ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

II. ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИДРАТАЦИИ ПАР ИОНОВ

Е. А. Каневский

В то время как теплоты гидратации ряда пар ионов известны с точностью $\pm 2-3$ ккал·моль$^{-1}$, аналогичные величины для свободной энергии гидратации ионов до сих пор не были определены. Латимер, Питцер и Сланский [1] сделали попытку вычислить свободные энергии гидратации 12 пар ионов на основе теплот гидратации и энтропий газовых и гидратированных ионов. Однако для гидратированных ионов известны только относительные, условные величины энтропии, так как в настоящее время имеются достоверные данные только для разности энтропий ионов.

Вместе с тем для вычисления свободной энергии гидратации пары ионов нет необходимости знать абсолютные энтропии гидратированных ионов, если применить иной способ вычисления. Легко показать, что на основе уравнений абсолютных электродных потенциалов, выведенных нами в другой работе [2], и имеющихся в настоящее время экспериментальных данных становится возможным вычисление величин свободной энергии гидратации ряда пар ионов.

Абсолютный потенциал металлического электрода

$$\varepsilon_{am} = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF}, \qquad (1)$$

где $\Delta\Phi_{\sigma m}$, $\Delta\Phi_{+j}$ и $\Delta\Phi_{hm}$ — соответственно свободные энергии сублимации, ионизации (отрыва электрона) и гидратации. С другой стороны, абсолютный потенциал хлорного или фторного электрода

$$\varepsilon_{ax} = \frac{\frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Phi\Delta_{hx}}{F}, \qquad (2)$$

где $\Delta\Phi_d$, $\Delta\Phi_{-j}$ и $\Delta\Phi_{hx}$ — соответственно свободные энергии диссоциации, ионизации (присоединения электрона) и гидратации.

При $z = 1$ согласно (1) и (2)

$$\varepsilon_{am} - \varepsilon_{ax} = -\frac{1}{F}\left(\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm} + \frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right). \qquad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что сумма свободных энергий гидратации пары ионов (металлический одновалентный ион и ион галоида Cl^- или F^-)

$$\Delta\Phi_{hm} + \Delta\Phi_{hx} = -F(\varepsilon_{am} - \varepsilon_{ax}) - \Delta\Phi_{\sigma m} - \Delta\Phi_{+j} - \frac{1}{2}\Delta\Phi_d - \Delta\Phi_{-j}. \qquad (4)$$

Так как

$$\varepsilon_{am} - \varepsilon_{ax} = \varepsilon_m - \varepsilon_x \qquad (5)$$

где ε_m и ε_x — относительные потенциалы тех же электродов [3], то (3) можно переписать в виде:

$$\Delta\Phi_{hm} + \Delta\Phi_{hx} = F(\varepsilon_x - \varepsilon_m) - \Delta\Phi_{\sigma m} - \\ - \Delta\Phi_{+j} - \frac{1}{2}\Delta\Phi_d - \Delta\Phi_{-j}. \quad (6)$$

Хорошо известно, что электродные потенциалы являются функцией концентрации (активности) ионов в растворе. С другой стороны, величины свободной энергии сублимации металла, ионизации металлического атома, диссоциации молекулы галоида, ионизации атома галоида, конечно, не зависят от концентрации ионов в растворе. Поэтому из уравнений (1) и (2) следует, что свободная энергия гидратации иона является функцией концентрации иона в растворе и притом такой же функцией, как электродный потенциал.

В связи с этим целесообразно ввести понятие «стандартная энергия гидратации иона», определив эту величину как свободную энергию гидратации иона в растворе с активностью, равной единице, при стандартной температуре и давлении.

Тогда уравнение (6) можно переписать так:

$$\Delta\Phi^0_{hm} + \Delta\Phi^0_{hx} = F(\varepsilon^0_x - \varepsilon^0_m) - \Delta\Phi^0_{\sigma m} - \Delta\Phi^0_+ - \\ - \frac{1}{2}\Delta\Phi^0_d - \Delta\Phi^0_j, \quad (7)$$

где $\Delta\Phi^0_{hm}$ и $\Delta\Phi^0_{hx}$ — стандартные энергии гидратации катиона и аниона (Cl^- или F^-), ε^0_m и ε^0_x — стандартные электродные потенциалы и т. д.

На основе уравнения абсолютного электродного потенциала двух других галоидов (брома и иода), выведенного в той же работе [2], легко показать, что для суммы стандартных энергий гидратации пары ионов, включающих одновалентный катион и ионы Br^- или J^-, справедливо уравнение:

$$\Delta\Phi^0_{hm} + \Delta\Phi^0_{hx} = F(\varepsilon^0_x - \varepsilon^0_m) - \\ - \Delta\Phi^0_{\sigma m} - \Delta\Phi^0_{+j} - \Delta\Phi^0_{\sigma x} - \\ - \frac{1}{2}\Delta\Phi^0_d - \Delta\Phi^0_{-j}, \quad (8)$$

где $\Delta\Phi^0_{\sigma x}$ — свободная энергия испарения жидкого брома или свободная энергия сублимации твердого иода.

Таблица 1

Электрод	ε^0
$Li_{(s)}$; $Li^+_{(aq)}$	+2,958
$Na_{(s)}$; $Na^+_{(aq)}$	+2,712
$K_{(s)}$; $K^+_{(aq)}$	+2,923
$Rb_{(s)}$; $Rb^+_{(aq)}$	+2,925
$Cs_{(s)}$; $Cs^+_{(aq)}$	+2,92
$F_{2(g)}$; $F^-_{(aq)}$	—2,85
$Cl_{2(g)}$; $Cl^-_{(aq)}$	—1,358
$Br_{2(l)}$; $Br^-_{(aq)}$	—1,065
$J_{2(s)}$; $J^-_{(aq)}$	—0,535

Таким образом, вычисление сумм стандартных энергий гидратации ионов возможно, если известны величины всех слагаемых уравнений (7) и (8).

В табл. 1 приведены наиболее точные данные для стандартных электродных потенциалов щелочных металлов и галоидов. Эти данные основаны на экспериментальных работах ряда авторов (см. сводку [4]) и выражены нами в абсолютных вольтах *.

* Все данные для общих физических констант приводятся в настоящей статье по Бэрджу [5].

По данным табл. 1 вычислены величины $\varepsilon_m^0 F$ и $\varepsilon_x^0 F$ в ккал · моль$^{-1}$, приведенные в табл. 3 (см. стр. 1096).

Свободные энергии сублимации металлов в стандартных условиях ($\Delta\Phi_{\sigma m}^0$) приведены в табл. 3 по сводке Келлея [6]. По этой же сводке приведены данные для свободной энергии испарения жидкого брома и свободной энергии сублимации твердого иода в стандартных условиях ($\Delta\Phi_{\sigma x}^0$). Келлей приводит данные для $\Delta\Phi_{\sigma m}^0$ и $\Delta\Phi_{\sigma x}^0$ с точностью до 0,001 ккал · моль$^{-1}$, что едва ли соответствует действительной точности. В табл. 3 эти данные округлены до 0,01 ккал · моль$^{-1}$.

Величины $\Delta\Phi_{+j}$ и $\Delta\Phi_{-j}$ могут быть вычислены на основе экспериментальных данных и уравнения термической ионизации атомов (уравнения Саха). Однако нетрудно показать, что нет необходимости вычислять отдельно величины $\Delta\Phi_{+j}^0$ и $\Delta\Phi_{-j}^0$, так как для их суммы справедливо весьма простое уравнение:

$$\Delta\Phi_{+j}^0 + \Delta\Phi_{-j}^0 = -(I + J), \tag{9}$$

где I и J — соответственно работы ионизации металлического атома и галоидного атома.

Из уравнений

$$\Delta\Phi_{+j} = \Delta H_{+j} - T\Delta S_{+j}, \tag{10}$$

$$\Delta\Phi_{-j} = \Delta H_{-j} - T\Delta S_{-j}, \tag{11}$$

где ΔH_{+j}, ΔH_{-j}, ΔS_{+j} и ΔS_{+j} — соответственно изменения энтальпии и энтропии при указанных процессах, следует

$$\Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{-j} = (\Delta H_{+j} + \Delta H_{-j}) - T(\Delta S_{+j} + \Delta S_{-j}). \tag{12}$$

Изменения энтропии при ионизации атома металла (при отрыве электрона) в газовой фазе

$$\Delta S_{+j} = (S_{m^+} + S_\omega) - S_m, \tag{13}$$

где S_m и S_{m^+} — энтропии металлического атома и соответствующего одновалентного положительного иона, S_ω — энтропия электрона. Так как согласно уравнению Закура с достаточной точностью

$$S_{m^+} = S_m, \tag{14}$$

то

$$\Delta S_{+j} = S_\omega. \tag{15}$$

С другой стороны,

$$\Delta S_{-j} = (S_{x^-}) - (S_x + S_\omega), \tag{16}$$

$$S_{x^-} = S_x, \tag{17}$$

и

$$\Delta S_{-j} = -S_\omega; \tag{18}$$

следовательно,

$$\Delta S_{+j} + \Delta S_{-j} = 0, \tag{19}$$

т. е. (12) можно переписать в виде:

$$\Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{-j} = \Delta H_{+j} + \Delta H_{-j}. \tag{20}$$

Так как различие теплоемкости атома и образующегося из него иона весьма мало, то с точностью, достаточной для данного расчета:

$$\Delta\Phi_{+j}^0 + \Delta\Phi_{-j}^0 = \Delta H_{+j}^0 + \Delta H_{-j}^0 = (\Delta H_{+j})_0 + (\Delta H_{-j})_0 = -(I_0 + J_0). \tag{21}$$

Приведенные в табл. 3 работы ионизации I_0 основаны на данных сводки Герцберга [7]*. Точность этих данных 0,01 ккал·моль$^{-1}$. Величины J_0 (так называемое сродство к электрону) приведены по данным другой сводки Герцберга ([7], стр. 243).

Следует указать, что эти экспериментальные данные для фтора и хлора в пределах точности эксперимента совпадают с данными В. М. Дукельского и М. И. Ионова [8]. Данные В. М. Дукельского и М. И. Ионова для электронного сродства брома и иода в соответствии с мнением самих авторов [8], повидимому, несколько высоки. Это следует также из сравнения с результатами вычисления тех же величин по циклу Борна. Точность использованных нами экспериментальных данных для фтора, хлора, брома и иода, вероятно, не ниже $\pm 1{,}3$ ккал·моль$^{-1}$. Некоторые авторы дают более высокую оценку этой точности. Так, например, Доти и Мейер [9] приводят следующие данные для электронного сродства брома: $80{,}5 \pm 0{,}4$ ккал·моль$^{-1}$.

Свободные энергии диссоциации двухатомных молекул хлора, брома и иода известны с точностью порядка 0,1 ккал·моль$^{-1}$. Приведенные в таблице данные для $\Delta\Phi_d^0$ основаны на измерениях молекулярных спектров хлора [10], брома [11] и иода [12]. Для иода, как показано Перльманом и Ролефсоном [12], точные термохимические данные и спектральные данные хорошо согласуются между собой. Это увеличивает доверие к спектральным и термохимическим данным для свободной энергии диссоциации иода, а также к спектральным данным для свободной энергии диссоциации хлора и брома, так как спектры последних аналогичны спектру иода и могут быть измерены с такой же точностью **.

Менее точны данные для свободной энергии диссоциации фтора (F_2). В этом случае вследствие практически сплошного характера спектра фтора только тщательное изучение распределения интенсивности и сравнение со спектром Cl_2 дало возможность установить, что теплота диссоциации F_2 равна 62,6 ккал·моль$^{-1}$ [13]. Эта величина приводится как наиболее вероятная в ряде сводок. Однако Гейдон в своей книге, посвященной энергии диссоциации двухатомных молекул [14], ставит под сомнение оценку точности, с которой известна в настоящее время величина ΔH_d для фтора. По мнению Гейдона величина $(\Delta H_d)_0$ для фтора равна $2{,}2 \pm 0{,}6$ электрон-вольт или 51 ± 14 ккал·моль$^{-1}$.

Так как Гейдон учитывает результаты более новых работ, не рассмотренных, например, в известной сводке термохимических данных Быховского и Россини [15], то его утверждение может показаться убедительным. Вместе с тем вычисление ΔH_d^0 фтора на основе цикла Борна показывает, что уже в настоящее время возможно дать оценку $\Delta\Phi_d^0$ со значительно большей точностью, а именно с точностью ± 3 ккал·моль$^{-1}$.

Из рассмотрения цикла Борна для щелочных галогенидов следует, что стандартная теплота диссоциации галоида

$$\Delta H_d^0 = 2\,(Q^0 + U^0 - I_0 - J_0 - \Delta H_{cm}^0), \qquad (22)$$

где Q^0 — стандартная теплота образования соли, U^0 — стандартная теплота диссоциации соли на ионы, ΔH_{cm}^0 — стандартная теплота сублимации соответствующего металла, I_0 и J_0 — работы ионизации атомов металла и галоида. Последние величины, строго говоря, следовало также отнести к стандартным условиям, но с точностью, совершенно достаточной для данного расчета, мы применяем величины I_0 и J_0, т. е. величины, соот-

* Во избежание недоразумений следует указать, что в книге Герцберга так называемые ионизационные потенциалы (работы ионизации) приведены не в вольтах, как указано в тексте книги, а в электрон-вольтах. Эти данные пересчитаны нами на основе того, что один электрон-вольт на атом соответствует 23,053 ккал при 15° С на моль [5].

** Вместе с тем полученные до сих пор термохимические данные для $\Delta\Phi_d^0$ и ΔH_d^0 Cl_2 и Br_2 несомненно менее точны, чем спектральные данные.

Таблица 2

Соль	[15] Q0	[16] U0	[7] I0	[7] J0	[6] $\Delta H^0_{\sigma m}$	$^1/_2 \Delta H^0_d$	$^1/_2 \Delta H^0_d$ среднее
LiF	145,6	245,1	124,2	95,3	36,7	33,8	
NaF	136,0	216,4	118,4	95,3	25,9	31,4	
KF	134,5	193,2	100,0	95,3	21,5	32,5	31,5
RbF	133,2	183,4	96,3	95,3	20,5	28,7	
CsF	131,7	175,9	89,7	95,3	18,8	31,0	

ветствующие температуре абсолютного нуля. Использованные данные и результаты вычисления $\frac{1}{2}\Delta H^0_d$ для фтора приведены в табл. 2.

Величина $\frac{1}{2}\Delta H^0_d$ для фтора, вычисленная при помощи цикла Борна (31,5 ккал·моль$^{-1}$), и величина, полученная спектроскопическим путем Вартенбергом, Спренгером и Тейлором [13] (31,3 ккал·моль$^{-1}$), весьма хорошо согласуются между собою. Однако из табл. 2 ясно, что столь хорошее согласие, возможно, является случайным, и точность, с которой известна величина $\frac{1}{2}\Delta H^0_d$ для фтора, не превышает $\pm 1{,}5$ ккал · моль$^{-1}$.

На основе того, что $\frac{1}{2}\Delta H^0_d F_2$ равно 31,5 ккал·моль$^{-1}$ и данных сводки Келлея [17] для энтропий молекулярного и атомного фтора легко вычислить величину $\frac{1}{2}\Delta\Phi^0_d$ — эта величина равна 27,4 ккал·моль$^{-1}$.

Теперь мы располагаем всеми данными, которые необходимы для вычисления сумм стандартных энергий гидратации двадцати пар ионов. Эти данные в ккал·моль$^{-1}$ сведены в табл. 3.

Таблица 3

	$\varepsilon^0_m \cdot F$	$-\varepsilon^0_x \cdot F$	$\Delta\Phi^0_{\sigma m}$	$\Delta\Phi^0_{\sigma x}$	I_0	$-J_0$	$\frac{1}{2}\Delta\Phi^0_d$
Li	68,19	—	28,81	—	124,26	—	—
Na	62,52	—	18,64	—	118,45	—	—
K	67,38	—	14,64	—	100,05	—	—
Rb	67,43	—	13,35	—	95,27	—	—
Cs	67,3	—	12,23	—	89,75	—	—
F	—	65,7	—	—	—	95,3	27,4
Cl	—	31,31	—	—	—	85,8	25,0
Br	—	24,55	—	0,38	—	80,5	19,2
J	—	12,33	—	2,31	—	72,4	14,4

Таблица 4

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	219	197	180	174	167
Cl^-	191,8	170,1	152,6	146,6	139,8
Br^-	184,9	163,2	145,7	139,7	132,9
J^-	177,9	156,3	138,7	132,7	126,0

На основе этих данных и уравнений (7) и (8) получены величины $(\Delta\Phi^0_{hm} + \Delta\Phi^0_{hx})$, приведенные в табл. 4.

Точность вычисленных нами сумм стандартных энергий гидратации двадцати пар ионов определяется указанной выше точностью данных для отдельных слагаемых уравнений (7) и (8). Для пятнадцати пар ионов, включающих анионы Cl^-, Br^- и J^-, величины $\Delta\Phi^0_{hm} + \Delta\Phi^0_{hx}$ вычислены с точностью $\pm 1{,}5$ ккал·моль$^{-1}$, для пяти пар ионов, включающих анион F^-, — с точностью ± 3 ккал·моль$^{-1}$.

Выводы

1. Выведены уравнения, на основе которых возможно вычислить суммы стандартных свободных энергий гидратации пар ионов, включающих катион и анион.

2. Вычислены суммы стандартных энергий гидратации 20 пар ионов, включающих ионы Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, F^-, Cl^-, Br^-, J^-.

Москва

Поступила
5.VIII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer, K. S. Pitzer a. C. M. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939
2. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., 25, 854, 1951.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., 22, 1397, 1948.
4. J. O. M. Bockris a. J. F. Herringshaw, Discussions Farad. Soc., 1, 328., 1947.
5. Р. Т. Бэрдж, Успехи физ. наук, 26, 74, 1944.
6. K. K. Kelley, Contributions to the data on theoretical metallurgy, Bureau of Mines, Bull. 383, 1935.
7. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, Госиниздат, стр. 222, 243, 1948.
8. В. М. Дукельский и М. И. Ионов, ЖЭТФ, 10, 1248, 1940.
9. P. M. Doty a. J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 12, 323, 1944.
10. W. F. Giauque a. Roy Overstreet, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1731, 1932.
11. A. R. Gordon, C. Barnes, Journ. Chem. Phys., 1, 692, 1933.
12. M. L. Perlmann, G. K. Rollefson, Journ. Chem. Phys., 9, 362, 1941.
13. H. v. Wartenberg, G. Sprenger u. J. Taylor, Zs. phys. Chem., Bodenstein-Festband, 61, 1931.
14. А. Г. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, Госиниздат, 1949.
15. F. R. Bichovsky a. F. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936.
16. О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь, Госиниздат, 235, 1949.
17. K. K. Kelley, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, Bull 434, 1941.