

ЭНЕРГИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

I. ВЫЧИСЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ТЕПЛОТ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ
НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Е. А. Каневский

Гапон [1] показал, что сумма теплот гидратации иона щелочного металла Q_m и иона галоида Q_r находится в линейной зависимости от $\frac{1}{r_m}$, где r_m — радиус иона металла:

$$Q_m + Q_r = \frac{a}{r_m} + b, \quad (1.1)$$

и установил аналогичную эмпирическую зависимость для радиуса иона галоида r_r :

$$Q_m + Q_r = \frac{\alpha}{r_r} + \beta. \quad (1.2)$$

Из уравнения (1.1) следует, что разность теплот гидратации двух катионов

$$Q_{m1} - Q_{m2} = \frac{a}{r_{m1}} - \frac{a}{r_{m2}}, \quad (2.1)$$

откуда

$$Q_m = \frac{a}{r_m} + \text{const} = \frac{a}{r_m} + x_m. \quad (3.1)$$

Аналогично для галоидных ионов:

$$Q_r = \frac{\alpha}{r_r} + x_r. \quad (3.2)$$

Гапон показал также [1], что

$$Q_m + Q_r = \frac{a}{r_m} + \frac{\alpha}{r_r}. \quad (4.1)$$

Из сопоставления (4.1), (3.1) и (3.2) Гапон получает

$$x_m + x_r = 0 \quad (5.1)$$

или

$$x_m = -x_r. \quad (5.2)$$

Физический смысл констант x_m и x_r Гапоном выяснен не был. Для выяснения природы этих величин снова рассмотрим уравнения (1.1), (1.2) и (4.1). Очевидно, что эти уравнения остаются справедливыми, не зависимо от того, подразумеваем ли мы под $Q_m + Q_r$ сумму реальных теплот гидратации катиона и аниона или сумму химических теплот гидратации катиона и аниона, так как эти суммы равны друг другу. Рассмотрим с этой точки зрения уравнения (5.1) и (5.2). Если мы

будем подразумевать под Q_m и Q_r реальные энергии гидратации, то эти уравнения приобретут ясный физический смысл: уравнение (5.1) будет выражать компенсацию электрических работ x_m и x_r , совершаемых при одновременном переходе одного моля катионов и одного моля анионов через разность потенциалов на границе раздела фаз раствор — вакуум, уравнение (5.2) будет указывать на то, что совершаемая работа в одном случае является положительной, в другом — отрицательной.

Если же мы будем рассматривать Q_m и Q_r как химические энергии гидратации ионов, то уравнения (5.1) и (5.2) не будут иметь ясного физического смысла. Больше того, из уравнений (3.1) и (3.2) в этом случае следует, что x_m и x_r это — те предельные величины, к которым стремятся химические энергии гидратации катиона и аниона при неограниченном увеличении их радиусов, а так как химическая энергия гидратации при неограниченном увеличении радиуса стремится к нулю, то вместо (5.2) следует написать

$$x_m = -x_r = 0. \quad (5.3)$$

Итак, если мы будем рассматривать Q_m и Q_r как химические энергии (теплоты) гидратации ионов, то

$$Q_m = Q_{cm} = \frac{a}{r_m} \quad (3.3)$$

и

$$Q_r = Q_{cr} = \frac{\alpha}{r_r}, \quad (3.4)$$

где Q_{cm} и Q_{cr} — химические теплоты гидратации катиона и аниона*. Если же мы будем рассматривать Q_m и Q_r как реальные энергии гидратации, то из очевидных уравнений

$$Q_m = Q_{pm} = Q_{cm} + x_m \quad (3.5)$$

и

$$Q_r = Q_{pr} = Q_{cr} + x_r \quad (3.6)$$

и уравнений (3.1) и (3.2) следует:

$$Q_{cm} = \frac{a}{r_m} \quad (3.3)$$

и

$$Q_{cr} = \frac{\alpha}{r_r}. \quad (3.4)$$

Таким образом, и в том и другом случае мы приходим к одному и тому же выводу, выражаемому уравнениями (3.3) и (3.4).

Это означает, что задача определения абсолютных химических

* Индекс „с“ введен нами для обозначения так называемых химических теплот гидратации, так как мы считаем терминологию Клейна и Ланге [2] неудачной. Само собою разумеется, что взаимодействие иона с молекулами растворителя является не только «химическим». Индекс „с“ должен показывать, что речь идет о теплоте гидратации, обусловленной исключительно взаимодействием, связью иона с молекулами растворителя, не зависимо от характера этого взаимодействия.



Рис. 1. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7 - KCl$ в тройной системе $K_2Cr_2O_7 - KCl - H_2O$ в присутствии 0,005% аэрозоля IV. На рисунке видна стадия обегания хромиком первичных кристаллов хлористого калия



Рис. 2. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7 - KCl$ в тройной системе $K_2Cr_2O_7 - H_2O - KCl$ в присутствии 0,06% Na-таурохолат. Виден процесс обволакивания кристаллов хлористого калия хромиком



Рис. 3. Кристаллизация эвтектики $K_2Cr_2O_7 - KCl$ в тройной системе $KCl - K_2Cr_2O_7 - H_2O$ в присутствии 0,5% NaCl. Виден процесс прорастания в жидкости дендритов хромника и обволакивание им кристаллов хлористого калия. В кристаллах хлористого калия появились новые грани по сравнению с кристаллами, возникающими в той же эвтектике при отсутствии поверхностно-активных веществ. На рисунке видны мелкие пузырьки воздуха

теплот гидратации ионов сводится к определению величин a и α , так как величины ионных радиусов известны.

Величины a и α легко определить графическим методом [1]. Однако графический метод является несколько субъективным ввиду сравнительно большого разброса точек. Поэтому мы определили a и α другим путем. Очевидно, наиболее точный результат может быть получен при использовании всей совокупности данных для суммы теплот гидратации ионов щелочных металлов и галогенов. Обозначим сумму теплот гидратации ионов: $\text{Li}^+ + \text{F}^-$; $\text{Na}^+ + \text{F}^-$; $\text{K}^+ + \text{F}^-$; $\text{Rb}^+ + \text{F}^-$; $\text{Cs}^+ + \text{F}^-$; $\text{Li}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; ...; $\text{Cs}^+ + \text{J}^-$ через Σ .

Из (4.1) следует, что

$$\Sigma = 4a \left(\frac{1}{r_{\text{Li}^+}} + \frac{1}{r_{\text{Na}^+}} + \frac{1}{r_{\text{K}^+}} + \frac{1}{r_{\text{Rb}^+}} + \frac{1}{r_{\text{Cs}^+}} \right) + 5\alpha \left(\frac{1}{r_{\text{F}^-}} + \frac{1}{r_{\text{Cl}^-}} + \frac{1}{r_{\text{Br}^-}} + \frac{1}{r_{\text{J}^-}} \right). \quad (6.1)$$

Если мы подставим величины ионных радиусов по Гольдшмидту, а суммы теплот гидратации по Мейеру и Гельмгольцу [3], то

$$\Sigma = 4a \cdot 4,331 + 5 \alpha \cdot 2,250 \quad (6.2)$$

и

$$a = 196,5 - 0,649 \alpha. \quad (6.3)$$

Подставим a согласно (6.3) в (4.1) и произведем преобразования, тогда

$$\alpha = \frac{(Q_M + Q_F) - 196,5 \cdot \frac{1}{r_M}}{\frac{1}{r_F} - 0,649 \frac{1}{r_M}}. \quad (7.1)$$

Путем подстановки соответствующих величин в (7.1) получаем значения для α , приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Ионы	α	Ионы	α	Ионы	α	Ионы	α
$\text{Li}^+; \text{F}^-$	179	$\text{Li}^+; \text{Cl}^-$	165	$\text{Li}^+; \text{Br}^-$	171	$\text{Li}^+; \text{J}^-$	172
$\text{Na}^+; \text{F}^-$	117	$\text{Na}^+; \text{Cl}^-$	192	$\text{Na}^+; \text{Br}^-$	188	$\text{Na}^+; \text{J}^-$	183
$\text{K}^+; \text{F}^-$	166	$\text{K}^+; \text{Cl}^-$	164	$\text{K}^+; \text{Br}^-$	173	$\text{K}^+; \text{J}^-$	145
$\text{Rb}^+; \text{F}^-$	167	$\text{Rb}^+; \text{Cl}^-$	184	$\text{Rb}^+; \text{Br}^-$	165	$\text{Rb}^+; \text{J}^-$	200
$\text{Cs}^+; \text{F}^-$	168	$\text{Cs}^+; \text{Cl}^-$	160	$\text{Cs}^+; \text{Br}^-$	150	$\text{Cs}^+; \text{J}^-$	145
$\alpha_{\text{ср}}$	159	$\alpha_{\text{ср}}$	173	$\alpha_{\text{ср}}$	169	$\alpha_{\text{ср}}$	169

Из данных табл. 1 вычисляем: $\alpha = 167,5$ или при учете вероятной ошибки вычисления α , как среднего арифметического: $\alpha = 167,5 \pm 2,8$. Если мы подставим это значение α в (6.3) и вычислим величину a , то получим: $a = 87,5 \pm 1,8^*$.

Теперь мы имеем возможность вычислить абсолютные химические теплоты гидратации ионов по уравнениям

* Гапон [4] нашел графическим методом $a = 89$; $\alpha = 164$.

Таблица 3

	Li*			Na*			K*			Rb*			Cs*		
	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ	эксп.	выч.	Δ
F'	237,6	238,2	+0,6	210,9	215,2	+4,3	191,6	191,8	+0,2	184,9	184,7	-0,2	173,4	179,0	-0,4
Cl'	205,8	204,8	-1,0	179,4	181,8	+2,4	158,5	158,4	-0,1	153,5	151,3	-2,2	144,7	145,6	+0,9
Br'	196,9	197,6	+0,7	171,9	174,6	+3,7	151,5	151,2	-0,3	144,2	144,1	-0,1	136,7	138,4	+1,7
J'	186,1	188,4	+2,3	162,5	165,4	+2,9	142,9	142,0	-0,9	135,8	134,9	-0,9	128,1	129,2	+1,1

Таблица 4

	Li*			Na*			K*			Rb*			Cs*		
	эксп.	выч. Бер-налем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бер-налем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бер-налем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бер-налем и Фаулером	Δ	эксп.	выч. Бер-налем и Фаулером	Δ
F'	237,6	225,0	-12,6	210,9	210,0	-0,9	191,6	186,0	-5,6	184,9	181,0	-3,9	179,4	173,0	-6,4
Cl'	205,8	198,0	-7,8	179,4	183,0	+3,6	158,5	159,0	+0,5	153,5	154,0	+0,5	144,7	146,0	+1,3
Br'	196,9	194,0	-2,9	171,9	179,0	+7,1	151,5	155,0	+3,5	144,2	150,0	+5,8	136,7	142,0	+5,3
J'	186,1	180,0	-6,1	162,5	165,0	+2,5	142,9	141,0	-1,9	135,8	136,0	-0,2	128,1	128,0	-0,1

$$Q_{\text{см}} = \frac{87,5}{r_{\text{м}}}, \quad (3.3')$$

$$Q_{\text{сг}} = \frac{167,5}{r_{\text{г}}}. \quad (3.4')$$

Результаты вычисления сведены в табл. 2.

Вычислим сумму теплот гидратации ионов по данным табл. 2 и сопоставим эту сумму с данными, полученными Мейером и Гельмгольцем [3] (табл. 3).

Таблица 2

Ион	r в Å	$\frac{1}{r}$	$Q_{\text{см}}$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$Q_{\text{сг}}$ $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Li ⁺	0,78	1,282	112,2	—
Na ⁺	0,98	1,020	89,2	—
K ⁺	1,33	0,752	65,8	—
Rb ⁺	1,49	0,671	58,7	—
Cs ⁺	1,65	0,606	53,0	—
F ⁻	1,33	0,752	—	126,0
Cl ⁻	1,81	0,553	—	92,6
Br ⁻	1,96	0,510	—	85,4
I ⁻	2,20	0,455	—	76,2

Табл. 3 показывает, что расхождения не превышают вероятных погрешностей экспериментальных данных для сумм теплот гидратации ионов.

Следует отметить, что полученные нами результаты показывают неправильность вычисления абсолютных теплот гидратации ионов, произведенного Берналем и Фаулером [4*]. Берналь и Фаулер принимают, что $Q_{\text{сгК}} = 92,0$, а $Q_{\text{сгF}} = 94,0$, т. е. для химической теплоты гидратации K⁺ принимают величину, превышающую найденную нами из экспериментальных данных на 26,2 ккал, а для F⁻ принимают величину, которая на 32,0 ккал меньше вычисленной нами из экспериментальных данных.

Если мы рассмотрим эти величины $Q_{\text{сгК}}$ и $Q_{\text{сгF}}$ с точки зрения уравнений (3.1) и (3.2), то будем вынуждены, как это и делает Гапон, прийти к выводу $x_{\text{м}} = +26,2$; $x_{\text{г}} = -32,0$. Этот вывод не вызывал бы особых возражений, если бы теория Бернала и Фаулера приводила к определению реальной теплоты гидратации ионов. Однако известно, что эта теория, как и другие современные теории гидратации ионов, посвящена вычислению химической энергии (теплоты) гидратации, а в этом случае нельзя согласиться с таким выводом. Иначе говоря, эмпирические уравнения (3.1) и (3.2), найденные Гапоном, нельзя согласовать с теорией Бернала и Фаулера.

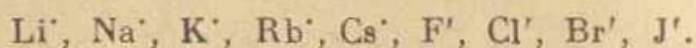
С другой стороны, из сопоставления данных табл. 3 и 4 ясно, что эмпирические уравнения (3.3) и (3.4) значительно лучше передают зависимость $Q_{\text{с}} = f(r)$, чем теоретическое уравнение Бернала и Фаулера.

* Берналь и Фаулер фактически отождествляют теплоту гидратации иона и свободную энергию гидратации иона.

Выводы

1. Показано, что на основе эмпирического уравнения для зависимости между теплотой гидратации одновалентного иона и радиусом этого иона, можно вычислить абсолютные химические теплоты гидратации.

2. Вычислены абсолютные химические теплоты гидратации



Институт редких и малых
металлов
Москва

Поступила
15. VIII. 1948

ЛИТЕРАТУРА.

1. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., **22**, 233, 1948.
 2. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., **43**, 570, 1937.
 3. J. E. Mayer u. Z. Helmholtz, Z. phys., **75**, 19, 1932.
 4. J. D. Bernal a. P. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., **1**, 515, 1933.
-