

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ И «ЭФФЕКТ ВЫТАЛКИВАНИЯ»

А. Н. Фрумкин

Как известно, определению из опытных данных доступны суммы химических энергий гидратации катионов и анионов A_{ch} или разности энергий гидратации ионов одного знака; для того чтобы перейти от этих величин к энергиям отдельных ионов, необходимо сделать допущение об энергии гидратации одного из ионов или какие-либо другие дополнительные предположения, например, о равенстве этих величин для определенных катиона и аниона. Н. А. Измайллов [1] обходит эту трудность при помощи метода, который сводится по существу к нахождению указанных сумм или разностей для сочетания некоторого иона, например, H^+ или Ag^+ , с ионом соответственно противоположного или того же знака достаточно большого радиуса, предполагая, что химическая свободная энергия гидратации при возрастании r стремится к нулю как $1/r$. Величины, характеризующие предел указанных сумм или разностей при $1/r \rightarrow 0$, находятся экстраполяцией из данных, относящихся к ионам галогенов и щелочных металлов с различными значениями r . При обсуждении этого вопроса мною было обращено внимание на то обстоятельство, что часть энергии гидратации, зависящая от ван-дер-Ваальсовых сил, не убывает при возрастании r , а для достаточно больших r возрастает как r^2 . Эта точка зрения, упомянутая в указанной статье, не излагалась мною до сих пор в печати. Настоящее сообщение имеет целью ее уточнение.

В качестве примера рассмотрим величину зависящего от ван-дер-Ваальсовых сил слагаемого свободной энергии гидратации для случая ионов типа тетрааммонийных аммониев. При определении интересующей нас величины в первом приближении такой ион можно рассматривать, абстрагируясь от заряда, как капельку углеводорода с радиусом r^* . В дальнейшем используем прием, уже неоднократно применявшийся в аналогичных расчетах [3, 4]. Для того чтобы внести эту капельку в водную среду, создадим в ней полость с радиусом r , для чего нужно затратить работу $4\pi r^2 \sigma_1$, где σ_1 — поверхностное натяжение воды. При заполнении этой полости углеводородом выигрывается работа $4\pi r^2 a$, где a — свободная энергия адгезии углеводорода к воде на $см^2$, равная $\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$; σ_2 — поверхностное натяжение углеводорода и σ_{12} — пограничное натяжение вода — углеводород. Суммарная затрата работы при перенесении капельки углеводорода из газовой фазы в водную среду равна, следовательно, $4\pi r^2 (\sigma_{12} - \sigma_2)$ — результат, который непосредственно получается и при сопоставлении начального и конечного состояний системы. Полагая для σ_{12} и σ_2 соответственно 50,8 и 21,8 $эрг/см^2$ — экспериментальные значения для октана C_8H_{18} при 20° [5], а r равным $5,29 \cdot 10^{-8}$, т. е. радиусу катиона $N(C_5H_{11})_4^+$ [6], получаем для интересующей нас величины 14,7 $ккал$ на g -ион. Применение макроскопической модели для определения энергии гидратации рассматриваемого иона представляется, казалось бы, оправданным, поскольку, например, расчет по формуле Стокса дает для него правильное значение подвижности [6], однако полученное значение завышено, так как в нашем расчете не было учтено влияние радиуса кривизны на величины σ . Другим источником ошибки является то обстоятельство, что использованные значения σ_{12} и σ_2 относятся к углеводороду с неразветвленной цепью; правильнее было бы использовать величины для углеводородов типа CR_4 , но таких данных, по-видимому, нет в литературе. Используя данные, приведенные в [5], можно провести аналогичный расчет и для изменения полной энергии; полученное значение 4,9 $ккал$ значительно меньше, но имеет тот же знак, что и для изменения свободной энергии.

Существование указанного «эффекта выталкивания» проявляется в значительной адсорбируемости ионов тетрааммиламмония [7] и должно приводить к высоким значениям коэффициентов их распределения между неводными растворителями и водой. На основании определения зависимости разностей потенциалов на границе между водными и неводными растворами электролитов от природы электролита можно было бы количественно определить зависимость коэффициентов распределения от размеров ионов, однако, по-видимому, измерения такого рода для ионов указанного типа до сих пор не проводились (ср. [8]).

* Предположение, согласно которому зависящее от некулоновского взаимодействия с растворителем слагаемое в выражении для свободной энергии большого иона тождественно с соответствующей величиной для незаряженной частицы того же радиуса, было использовано в недавно появившейся работе [2].

Для оценки влияния эффекта выталкивания на величину свободной энергии гидратации органических ионов могут быть также использованы имеющиеся в литературе опытные данные, относящиеся к незаряженным молекулам с длинной цепью. Из возрастания летучести растворенных в воде алифатических соединений с неразветвленной цепью, например спиртов, с ростом длины цепи следует, что свободная энергия гидратации при 20° изменяется на 0,16—0,175 ккал при увеличении длины цепи на одну CH_2 -группу [9, 10]. Отсюда следует, что снижение свободной энергии гидратации за счет эффекта выталкивания для иона триметилцетиламмония $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ должно превышать примерно на 3,2 ккал соответствующую величину для иона NH_4^+ . При применении этого способа расчета к иону $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, судя по значениям летучести, приводимым в [9] для метилового и третичного бутилового спиртов, на каждую CH_2 -группу следовало бы набавлять не 0,17, а 0,2 ккал, что приводит к значению величины возрастания эффекта выталкивания при переходе от NH_4^+ к $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ порядка 4 ккал.

Таким образом, второй способ расчета приводит к заметно меньшим значениям для зависящего от некулоновских сил слагаемого свободной энергии гидратации, чем первый (эффект выталкивания для иона NH_4^+ вероятно мал). Еще более существенное расхождение между результатами обоих способов расчета проявляется при рассмотрении соответствующего слагаемого для полной энергии гидратации. А именно, первый способ расчета приводит, как указано выше, к величине, хотя и меньшей, но того же знака, что и для свободной энергии; между тем, при увеличении длины цепи в гомологических рядах свободная и полная энергия гидратации газообразных органических соединений изменяется в противоположных направлениях [9]. Несмотря на снижение растворимости при увеличении длины цепи, выделяющаяся при процессе растворения газообразных органических соединений энергия при увеличении длины цепи возрастает. Принимая во внимание, что при первом способе расчета были сделаны некоторые вызывающие сомнения допущения, результаты, полученные по второму методу, следует считать более надежными, откуда, в частности, следует, что эффект выталкивания больших органических ионов имеет энтропийное происхождение.

Во всяком случае, приближенные оценки величины ван-дер-Ваальсового слагаемого свободной энергии гидратации показывают, что для органических ионов, с которыми реально приходится иметь дело в электрохимических исследованиях, слагаемое это достигает весьма заметных значений. Последнее особенно хорошо видно, если учесть, что выигрыш свободной энергии при переносе иона из вакуума в воду, рассчитанный по формуле $\frac{Ne^2}{2r}(1 - 1/D)$, составляет для иона с $r = 5,29 \cdot 10^{-8}$ всего ~ 30 ккал. Для иона с r порядка 10 Å эффект выталкивания должен, таким образом, свести свободную энергию гидратации к нулю.

Провести аналогичные расчеты для неорганических ионов с $r = 1,5 - 2 \cdot 10^{-8}$ представляется затруднительным. Следует отметить, что хотя эффект выталкивания и не учитывался обычно при расчете энергии гидратации, к предположению о его существовании прибегали для объяснения возрастающей в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ адсорбируемости неорганических анионов на свободной поверхности водных растворов и на границе вода/ртуть [3, 41].

Коэффициент распределения анионов между спиртами и водой значительно выше, чем коэффициент распределения катионов*. По аналогии с поведением вышеупомянутых органических ионов, можно было бы сделать вывод о существовании некоторого эффекта выталкивания анионов галогенов, снижающего абсолютную величину их свободной энергии гидратации и возрастающего при возрастании радиуса. Такой вывод можно, однако, сделать лишь с большой осторожностью, так как имеется, по-видимому, существенное различие между влиянием размеров частицы на некулоновскую часть свободной энергии гидратации в случае алифатических соединений и простейших неорганических ионов. При процессе растворения газообразных органических соединений в воде разница между энтропиями начального и конечного состояний (отрицательная энтропия гидратации) растет с увеличением длины цепи, что и приводит к возрастанию их летучести из водных растворов [9]. Между тем, в случае ионов галогенов и щелочных металлов с ростом радиуса отрицательная энтропия гидратации падает и притом на величину, которая не может быть объяснена уменьшением ориентирующего действия электрического поля иона на диполи воды [6, 13]. Если все же вывод о существовании возрастающего с радиусом эффекта выталкивания анионов считать правильным, то в расчет Н. А. Измайлова надо было бы внести некоторую поправку, так как при применении метода экстраполяции следовало бы пользоваться значениями свободных энергий гидратации, не включающими эффект выталкивания. Как легко убедиться, рассматривая способ экстраполяции, примененный в [1], такая поправка привела бы к некоторому повышению рассчитанных абсолютных значений химических свободных энергий гидратации катионов и к некоторому снижению тех же величин для анионов.

* Так, из результатов расчетов, любезно сообщенных автору Н. А. Измайловым, следует, что величина положительного значения свободной химической энергии сольватации в случае однозарядных катионов $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ убывает в среднем на 5 ккал, в случае же анионов $\text{Cl}^- - \text{I}^-$ — всего на 2 ккал при переходе от воды к $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Хотя указанная поправка и была бы, вероятно, невелика, такой результат мог бы представить определенный интерес в связи с тем, что между химическими и доступными экспериментальному определению реальными энергиями гидратации A_r существует соотношение

$$A_{ch} = A_r + n F \chi_{H_2O}, \quad (1)$$

которое позволяет определить χ_{H_2O} — разность потенциалов на границе между водой и газом (n — число положительных зарядов иона; свободные энергии гидратации даны со знаком $+$). Расчет по (1) при использовании более надежных из числа приведенных ранее в литературе значений A_{ch} дает для χ_{H_2O} отрицательные величины, лежащие между $-0,3$ и $-0,48$ е, в то время как ряд других соображений заставляет считать более вероятным для χ_{H_2O} небольшое положительное значение ($\sim 0,1$ е) [14, 15]. Указанное расхождение снижается при использовании значений A_{ch} , приведенных в [1] в сочетании с наиболее достоверными опытными значениями A_r Рэндлса [16] *. Среднее из данных, относящихся к ионам Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и I^- (Li^+ несколько выпадает), дает для разности $A_{ch} - A_r$ величину $-2,6 \pm 0,8$ ккал, откуда $\chi_{H_2O} = -0,11$ **. Некоторое повышение рассчитанных величин A_{ch} для катионов еще более снизило бы расхождение между этой величиной и указанной выше. Таким образом, дальнейшее уточнение расчетов величин A_{ch} представляется весьма желательным.

В заключение выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР Б. В. Дерягину и проф. А. Б. Таубману за ценное обсуждение некоторых вопросов, затронутых в настоящей статье.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
13.V.1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, **34**, 2414, 1960.
2. E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5804, 1960.
3. A. Frumkin, S. Reichstein, R. Kulvarskaja, Kolloid.-Z., **40**, 9, 1926; А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., **109**, 34, 1924.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 321.
5. W. Harkins, Y. Cheng, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 35, 1921.
6. K. Stokes and R. Robinson, Electrolyte Solutions, London, 1959.
7. Н. Бах и А. Гильман, Ж. физ. химии, **12**, 161, 1938.
8. H. Strehlow, Z. Elektrochem., **59**, 744, 1955.
9. A. V. Butler, Trans. Farad. Soc., **33**, 229, 1937.
10. И. А. Каковский, Тр. Ин-та горного дела АН СССР, **3**, 255, 1956.
11. D. C. Graham, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3006, 1957; Тр. 4-го совещания по электрохимии 1956 г., Изд-во АН СССР, 1959.
12. K. Schäfer, Z. Elektrochem., **59**, 233, 1955; K. Schäfer, A. Perez, Masiá, H. Jüntgen, там же, стр. 425.
13. H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys., **13**, 507, 1945.
14. А. Фрумкин, З. Иофа, М. Герович, Ж. физ. химии, **30**, 1455, 1956.
15. A. Frumkin, Electrochim. Acta, **2**, 351, 1960.
16. J. E. B. Randles, Trans. Farad. Soc., **52**, 1573, 1956.
17. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., **43**, 570, 1937.

* Данные Рэндлса несомненно более точны, чем более ранние данные [17]; остается, однако, не совсем ясным, не присутствовал ли в опытах Рэндлса на поверхности ртути адсорбированный слой влаги, в то время как в расчете, при помощи которого из опытных значений вольта-потенциалов находят A_r , используется величина работы выхода электрона из ртути, относящаяся к чистой поверхности.

** Как мне было любезно сообщено Н. А. Измайловым, аналогичный расчет, проведенный им несколько иным путем, привел к значению $\chi_{H_2O} = -0,17$.