}^{\circ} (\text{NaF}) - \sum \Delta G_{tr}^{\circ} (\text{NaCl}) \quad (11)$$

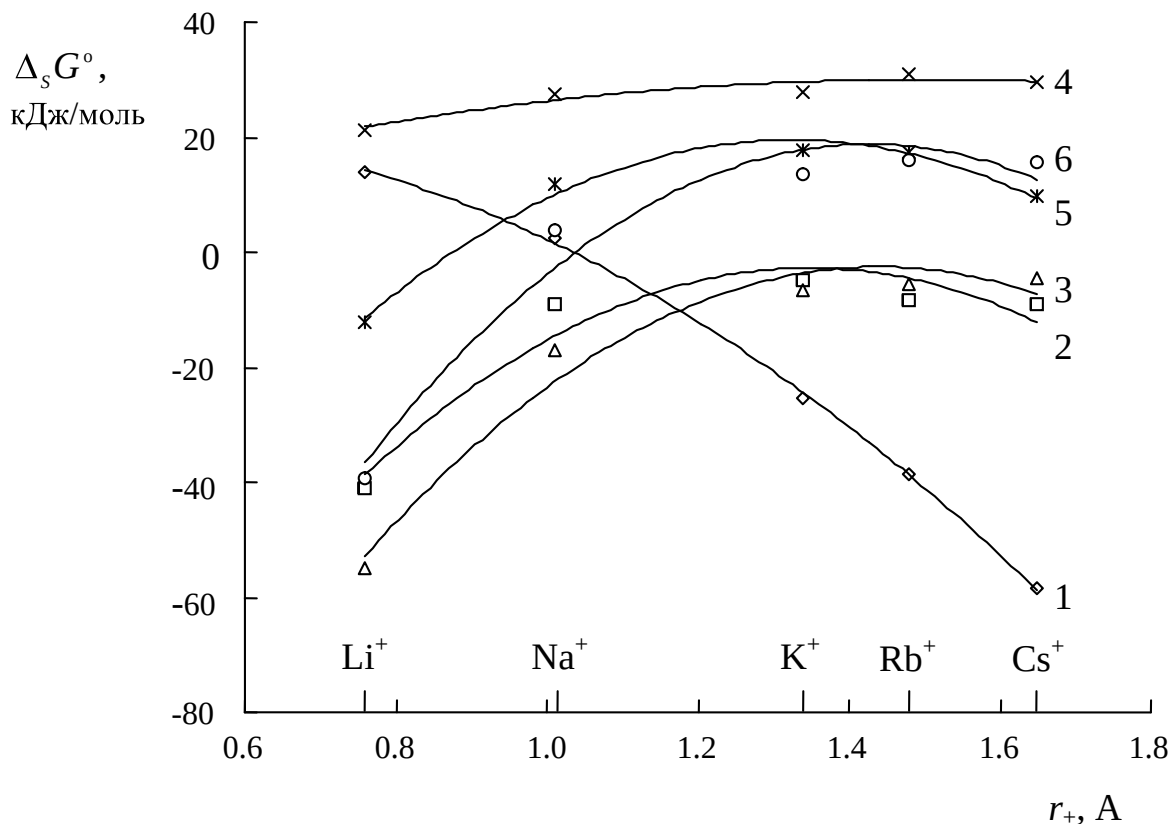


Рис.3. Зависимость стандартной свободной энергии Гиббса растворения галогенидов щелочных металлов от кристаллографического радиуса катионов: 1, 2, 3 – фториды, хлориды, бромиды в воде; 4, 5, 6 – фториды, хлориды, бромиды в метаноле.

Для хлоридов и бромидов щелочных металлов закономерности изменения растворимости от радиуса катионов и в воде, и метаноле качественно сходны, а для фторидов существенно отличаются. Также различен характер этих изменений для хлоридов, бромидов и фторидов натрия в метаноле. Как известно, растворимость соли зависит от соотношения величин изменений свободной энергии Гиббса при разрушении кристаллической решетки вещества ΔG°_f и свободной энергии Гиббса сольватации ионов $\Sigma \Delta G^\circ_{\text{solv}}$, имеющих противоположные знаки. Причем оба фактора, как следует из анализа термодинамических моделей растворимости, приведенного в работе [12], зависят от размера ионов, кроме того $\Sigma \Delta G^\circ_{\text{solv}}$ отражает также специфику взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Вместе с тем, $\Delta_s G^\circ$ в ряду фторидов щелочных металлов в метаноле мало зависит от радиуса катиона. Очевидно, в наблюдаемых различиях растворимости фторидов и галогенидов щелочных металлов определяющую роль играет ухудшение сольватации F^- под влиянием метанола.

В таблицах 2,3 приведены значения среднеионных коэффициентов активности NaF (концентрационных $\gamma_\pm^*$ и единых $\gamma_\pm = \gamma_\pm^* \cdot \gamma_{0\pm}$) в изученных растворителях в интервале концентраций от 0.001 моль/кг до насыщенных растворов. Значения $\gamma_\pm$ отнесены к единому стандартному состоянию ионов в воде, поэтому являются основой для установления единой шкалы активностей NaF в изученных спирто-водных смесях.

Закономерности изменения $\gamma_\pm$ отражают изменение энергии ионов в растворе с изменением природы растворителя и их концентрации в растворе. Установленный в данной работе характер изменения $\gamma_\pm$ с изменением концентрации соли и состава растворителя обусловлен спецификой ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий в изученных системах.

Таблица 2. Концентрационные $\gamma_{\pm}^*$ и единые $\gamma_{\pm}$ коэффициенты активности NaF в системе вода-метанол при 298,15 К

m, моль/ кг	H ₂ O	Состав растворителя, x ₂									
		0.06		0.19		0.36		0.57		0.83	
	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$
0.001	0.981	0.962	1.42	0.939	4.59	0.965	10.33	0.930	19.88	0.904	58.36
0.002	0.973	0.948	1.40	0.916	4.48	0.935	10.01	0.903	19.30	0.866	55.91
0.005	0.969	0.912	1.35	0.868	4.01	0.897	9.61	0.850	18.17	0.839	54.16
0.01	0.945	0.875	1.29	0.821	3.71	0.816	8.56	0.795	16.99	0.796	51.38
0.02	0.927	0.827	1.22	0.758	3.15	0.737	7.89	0.723	15.46	0.764	49.32
0.05	0.889	0.739	1.09	0.644	2.62	0.603	6.77	-	-	-	-
0.1	0.848	0.651	0.96	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5	0.694	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
На- сыщ.рас- твор	0.575	0.582	0.86	0.561	2.74	0.508	5.44	0.725	15.5	0.729	47.06

Таблица 3. Концентрационные $\gamma_{\pm}^*$ и единые $\gamma_{\pm}$ коэффициенты активности NaF в системе вода-пропан-2-ол при 298,15 К

m, моль/ кг	Состав растворителя, x ₂							
	0.03		0.11		0.23		0.41	
	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm}^*$	$\gamma_{\pm}$
0.001	0.955	1.61	0.944	4.75	0.926	13.03	0.859	66.62
0.002	0.933	1.57	0.920	4.63	0.881	12.53	0.807	62.77
0.003	0.918	1.55	0.903	4.54	0.863	12.28	0.681	60.75
0.005	0.891	1.51	0.874	4.39	0.819	11.65	0.721	56.08
0.007	0.881	1.48	0.853	4.29	0.794	11.29	0.678	52.74
0.01	0.865	1.46	0.829	4.17	0.744	10.58	0.673	49.21
0.02	0.826	1.39	0.772	3.88	0.703	10.00	-	-
0.05	0.763	1.29	0.677	3.40	0.599	8.52	-	-
0.1	0.709	1.18	0.613	3.08	-	-	-	-
0.5	0.659	1.11	-	-	-	-	-	-
Насыщ. рас- твор	0.573	0.97	0.595	2.99	0.549	7.81	0.582	45.27

Литература

1. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
2. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 35-38.
3. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.

4. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. 152 с.
5. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.
6. Киреев А.А., Пак Т.Г., Безуглый В.Д. Журн. общей химии. 1997. Т. 67, . 4. С. 575–578.
7. Безуглый В.Д., Киреев А.А., Пак Т.Г. Вестник науки и техники. Харьков, 1997. Вып. 4. С. 56-61.
8. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник. Под ред. Г.М.Полторацкого. Л.: Химия, 1984, 590 с.
9. Сыч Ю.В. Дис...канд. хим. наук. Харьков, 1974. 141 с.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.:Химия, 1974. 408 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1985. 518 с.
12. Красноперова А.П. Вестник Харьковского университета. 1999. Химия, 454. С. 35-46.

Поступила в редакцию 6 декабря 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). S.I. Dermelyova, E.N. Glazkova, A.A. Kireev. Solubility and thermodynamics of solvation of sodium fluoride in water-methanol and water-propan-2-ol mixtures.

The standard free Gibbs energies of ions transfer for sodium fluoride from water to methanol, propan-2-ol and their mixtures with water were obtained using own experimental data on solubility and EMF of galvanic cells. The activity coefficients of NaF in the concentration range from 0.001 m to saturated solutions were calculated. The influence of the solvent composition on the solubility and thermodynamic properties of NaF are discussed.