

К ВОПРОСУ О ТЕПЛОТЕ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ И ЭНЕРГИИ РЕШОТКИ

К. Б. Яцимирский

Для решения ряда термохимических вопросов необходимо знание точных величин энергии решетки. Термохимически эта величина обычно вычисляется по известному уравнению Габера-Борна:

$$U = (J + S) - (E - 1/2 D) + Q \quad (1)$$

где J — потенциал полной ионизации металла, S — теплота сублимации, E — величина сродства электронов к атому, Q — теплота образования соли из элементов. Применение этого уравнения ограничивается тем, что величина E определяется весьма неточно, а в ряде случаев и для S нет точных значений. Энергию решетки можно вычислить также, исходя из электростатических и квантово-механических представлений, зная величину межионного расстояния по уравнению Борна, или, зная Гольдшмидтовские радиусы ионов, по уравнению А. Ф. Капустинского [1]:

$$U = \frac{287.2n}{r_K + r_A} m_K m_A \left(1 - \frac{0.345}{r_K + r_A} \right) \quad (2)$$

Здесь: U — энергия решетки, n — число ионов образующих „молекулу“ данной соли, r_K и r_A радиусы катиона и аниона, а m_K и m_A заряды ионов.

Большим преимуществом уравнения (2) является то, что для пользования им не нужно знать никаких эмпирических величин за исключением радиусов ионов, а точность вычисления энергии решетки в большом количестве случаев вполне достаточна.

Энергию решетки можно вычислить также по известному уравнению Фаянса [2]:

$$U = Q_K + Q_A - L \quad (3)$$

где Q_K и Q_A — теплоты сольватации ионов, а L — теплота растворения данной соли.

Насколько нам известно до сих пор уравнение (3) никем не применялось для вычисления энергии решетки вследствие того, что теплоты гидратации ионов определены весьма неточно. Между тем при знании теплот гидратации ионов уравнение (3) представляет большую ценность, так как величина L может быть определена очень точно.

Для вычисления теплоты гидратации ионов рядом авторов [3,4] предложено уравнение:

$$Q = \frac{165.5 m^2}{r + b} \quad (4)$$

где 165.5 — постоянная при данной температуре величина равная:

$$\frac{Ne^2}{2} \left[1 - \frac{1}{D} + \frac{T}{D^2} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right) \right] \quad (5)$$

(Здесь N — число Авогадро, e — заряд электрона, D — диэлектрическая постоянная) r — радиус иона, m — его заряд, a b — постоянная величина, выражающая кратчайшее расстояние между ионом и ближайшим полюсом диполя молекулы растворителя.

Величины, полученные по этому уравнению отклоняются, в ряде случаев, от экспериментальных, причем эти отклонения носят закономерный характер. Так, например, для катионов с радиусом больше 1 Å вычисленное значение всегда больше экспериментального, а при радиусе катиона меньше 1 Å вычисленное значение меньше экспериментального.

Причина этих отклонений, как мы полагаем, заключается в том, что величину b нельзя считать постоянной, так как дипольная молекула, попадая в электрическое поле иона, претерпевает деформацию тем более значительную, чем больше сила электрического поля иона (ср. Бильц [5]).

Руководствуясь этими соображениями, мы вычисляли свободную энергию гидратации благородно-газовых ионов по следующему полуэмпирическому уравнению

$$F = \frac{Ne^2m^2}{r + \beta r^{1/2}} (1 - 1/D), \quad (6)$$

где $\beta r^{1/2}$ — расстояние между ионом и ближайшим полюсом диполя молекулы воды. Для данного типа ионов β является постоянной величиной.

Уравнение (6) справедливо лишь в определенном интервале величин радиусов ионов, так как расстояние до ближайшего полюса диполя должно иметь определенный верхний и нижний предел. Поэтому для ионов с очень большим радиусом, и в частности для комплексных ионов, должно оправдываться уравнение (4).

Исходя из теплот растворения NaCl , RbBr и CaCl_2 и энергии решетки этих солей [1] нами найдены следующие значения β :

$$\begin{aligned} \text{для одновалентных катионов } \beta &= 0.83, \\ \text{для двухвалентных катионов } \beta &= 0.73, \\ \text{для одновалентных анионов } \beta &= 0.23. \end{aligned}$$

Теплоты гидратации ионов находились по следующему уравнению:

$$Q = F + TS_r, \quad (7)$$

где S_r — энтропия гидратации.

Для вычисления теплот гидратации мы воспользовались экспериментальными значениями энтропии гидратации, найденными Латимером и сотрудниками [8].

Воспользовавшись полученными значениями теплот гидратации ионов, мы вычислили энергию решетки для 48 солей (табл. 3). Во всех случаях наблюдается вполне удовлетворительная сходимость со значениями, полученными по уравнению А. Ф. Капустинского и со значениями, полученными из цикла Габера-Борна.

При этом мы пользовались экспериментальными значениями J , Q и S , взятыми из таблиц Ландольта-Бернштейна. Незначительные поправки введены для теплоты сублимации лития (принято нами 33.2 ккал. — экспериментальное значение 36 ккал.), рубидия (18.9 — экспериментальное значение, 17.9 ккал. принято нами) и стронция (нами принято 30 ккал., экспериментально найдено — 32.4). Приведенные в табл. 2 и использованные нами для расчета значения $E - 1/2D$ для галогенов, кислорода и серы найдены из величин энергии решетки, полученных по уравнению (3) и (2).

Теплоты гидратации катионов побочных групп и протона определялись нами по одному из значений энергии решетки, и энергии диссоциации HCl , вычисленным из цикла Габера-Борна и уравнению (3). Подобные расчеты

становятся возможными благодаря точным определениям теплоты гидратации анионов и сродства электронов к галоидам, кислороду и сере.

Полученные таким путем значения теплот гидратации приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Свободные энергии и теплоты гидратации ионов

Ионы	Свободная энергия гидратации по уравнению (6)	Теплота гидратации по уравнению (7)	Теплота гидратации по уравнению (3)	Экспериментальная теплота гидратации по Латимеру [4]
Li ⁺	107.8	115.8	—	121.2
Na ⁺	90.3	96.6	—	94.6
K ⁺	71.1	74.8	—	75.8
Rb ⁺	65.0	68.1	—	69.2
Cs ⁺	60.0	62.5	—	62.0
Ca ²⁺	359.8	374.1	—	379
Sr ²⁺	311.6	325.4	—	338
Ba ²⁺	283.1	295.7	—	289
Mg ²⁺	431.3	451.2	—	454
Ag ⁺	—	—	111.4	107
Zn ²⁺	—	—	480.4	494
Fe ²⁺	—	—	456.5	465
Co ²⁺	—	—	476.9	—
Ni ²⁺	—	—	493.6	—
Cd ²⁺	—	—	424.0	440
Hg ²⁺	—	—	442.0	—
Pb ²⁺	—	—	349.4	345
H ⁺	—	—	254.1	256

Рассмотрение приведенных данных показывает, что во всех случаях для катионов побочных групп экспериментальные значения теплот гидратации больше, чем вычисленные по уравнениям (4) и (6). Это расхождение объясняется, как мы полагаем, тем, что молекула воды претерпевает в данном случае более сильную деформацию, чем в случае благородно-газовых ионов.

ТАБЛИЦА 2

Свободная энергия гидратации и теплота гидратации анионов

Ионы	Сродство к электрону	Свободная энергия гидратации	Теплота гидратации по уравнению (3)	Теплота гидратации по Латимеру [4]
F ⁻	102.7	102.8	113.8	122.6
Cl ⁻	91.0	77.0	83.8	88.7
Br ⁻	83.9	71.5	77.3	81.4
I ⁻	75.4	64.1	68.5	72.1
S ²⁻	— 98.3	—	351.5	—
O ²⁻	— 156.3	—	469.7	—

Исходя из полученных значений теплот гидратации и вычисленных ранее величин сродства электронов, мы вычислили энергию решетки еще для 45 солей и энергию диссоциации 5 кислот.

ТАБЛИЦА 3
Энергия решетки солей

Соль	Энергия решетки по уравне- нию (3)	Энергия решетки по уравне- нию (1)	Энергия решетки по уравне- нию (2)	Соль	Энергия решетки по уравне- нию (3)	Энергия решетки по уравне- нию (1)	Энергия решетки по уравне- нию (2)
LiF	228.8	230.9	227.7	CsF	168.1	168.8	170.4
LiCl	191.2	191.6	192.1	CsCl	151.1	152.1	149.4
LiBr	181.7	182.5	183.0	CsBr	148.5	147.7	143.9
LiJ	169.4	170.4	170.4	CsJ	139.3	140.5	134.7
Li ₂ S	580.5	585.3	590.1	Cs ₂ S	—	453.2	454.4
Li ₂ O	669.6	670.9	685.5	Cs ₂ O	510.9	513.0	512.8
NaF	210.4	209.8	209.7	CaF ₂	604.4	606.3	616.8
NaCl	181.7	180.2	179.9	CaCl ₂	524.3	524.1	527.8
NaBr	173.7	172.9	172.3	CaBr ₂	504.2	504.5	505.4
NaJ	163.9	162.6	161.0	CaJ ₂	483.4	481.0	472.7
Na ₂ S	528.8	529.9	553.0	CaS	719.5	719.5	719.5
Na ₂ O	606.4	603.0	636.8	CaO	825.5	825.5	825.5
KF	185.0	185.0	188.5	SrF ₂	555.1	559.1	574.7
KCl	163.0	163.0	162.7	SrCl ₂	481.9	482.3	496.8
KBr	157.2	157.2	156.2	SrBr ₂	462.8	461.7	476.5
KJ	148.6	148.6	146.8	SrJ ₂	441.7	443.1	447.2
K ₂ S	477.0	479.7	498.1	SrS	670.1	671.4	675.8
K ₂ O	544.1	543.5	565.7	SrO	768.5	767.0	768.9
RbF	176.0	176.1	181.7	BaF ₂	525.2	529.3	543.2
RbCl	156.2	156.3	156.0	BaCl ₂	461.2	461.3	470.2
RbBr	151.3	151.3	149.7	BaBr ₂	444.1	446.3	456.6
RbJ	143.0	143.3	141.0	BaJ ₂	422.1	423.4	429.6
Rb ₂ S	463.1	464.3	474.4	BaS	640.4	641.6	645.1
Rb ₂ O	525.9	525.0	537.8	BaO	730.9	735.5	730.6

ТАБЛИЦА 4
Энергия решетки солей и энергия диссоциации кислот

Соль	U по урав- нению (1)	U по урав- нению (3)	Соль	U по урав- нению (1)	U по урав- нению (3)
MgF ₂	678.2	674.8	AgF	219.0	221.6
MgCl ₂	581.7	581.7	AgCl	211.0	211.0
MgBr ₂	561.5	560.2	AgBr	209.3	—
MgJ ₂	539.5	537.9	AgJ	206.9	—
MgO	915.4	—	Ag ₂ O	705.1	—
MgS	787.3	—	Ag ₂ S	641.5	—
NiCl ₂	642.0	642.0	CdCl ₂	588.3	588.3
NiS	859.3	—	CdBr ₂	574.1	577.8
NiO	965.3	—	CdJ ₂	568.6	562.0
CoCl ₂	626.3	626.3	CdO	896.1	—
CoBr ₂	615.2	613.1	CdS	804.6	—
CoF ₂	693.7	692.6	PbCl ₂	523.1	523.1
CoO	945.9	—	PbBr ₂	513.2	514.0
CoS	843.7	—	PbO	828.8	—
FeCl ₂	606.1	606.1	PbS	732.5	—
FeBr ₂	593.7	593.1	HgCl ₂	612.9	612.9
FeJ ₂	578.5	576.0	HgBr ₂	601.8	600.0
FeO	927.1	—	HgO	920.1	—
FeS	821.6	—	HF	356.0	356.1
ZnCl ₂	632.4	632.4	HCl	321.8	321.8
ZnBr ₂	621.5	620.0	HBr	312.7	311.3
ZnJ ₂	606.7	606.1	HJ	307.3	303.2
ZnO	958.3	—	H ₂ O	1007.1	1009.2
ZnS	849.9	—	HgS	848.0	—

Результаты вычислений по уравнениям (1) и (3) приводятся в табл. 4. Вследствие того, что полученные по уравнениям (1) и (3) значения энергии решетки почти идеально совпадают между собой, представляется возможным по теплоте растворения данной соли определить или уточнить теплоту ее образования из элементов и наоборот по теплоте образования соли вычислить теплоту ее растворения в воде.

Соответствующие вычисления были нами произведены для тех солей и окислов, теплоты растворения которых неизвестны. Результаты этих вычислений для солей приводятся в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Теплоты растворения некоторых соединений

Соль	Теплота растворения	Соль	Теплота растворения	Соль	Теплота растворения
MgO	4.3	FeS	— 13.6	HgO	— 8.4
MgS	14.2	ZnO	— 8.2	HgS	— 51.5
NiS	— 14.2	ZnS	— 18.0	AgBr	— 20.6
NiO	— 2.0	CdO	— 2.4	AgJ	— 27.0
CoO	0.7	CdS	— 29.1	Ag ₂ O	— 12.6
CoS	— 15.3	PbO	— 9.7	Ag ₂ S	— 67.2
FeO	— 0.9	PbS	— 31.6		

Выводы

1. Вычислены теплоты гидратации для 24 ионов.
2. Вычислены значения энергии решетки для 93 солей и энергии диссоциации для 5 кислот.
3. Вычислены неизвестные теплоты растворения в воде для 20 солей.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность А. Ф. Капустинскому за ценные советы и проявленное внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943). — [2] K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges., 21, 539 (1919). — [3] A. Voet, Trans. Farad. Soc., 32, 1301 (1936). — [4] W. M. Latimer, K. S. Pitzer a. C. M. Slansky, J. Chem. Phys., 7, 108 (1939). — [5] W. Biltz, Z. allg. anorg. Ch., 164, 245 (1927). — [6] W. M. Latimer, J. Am. Soc., 48, 1234 (1926). — [7] L. Helmholtz u. I. E. Mayer, Zbl. 1934, 11, 3160. — [8] W. M. Latimer, K. S. Pitzer a. W. W. Smith, J. Am. Soc., 60, 1829 (1938).

Получено в Редакцию
23 октября 1945 г.

ON THE HEAT OF HYDRATION OF IONS AND THE LATTICE ENERGY

K. B. Yatzimirsky

Summary

1. Heats of hydration are calculated for 24 ions.
 2. Values of the lattice energy are calculated for 93 salts and those of the dissociation energy — for 5 acids.
 3. The yet unknown heats of dissolution in water are calculated for 20 salts.
-