ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭНТРОПИИ ПРИ ИОННЫХ РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРАХ

К. Б. Яцимирский

За последние годы накопился довольно значительный материал по термодинамике ионных реакций в растворах.

Некоторые частные случаи изменения энтропии при ионных реакциях были рассмотрены нами ранее [1, 2]. Было показано, что при однотипных реакциях комплексообразования в водных растворах изменение энтропии остается примерно постоянным.

Недавно Латимер и Джолли [3] сделали попытку теоретически истолковать данные по изменению энтропии при реакциях комплексообразования. По мнению этих авторов, изменение энтропии при реакциях комплексообразования может быть расчленено на два слагаемых: изменение энтропии, связанное с заменой молекул воды на координируемые частицы, и изменение энтропии, связанное с изменением заряда. Для иллюстрации этих положений приводится лишь несколько примеров.

Рассматривая изменение энтропии при образовании аммиачных комплексов, Файф [4] считал, что к этому случаю в известной степени применимы взгляды Улиха [5]; изменение энтропии при присоединении каждой молекулы аммиака должно быть постоянным и равным разности энтропий плавления NH_3 и H_2O.

Более детальное знакомство с литературой показывает, что эти теоретические взгляды находятся в противоречии с большим числом фактов. Так, например, при последовательном присоединении молекул нейтральных аддендов (аммиака, этилендиамина и др.) к центральному иону не происходит изменения заряда, и присоединение каждой новой частицы должно характеризоваться одним и тем же изменением энтропии. Многочисленные экспериментальные данные [6—8] показывают, что в действительности такого постоянства изменения энтропии не наблюдается. Каждая новая частица присоединяется со все уменьшающимися значениями ΔS.

В настоящее время наиболее полные и точные данные имеются по константам равновесия ионных реакций. На основании этих данных может быть вычислено изменение термодинамического потенциала для нескольких сотен реакций.

Значительно меньше приводится данных по тепловым эффектам ионных реакций. Многочисленные фигурирующие в литературе значения изменения энтальпии получены косвенным путем на основании изучения зависимости величины констант равновесия от температуры. Эти цифры следует использовать с большой осторожностью. Примеры несоответствия полученных таким путем значений тепловых эффектов опытным данным приводились нами ранее [2]. Число таких примеров можно было бы значительно увеличить [9].

Точность вычисления изменения энтропии ΔS сильно зависит от точности определения теплового эффекта. Во всех случаях мы отдавали предпочтение значениям, полученным прямыми калориметрическими измерениями, а из величин, полученных косвенным путем, отбирали наиболее достоверные, основанные на изучении величины константы равновесия при возможно большем числе температур.

Изменение энтропии при ионных реакциях зависит также от ионной силы раствора. Во всех случаях приводятся изменения энтропии при нулевой ионной силе или постоянном ее значении для сравниваемой группы реакций.

В случае одновременного протекания в системе нескольких реакций (например, при ступенчатой диссоциации, ступенчатом комплексообразовании и т. д.) необходимо проводить серию калориметрических измерений. Это обстоятельство не было учтено Файфом [4], допустившим явные ошибки в интерпретации полученных данных.

Теплоты смешения растворов солей с молярным раствором аммиака автор [4] принял за теплоты образования отдельных комплексных ионов ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ и т. д.) в растворе. В действительности в таком растворе в большинстве случаев содержится смесь комплексных ионов (например: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ и т. д.). В случае же солей магния и лития комплексообразование проходит вообще неполностью, и в растворе находится значительная доля простых ионов. Лишь в случае солей серебра, цинка и кадмия в изучаемых растворах преобладают ионы определенных типов ($[Ag(NH_3)_3^+$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и $Cd(NH_3)_4^{2+}$].

Н. И. Кобозев [10] установил, что изменение энтропии при реакциях с участием газообразных частиц пропорционально изменению числа молей газообразных реагентов; коэффициент пропорциональности составляет 22 (точнее, 22,5).

Правило Кобозева, повидимому, применимо не только к реакциям между молекулами, но и к реакциям с участием газообразных ионов. В табл. 1, составленной по данным [11, 12], приводятся примеры таких реакций. Видно, что изменение энтропии и в случае ионных реакций в газовой фазе пропорционально изменению числа молей; коэффициент пропорциональности при этом колеблется от 17 до 23.

Таблица 1

Изменение энтропии при реакциях с участием газообразных ионов

Уравнения реакций	ΔS
$H^+ + F^- = HF$	—19,3
$H^+ + Cl^- = HCl$	—18,0
$H^+ + Br^- = HBr$	—17,6
$H^+ + J^- = HJ$	—17,1
$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	—44,9
$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	—45,4

Таблица 2

Изменение энтропии при реакциях в водном растворе

Уравнения реакций	ΔS, вычисленное по уравнению (1)	ΔS, найденное
$H^+ + F^- = HF$	15	17,8
$H^+ + OH^- = HOH$	17	18,9
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	0	0,5
$H^+ + HS^- = H_2S$	12	14,5
$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	18	17
$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	5	4

Правило Кобозева не может быть непосредственно применено для расчета изменения энтропии при ионных реакциях в растворах, так как в нем не учитывается изменение энтропии вследствие процессов сольватации и десольватации реагирующих частиц.

Реакцию в растворе можно расчленить на следующие этапы:

1) десольватацию частиц, вступающих в реакцию;

2) реакцию между десольватированными частицами (изменение энтропии здесь должно подчиняться правилу Кобозева);

3) сольватацию продуктов реакции.

Для изменения энтропии при ионной реакции, таким образом, получается следующее уравнение:

$$\Delta S = 22\Delta n + \Delta S_h, \qquad (1)$$

где Δn — уменьшение числа молей в реакции, а ΔS_h — разность между энтропией сольватации частиц, образующихся при реакции и исходных.

На основании литературных данных для энтропий гидратации ионов и молекул [11—13] мы вычислили по уравнению (1) изменение энтропии для ряда реакций и сопоставили полученные данные с опытными (табл. 2).

Во всех случаях наблюдается удовлетворительное совпадение между вычисленными и опытными значениями. К сожалению, в литературе приводится весьма ограниченное число данных по энтропиям гидратации молекул и многоатомных ионов, и поэтому возможность применения уравнения (1) в настоящее время ограничена.

Между величиной энтропии гидратации и теплотой гидратации данной частицы должна существовать связь, на наличие которой имеются указания в литературе [14]. Изменение энтропии иона при переносе его из пустоты в раствор связано прежде всего с интенсивностью взаимодействия иона с молекулами растворителя, с изменениями, претерпеваемыми молекулами растворителя при ориентации их вокруг ионов. Интенсивность

такого взаимодействия до известной степени может быть охарактеризована теплотой гидратации.

На рисунке нанесены энтропии гидратации ионов с обратным знаком в зависимости от теплот гидратации *.

Все точки располагаются около одной прямой, выражаемой уравнением:

$$S_h = 7 + 0{,}1\,L. \qquad (2)$$

Здесь S_h — энтропия гидратации, а L — теплота гидратации.

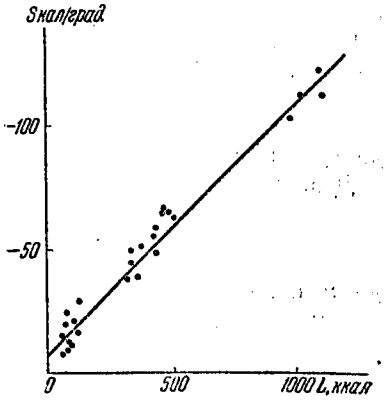
Разброс точек около прямой довольно значительный, и поэтому уравнение (2) следует рассматривать как весьма приближенное.

Алгебраическая сумма энтропий гидратации может быть выражена следующим образом:

$$\Delta S_h = 7\,\Delta n + 0{,}1\,\Delta L, \qquad (3)$$

где ΔL — разность теплот гидратации исходных частиц и образующихся при реакции.

В уравнении (1) разность энтропий сольватации может быть заменена разностью теплот сольватации с соответствующим коэффициентом пропорциональности; при этом, однако, оказывается, что в уравнение для вычисления изменения энтропии необходимо ввести еще один небольшой поправочный член. Наличие дополнительного члена связано, повидимому, с тем обстоятельством, что энтропия сольватации многоатомных ионов лишь весьма приближенно оценивается по простейшему уравнению (2) и, как правило, превосходит вычисленные значения по абсолютной величине.



Это объясняется тем, что при переносе многоатомного иона из газовой фазы в раствор происходит затормаживание его свободного вращения.

Наиболее общая форма уравнения для вычисления изменения энтропии при ионных реакциях запишется в виде:

$$\Delta S = 0{,}1\,\Delta L - 15\,\Delta n - 3. \qquad (4)$$

В табл. 3 приводятся для сравнения опытные данные [2, 6, 15, 16, 17] и вычисленные по уравнению (4).

Таблица 3

Изменение энтропии при реакциях в водном растворе

Уравнения реакции	ΔS, вычисленное по уравнению (4)	ΔS, найденное	Уравнения реакции	ΔS, вычисленное по уравнению (4)	ΔS, найденное
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	2,0	0,5	$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	31,5	35,2
$HS^- + H^+ = H_2S$	15,6	14,5	$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	39,4	42,7
$HCO_2^- + H^+ = HCOOH$	16,7	17,3	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$	1,5	5
$F^- + H^+ = HF$	18,4	17,8	$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	25	17
$OH^- + H^+ = H_2O$	18,9	18,9	$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	24	4
$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-$	25,8	26,2			

* Значения теплот гидратации ионов взяты из «Термохимии комплексных соединений» [15].

Хорошее совпадение вычисленных и опытных данных наблюдается только в наиболее простых случаях. Если в реакции участвует большое число частиц или реагирующие частицы имеют сложное строение, то уравнение (4) может быть использовано лишь для весьма грубой качественной оценки изменения энтропии. Однако оно пригодно для оценки роли различных факторов, влияющих на изменение энтропии.

В уравнении (4) отражено действие двух факторов, изменяющих величину ΔS, как правило, в противоположных направлениях:

1. Изменение числа частиц в процессе реакции (уменьшение числа частиц связано с уменьшением ΔS).

2. Изменение состояния молекул растворителя, связанное с изменением сольватации реагирующих частиц. Величина изменения интенсивности взаимодействия молекул растворителя с реагирующими частицами в первом приближении определяется разностью теплот сольватации исходных и образующихся частиц. Положительное значение ΔL указывает на то, что исходные частицы сольватированы сильнее, чем образующиеся при реакции, в процессе реакции появляются свободные молекулы растворителя.

Так как разность теплот сольватации исходных и образующихся частиц (ΔL) является одной из определяющих величин в изменении ΔS, то целесообразно рассмотреть факторы, влияющие на величину ΔL.

Теплота гидратации иона может быть приближенно выражена такой зависимостью [15]:

$$L_i = z_i^2 / f_i, \tag{5}$$

где z_i — заряд иона, а f_i — функция радиуса иона *.

Для реакции типа:

$$MA_n^{(w-nx)} + A^{x-} = MA_{n+1}^{(w-nx-x)},$$

где w и x — соответственно заряды иона M^{w+} и адденда A^{x-}, разность теплот гидратации ионов выражается следующим образом:

$$\Delta L = 2x(w - nx) f_2 + x^2 \Delta f_{A,2} + (w - nx)^2 \Delta f_{1,2}, \tag{6}$$

где f_2 — функция от радиуса иона $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$, а $\Delta f_{A,2}$ и $\Delta f_{1,2}$ — разность функций от радиусов ионов A^{x-} и $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$ и соответственно $MA_n^{(w-nx)}$ и $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$.

Первый член правой части уравнения (6), как правило, значительно больше последнего и поэтому является определяющим для изменения величины ΔL.

Из анализа уравнения (6) вытекают два вывода:

С увеличением заряда иона M^{w+} увеличивается и изменение энтропии. Данные, приведенные в табл. 4, для разнообразных комплексов подтверждают этот вывод. Сравнительно высокая устойчивость галогенидных комплексов железа, несмотря на то, что процесс их образования эндотермичен, объясняется большим изменением энтропии.

Присоединение каждого нового адденда (увеличение n) сопровождается уменьшающимся значением ΔS, а в ряде случаев, несмотря на уменьшение экзотермического теплового эффекта присоединения новых частиц к комплексному иону, устойчивость его уменьшается, что объясняется действием энтропийного фактора. Указанная правильность распространяется, повидимому, и на комплексы с нейтральными аддендами ($x = 0$).

---

* В первом приближении $f_i = \dfrac{165{,}5}{r_i + l}$, где r_i — ионный радиус, а l — постоянная величина.

Эти два вывода целиком применимы и к случаю диссоциации многоосновных кислот: диссоциация каждого последующего протона сопровождается уменьшающимся значением изменения энтропии (табл. 4).

Таблица 4

Влияние зарядов ионов на изменение энтропии

Реакция	Изменение энтропии ΔS	Реакция	Изменение энтропии ΔS
$Tl^+ + OH^- = TlOH$	5,1 [19]	$Tl^+ + SO_4^{2-} = TlSO_4^-$	5,5 [19]
$Ca^{2+} + OH^- = CaOH^+$	10,4 [19	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4$	16,1 [19]
$Fe^{3+} + OH^- = FeOH^{2+}$	50 [20]	$La^{3+} + SO_4^{2-} = LaSO_4^+$	26 [24]
$Tl^+ + Cl^- = TlCl$	—1,7 [19]	$H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$	16,0 [25]
$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+$	11,2 [21]	$HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$	30,3 [25]
$Sn^{2+} + Cl^- = SnCl^+$	14 [18]	$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	43 [25]
$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+}$	35 [22]	$H_2Cit^- + H^+ = H_3Cit$*	11,0 [26]
$Sn^{2+} + Br^- = SnBr^+$	8,0 [23]	$HCit^{2-} + H^+ = H_2Cit^-$	19,8 [26]
$Fe^{3+} + Br^- = FeBr^{2+}$	23 [22]	$Cit^{3-} + H^+ = HCit^{2-}$	32 [26]

* H_3Cit — молекула лимонной кислоты

В уравнении (4) не учтены все факторы, влияющие на изменение энтропии при ионных реакциях в растворах. Так, например, если образующийся ион может образовать водородные связи с молекулами растворителя, то это приводит к уменьшению изменения энтропии вследствие дополнительной и неучитываемой уравнением (4) ориентации молекул растворителя. Примеры, иллюстрирующие это положение, приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Влияние возможности образования водородных связей с молекулами воды на изменение энтропии

Реакция	Изменение энтропии ΔS	Реакция	Изменение энтропии ΔS
$(CH_3)_3N + H^+ = (CN_3)_3NH^+$	15,3 [16]	$(C_2H_5)_2NH + H^+ = (C_2H_5)_2NH_2^+$	7,2 [27]
$(CH_3)_2NH + H^+ = (CH_3)_2NH_2^+$	9,5 [16]	$C_2H_5NH_2 + H^+ = C_2H_5NH_3^+$	3,1 [27]
$CH_3NH_2 + H^+ = CH_3NH_3^+$	4,7 [16]	$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$	22,1 [16]
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	0,5 [16]	$CH_2ClCOO^- + H^+ = CH_2ClCOOH$	16,9 [16]
		$H_2NCH_2COO^- + H^+ = H_2NCH_2COOH$	9,2 [16]

По мере увеличения числа атомов водорода в ионах типа $NR_xH_{4-x}^+$ изменение энтропии уменьшается. Так, при образовании аминокислот изменение энтропии значительно меньше, чем при образовании соответствующих кислот, не образующих водородных связей с растворителем.

Существенное влияние на изменение энтропии должна оказывать форма образующихся частиц, а для сложных молекул и ионов — изменение колебательной составляющей ΔS при соответствующих реакциях.

Изменение энтропии при ионных реакциях можно вычислить, исходя из уточненного правила постоянства изменения энтропии при однотипных реакциях.

Однотипными реакциями мы называем такие реакции, при которых ион данного заряда реагирует с одним и тем же числом одних и тех же частиц, образуя аналогичные продукты реакции:

$$R + nA = RA_n.$$

Заряд иона R, n и A одинаковы для всей рассматриваемой группы реакций. Частицы RA_n также должны иметь одну и ту же геометрическую форму для всех рассматриваемых комплексов.

Уравнение (4) в этом случае имеет следующий вид:

$$\Delta S = 0{,}1\,(L_R + n\,L_A - L_{RA_n}) - 15\,n - 3. \qquad (7)$$

Учитывая, что теплоты гидратации частиц RA_n остаются примерно постоянными для всей группы реакций, и объединяя все постоянные величины, получаем для однотипных реакций

$$\Delta S = 0{,}1\,L_R + B, \qquad (8)$$

где B — постоянная величина:

$$B = 0{,}1\,(n\,L_A - L_{RA_n}) - 15\,n - 3.$$

В ряду однотипных реакций величина B должна сохранять удовлетворительное постоянство, так как факторы, вызывающие отклонения от уравнения (4) здесь также примерно постоянны.

Таблица 6

Константы B уравнения (5) для однотипных реакций в водном растворе

Схема реакций	R	ΔS	Значение B	Среднее значение B
$R^- + H^+ = RH$	F^-	17,8 [11]	6,5	
	OH^-	18,9 [11]	7,3	7,1±0,5
	HCO_2^-	17,3 [16]	7,9	
	HS^-	14,5 [11]	6,8	
$R^{2-} + H^+ = RH^-$	SO_4^{2-}	26,2 [11]	2,1	
	SO_3^{2-}	29,6 [11]	3,5	2,5±0,6
	CO_3^{2-}	35,2 [11]	2	
$R^{2+} + 2Cl^- = RCl_2$	Hg^{2+}	17 [2]	—27	
	Cd^{2+}	17 [2]	—27	—25±3
	Sn^{2+}	18,5 [18]	—20	
$R^{2+} + 4CN^- = R(CN)_4^{2-}$	Hg^{2+}	—10 [2]	—54	
	Zn^{2+}	— 7 [2]	—56	—55±1
$R^{2+} + 4J^- = RJ_4^{2-}$	Hg^{2+}	— 7 [2]	—51	
	Cd^{2+}	— 8 [2]	—52	—54±3
	Pb^{2+}	—23 [2]	—58	
$R^{2+} + 4NH_3 = R(NH_3)_4^{2+}$	Zn^{2+}	—14 [4]	—63	—63
	Cd^{2+}	—19 [4]	—63	
$M^{2+} + 3CSN_2H_4 = M(CSN_2H_4)_3^{2+}$	Cd^{2+}	—30 [28]	—74	—73±1
	Pb^{2+}	—36 [28]	—72	
$M^{2+} + Edta^{4-} = MEdta^{2-}$*	Mg^{2+}	52 [9]	6	
	Mn^{2+}	41 [9]	—4	
	Co^{2+}	58 [9]	9	
	Ni^{2+}	55 [9]	5	
	Cu^{2+}	55 [9]	4	4±3
	Zn^{2+}	55 [9]	6	
	Cd^{2+}	38 [9]	(—6)	
	Pb^{2+}	35 [9]	—1	

* $Edta^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат-ион.

Если теплоты гидратации частиц R не отличаются существенно между собой, то изменение энтропии при однотипных реакциях остается примерно постоянным.

При наличии существенных различий в теплотах гидратации частиц R необходимо пользоваться уравнением (8).

В табл. 6 приводятся вычисленные нами значения константы B для ряда однотипных реакций. Небольшие колебания в вычисленных значениях свидетельствуют о пригодности уравнения (8) для сравнительно точного вычисления изменения энтропии при однотипных реакциях. Уравнение (8) уже использовалось для корреляции данных по константам нестойкости некоторых комплексов [29, 30].

ВЫВОДЫ

Для оценки изменения энтропии при ионных реакциях в водных растворах предложены уравнения, при решении которых необходимо знать либо энтропии гидратации участвующих в реакции частиц, либо их теплоты гидратации.

В случае однотипных реакций необходимо знать константы для данного ряда однотипных реакций. Вычислены константы для восьми рядов однотипных реакций. Рассмотрены важнейшие факторы, определяющие величину изменения энтропии при ионных реакциях в водных растворах.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
14.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
2. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, Журн. физ. химии, 26, 239, 1952.
3. W. M. Latimer, W. L. Jolly, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1548, 1953.
4. W. S. Fyfe, Journ. Chem. Soc., 2023, 1952.
5. H. Ulich, Zs. Electrochem., 36, 497, 1930.
6. F. Basolo, R. K. Murmann, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 5243, 1952.
7. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, 22, 1726, 1952.
8. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, 23, 717, 1953.
9. R. G. Charles, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5854, 1954.
10. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 22, 1002, 1948.
11. Термические константы неорганических веществ. Составители Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. Н. Анваер, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
12. R. E. Powell, W. M. Latimer, Journ. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
13. H. S. Frank, M. W. Evans, Journ. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
14. D. D. Eley, M. G. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
15. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951.
16. D. H. Everett, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc., 35, 1380, 1939.
17. C. E. Vanderzee, D. E. Rhodes, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3552, 1952.
18. G. Carlson, J. Mc. Reinolds, F. H. Verhock, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 1334, 1945.
19. R. P. Bell, J. H. B. George, Trans. Farad. Soc., 49, 619, 1953.
20. M. G. Evans, P. George, N. Uri, Trans. Farad. Soc., 45, 360, 1949.
21. C. E. Vanderzee, H. J. Dawson Jr, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5659, 1953.
22. E. Rabinowitch, W. H. Stockmayer, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 335, 1942.
23. C. E. Vanderzee, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4806, 1952.
24. H. W. Jones, C. B. Monk, Trans. Farad. Soc., 48, 929, 1952.
25. K. S. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2365, 1937.
26. R. J. Bates, D. G. Pinching, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 1274, 1949.
27. A. G. Evans, S. D. Hamann, Trans. Farad. Soc., 47, 34, 1951.
28. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, Журн. физ. химии, 27, 1539, 1953.
29. К. Б. Яцимирский и Е. К. Золотарев, Журн. физ. химии, 28, 1292, 1954.
30. В. П. Васильев, Диссертация, Химико-технологический ин-т, Иваново, 1954.