

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

Представлена методика расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Методика построена на использовании моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую, энтальпии кристаллической решетки.

Ключевые слова: структурные характеристики, энтальпия, кристаллическая решетка, сульфаты, ионный радиус, щелочные металлы, щелочноземельные металлы.

Разработка высокоточных методик расчета структурных характеристик кристаллических соединений остается весьма актуальной для современной химии задач, решение которой позволяет уточнять имеющиеся экспериментальные данные, прогнозировать свойства малоизученных соединений, создавая, таким образом, обширные базы данных.

Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов широко используются для технических целей, в химической промышленности. Основная структурная единица сульфатов анионный радикал SO_4^{2-} . Сульфат-ион, как и ClO_4^- , представляет собой тетраэдр, в центре которого находится катион S^{6+} в окружении ионов O^{2-} , являющийся комплексообразователем. Вероятно, тетраэдры взаимодействуют ребрами, образуя цепные структуры как в поликислотах или плоскостями основания, образуя бипирамиды. Соединения щелочных и щелочноземельных металлов очень часто используются в качестве реперов (контрольных точек) в различных методах приближенных расчетов. Ионы этих металлов обладают электронным строением s^2p^6 со сферически симметричным электромагнитным полем и малыми зарядностями 1 и 2. Для многих их соединений известны рентгеноструктурные и термические характеристики, что позволяет проверить адекватность разрабатываемых моделей экспериментальным данным.

Сульфаты щелочных металлов

Структурные характеристики

Сульфаты щелочных металлов кристаллизуются в ромбической (р) сингонии (структурная группа K_2SO_4 , $Pnam-4$), которая характеризуется тремя осями a , b и c . Алгоритм расчета структурных характеристик [1, 2] рассмотрим на примере Rb_2SO_4 ($a = 5,949$, $b = 10,391$, $c = 7,780$):

1. Объем элементарной ячейки:

$$V = a \cdot b \cdot c. \quad (1)$$

$$V = 5,949 \cdot 10,391 \cdot 7,780 = 480,9289.$$

2. Параметр квазикуба:

$$a_{\text{кк}} = \sqrt[3]{V}. \quad (2)$$

$$a_{\text{кк}} = \sqrt[3]{480,9289} = 7,83478.$$

3. Структурная постоянная:

$$\alpha = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0,487139.$$

4. Межструктурное расстояние $\text{Rb}^+ - \text{SO}_4^{2-}$:

$$r_{\text{р}} = \alpha \cdot a_{\text{кк}}. \quad (3)$$

$$r_{\text{р}} = 0,487139 \cdot 7,83478 = 3,81663.$$

5. Структурная константа для тетраэдра SO_4^{2-} :

$$\alpha_{\text{вн}} = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \sqrt{2} = 0,75.$$

6. Расстояние между комплексообразователем и лигандами S-O:

$$r(S-O) = \alpha_{\text{BH}} (r_{\text{P}} - r(\text{Me}^+)) . \quad (4)$$

$$r(S-O) = \alpha_{\text{BH}} (r_{\text{P}} - r(\text{Rb}^+)) = 0,75(3,81663 - 1,48148) = 1,75136.$$

7. Дебаевский радиус экранирования:

$$\begin{aligned} r_{D_{\text{BH}}} &= r_D^\circ(\text{ZnS}) \cdot \left(1 + \sqrt{6^2 - 1}\right) \cdot f_{\text{тегр}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = \\ &= 17,581767 \cdot 6,9160798 \cdot \left(\frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot 3 - 1\right) \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right) = 102,980000. \end{aligned}$$

8. Радиус комплексообразователя S^{6+} :

$$\begin{aligned} r(\text{S}^{6+}) &= \left[\frac{1}{2} \left(r(\text{SO}) - r^\circ(\text{O}^{2-}) + \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1} \right) \right] + \\ &+ \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(r(\text{SO}) - r^\circ(\text{O}^{2-}) + \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1} \right) \right]^2 - \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1}} . \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r(\text{S}^{6+}) &= \frac{1}{2} (1,75136 - 1,35806 + 0,017909564) + \sqrt{0,042273326 - 0,031366094} = \\ &= 0,20560 + 0,10444 = 0,31004. \end{aligned}$$

Результаты расчетов структурных характеристик для других сульфатов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

	Me_2SO_4 $r(\text{Me}^+) [1]$	$a,$ $b,$ c [3, 4]	$V,$ (ур. 1) $a_{\text{КК}},$ (ур. 2)	$r_{\text{P}},$ ур. (3)	$r(\text{S}-\text{O})$ ур. (4)	$r(\text{S}^{6+})$ ур. (5)
	1	2	3	4	5	6
1	K_2SO_4 1,33053	5,732 10,014 7,423	426,0820 7,52485	3,66565	1,75134	0,31002
2	Rb_2SO_4 1,48148	5,949 10,391 7,780	480,9289 7,83478	3,81663	1,75136	0,31004
3	Cs_2SO_4 1,68161	6,244 10,920 8,222	560,6120 8,24557	4,01674	1,75135	0,31003
4	Fr_2SO_4 1,71438		(574,4241) (8,31274)	(4,04946)	(1,75135)	(0,31003)

Практическое постоянство $r(S^{6+}) = 0,31003_{(1)}$ свидетельствует об адекватности модели. Это позволило произвести предсказательные расчеты структурных характеристик сульфата франция.

Термохимические характеристики

По основному уравнению модели [1] энтальпия кристаллической решетки (правильно – энтальпия разрушения кристаллической решетки):

$$\Delta H_{кр} = 83,581728 z_K^2 \cdot z_A^2 \cdot f_1 + 103,19053 A_M \cdot \kappa \cdot z_K \cdot z_A \cdot f_2 \cdot r_P^{-1}.$$

$$\Delta H_{кр} = 83,581728(2 \cdot 1^2) \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot 6 +$$

$$+ 103,19053 \cdot 1,71756556 \cdot 6 \cdot (2 \cdot 1) \cdot 2 \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot r_P^{-1}.$$

$$\Delta H_{кр} = 2164,836 + 4711,6988 r_P^{-1}. \quad (6)$$

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению 6 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энтальпии кристаллической решетки сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me_2SO_4 r_P^{-1} (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ (Me^+, \Gamma)$ [5]	$-\Delta_f H^\circ (Me_2SO_4, \kappa)$ [3, 4]	$\Delta H_{кр},$ ур. (6)	$\Delta_f H^\circ (SO_4^{2-}, \Gamma)$ ур. (7)
	1	2	3	4	5
1	K_2SO_4 0,2728028	516,263	1437,7	3450,201	979,975
2	Rb_2SO_4 0,2620113	487,646	1441,9	3399,354	982,162
3	Cs_2SO_4 0,2489581	457,627	1442,9	3337,852	979,698
4	Fr_2SO_4 0,2469465	453,379	1440,2	(3328,374)	(981,416)

Вычисленные $\Delta H_{кр}$ позволили рассчитать $\Delta_f H^\circ (SO_4^{2-}, \Gamma)$:

$$\Delta_f H^\circ (SO_4^{2-}, \Gamma) = \Delta H_{кр} - [2\Delta_f H^\circ (Me^+, \Gamma)] - \Delta_f H^\circ (Me_2SO_4, \kappa). \quad (7)$$

Величины, приведенные в колонке 5, показывают согласие, что является критерием адекватности модели, связанной с расчетами термических характеристик.

Сульфаты щелочноземельных металлов

Структурные характеристики

Сульфаты щелочноземельных металлов тоже кристаллизуются в ромбической (р) сингонии, но в другой структурной группе (BaSO_4 , $Pbnm-4$). Алгоритм расчета структурных характеристик прежний, но коэффициенты, естественно, другие. Рассмотрим ход вычислений на примере SrSO_4 ($a = 5,393$, $b = 8,336$, $c = 6,846$).

1. Объем элементарной ячейки:

$$V = a \cdot b \cdot c = 5,393 \cdot 8,336 \cdot 6,846 = 307,7691.$$

2. Параметр квазикуба:

$$a_{\text{кк}} = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{307,7691} = 6,75163.$$

3. Структурная постоянная:

$$\alpha = \alpha_{\text{ромб}} \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{4}{7} \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,761905.$$

4. Межструктурное расстояние $\text{Sr}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$:

$$r_{\text{р}} = \alpha \cdot a_{\text{кк}} = 0,761905 \cdot 6,75163 = 5,14410.$$

5. Структурная константа для тетраэдра SO_4^{2-} :

$$\alpha_{\text{вн}} = \alpha_{\text{тетр}} \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{2} (\sqrt{2}-1) \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,439340.$$

6. Межструктурное расстояние между комплексообразователем и лигандами S-O:

$$r(\text{S}-\text{O}) = \alpha_{\text{вн}} (r_{\text{р}} - r(\text{Sr}^{2+})) = 0,439340(5,14410 - 1,15779) = 1,75135.$$

7. Дебаевский радиус экранирования такой же, что и для сульфатов щелочных металлов:

$$r_{D_{\text{вн}}} = r_D^\circ(\text{ZnS}) \cdot \left(1 + \sqrt{6^2 - 1}\right) \cdot f_{\text{тетр}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = 102,980000.$$

8. Радиус комплексообразователя S^{6+} :

$$r(\text{S}^{6+}) = \left[\frac{1}{2} \left(r(\text{SO}) - r^\circ(\text{O}^{2-}) + \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1} \right) \right] + \\ + \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(r(\text{SO}) - r^\circ(\text{O}^{2-}) + \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1} \right) \right] - \left(r^\circ(\text{O}^{2-}) \right)^2 \cdot r_{\text{D}}^{-1}}.$$

$$r(\text{S}^{6+}) = 0,20560 + 0,10443 = 0,31003.$$

Результаты расчетов структурных характеристик для сульфатов других щелочноземельных металлов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

	MeSO_4 $r(\text{Me}^{2+})$ [1]	$a,$ $b,$ c [3, 4]	V , (ур. 1) $a_{\text{кк}}$, (ур. 2)	r_{p} , ур. (3)	$r(\text{S}-\text{O})$ ур. (4)	$r(\text{S}^{6+})$ ур. (5)
	1	2	3	4	5	6
1	CaSO_4 1,01202	5,303 8,136 6,544	382,3422 6,56032	4,99834	1,75135	0,31003
2	SrSO_4 1,15779	5,393 8,336 6,846	307,7691 6,75163	5,14410	1,75135	0,31003
3	BaSO_4 1,35105	5,442 8,850 7,138	343,7782 7,00529	5,33737	1,75135	0,31003
4	RaSO_4 1,38269	5,458 8,906 7,199	349,9358 7,04687	5,36904	1,75136	0,31004

Постоянство $r(\text{S}^{6+})$ подтверждает адекватность модели метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [2]. Согласие результатов расчетов (колонки 5 и 6) с данными, рассчитанными для сульфатов щелочных металлов, позволяет принять $r(\text{S}-\text{O})=1,75135_{(1)}$ и $r(\text{S}^{6+})=0,31003_{(1)}$, полученными их рентгеновских данных семи веществ, такими же в сульфат ионах любых соединений.

Термохимические характеристики

Энтальпия разрушения кристаллической решетки [2] для сульфатов щелочноземельных металлов может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 83,581728 z_{\text{K}}^2 \cdot z_{\text{A}}^2 \cdot f_1 + 103,19053 A_{\text{M}} \cdot \kappa \cdot z_{\text{K}} \cdot z_{\text{A}} \cdot f_2 \cdot r_{\text{P}}^{-1}.$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 83,581728 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{3}\right) \cdot \frac{1}{3} +$$

$$+ 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \frac{4}{3} (\sqrt{3} - 1) \left(1 + \frac{3}{8}\right)^{-1} \cdot r_{\text{P}}^{-1}.$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 655,907 + 18433,7176 r_{\text{P}}^{-1}. \quad (8)$$

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению 8 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Энтальпии кристаллической решетки
сульфатов щелочноземельных металлов

№ п/п	MeSO ₄	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{MeSO}_4, \text{к})$	$\Delta H_{\text{кр}}$,	$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$
	r_p^{-1} , табл. 3	[5]	[3, 4]	ур. (8)	ур. (9)
	1	2	3	4	5
1	CaSO ₄ 0,2000664	1925,695	1436,283	4343,879	984,450
2	SrSO ₄ 0,1943975	1792,280	1458,961	4239,376	984,577
3	BaSO ₄ 0,1873982	1699,444	1467,400	4109,615	982,771
4	RaSO ₄ 0,1862530	1641,625	1464,900	4089,242	982,717

В колонку 5 помещены результаты расчетов энтальпии образования сульфат-ионов, вычисленные по классическому уравнению термодинамики применительно к нашему случаю:

$$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = \Delta H_{\text{кр}} - [\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})] - \Delta_f H^\circ(\text{MeSO}_4, \text{к}). \quad (9)$$

Величины $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г})$, приведенные в таблице, хорошо согласуются между собой и с вычисленными для сульфатов щелочных металлов. Из расчетов для семи веществ получено $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{г}) = 982,336 \pm 1,478$.

На сегодняшний день другие пути получения подобных данных с таким согласием с исходными экспериментальными величинами отсутствуют.

Библиографический список

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93). – С. 3–6.
3. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНТИ, 1968–1978.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.

Наука ЮУрГУ: материалы 68-й научной конференции
Секции естественных наук

5. Груба, О.Н. Методика расчета энтальпии образования катионов металлов в газовой фазе / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции естественных наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 80–83.

[К содержанию](#)