

Физическая химия

УДК 544.31.031 + 544.322

ЭНТАЛЬПИЯ ГИДРАТАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба, Н.В. Германюк

В работе показана возможность применения модифицированной модели для расчета стандартной энтальпии образования анионов халькогенов в газовой фазе и в водном растворе, стандартной энтальпии гидратации халькогенид-ионов. Сделаны предсказательные расчеты термодинамических характеристик для аниона полония. Полученные величины энтальпий образования газообразных анионов позволили рассчитать для атомов халькогенов первые и вторые значения сродства к электрону.

Ключевые слова: анион, халькогены, энтальпия образования, энтальпия гидратации, радиус «водного» аниона, сродство к электрону.

Введение

Халькогенидам в природе принадлежит важная роль: это кислородсодержащие горные породы, составляющие большинство, это кислород- и серосодержащие руды – основные источники металлов и халькогенидов.

Разнообразным технологиям переработки руд требуются данные по различным свойствам веществ в разных фазовых состояниях: газы, расплавы, растворы и другие.

В работе [1] на примере галид-ионов (для которых приведены надежные справочные сведения) показано, что модифицированное уравнение расчета энтальпии кристаллической решетки позволяет вычислить энтальпию образования газообразного и гидратированного аниона. Сущность модификации заключается в замене в расчетном уравнении межструктурного расстояния в кристалле на радиус иона.

В расчетах используются следующие единицы измерения: для энтальпии – кДж·моль⁻¹, для расстояний – ангстремы (10⁻⁸ см).

Стандартная энтальпия образования газообразных анионов халькогенов

Уравнение для расчета энтальпии образования газообразных ионов имеет одинаковую форму для катионов и для анионов.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot A_M \cdot \text{кч} \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} \quad (1)$$

Здесь кч = 6 и $A_M = 1,747565$ (NaCl).

Для полных электронных аналогов двухзарядных катионов и анионов, имеющих электронное строение $(n-1)s^2 p^6 ns^2 p^6$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ &= 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 + 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 83,581728 \cdot 4 \cdot f_1 + 1081,99295 \cdot 2 \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1}; \\ \Delta_f H^\circ &= -334,3269 \cdot f_1 + 2163,9859 \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} \quad (2) \end{aligned}$$

В работе [2] из расчетов по уравнениям модели энтальпий кристаллических решеток халькогенидов металлов подгруппы цинка вычислены $\Delta_f H^\circ$ (Xг²⁻, г) для S²⁻, Se²⁻, Te²⁻, Po²⁻.

В случае полных электронных аналогов (Se²⁻ – Po²⁻)

$$f_1 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = 2 \left(1 + \frac{3}{2} \right)^{-1} 3\sqrt{3} = 4,156922;$$

$$f_2 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = 2 \left(1 + \frac{3}{2}\right) \cdot \frac{3}{8} \left(1 + \frac{1}{9}\right)^{-1} = 1,68750.$$

После подстановки значений f_1 и f_2 в уравнение (2) получим

$$\Delta_f H^\circ (\text{Xr}^{2-}, \text{r}) = -1389,771_1 + 3651,7262 (r^\circ)^{-1}. \quad (3)$$

Исходные (справочные) данные и результаты расчетов по уравнению (3) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энтальпия образования газообразных анионов халькогенов

№ п/п	Xr ²⁻	r°(Xr ²⁻), [2]	Δ _f H°(Xr ²⁻ , r), [2]	ΔH _{вз} , ур. (3)	Δ _f H°(Xr ²⁻ , r), ур. (3)
	1	2	3	4	5
1	S ²⁻	1,78064	619,315±0,167	2050,187	660,416
2	Se ²⁻	1,89371	537,935±0,430	1927,774	538,003
3	Te ²⁻	2,06104	381,555±0,667	1771,263	381,492
4	Po ²⁻	2,13724	318,174±0,753	1708,111	318,340

Из сравнения величин в колонках 3 и 5 следует хорошее согласие для ионов полных электронных аналогов – Se²⁻, Te²⁻ и Po²⁻. Для иона связующего элемента (S²⁻) согласия нет (расхождение составляет 41,1). Для иона начального элемента (O²⁻) расхождение между рассчитанной и экспериментальной величинами составило 188,3 (Δ_fH°(O²⁻, r) = 1069,218 [2]).

Стандартная энтальпия образования анионов халькогенов в водном растворе

В работе [2] показано, что в таблицах ионных радиусов [3, 4] приводятся «водные» радиусы анионов. В основе расчетов ионных радиусов создатели таблиц использовали радиус иона кислорода O²⁻ в интервале от 1,32 до 1,46 Å (10⁻⁸ см). В 1923 г. индийский ученый Вазашерна из рефрактометрических измерений растворов солей вычислил радиус иона кислорода, составивший 1,32·10⁻⁸ см. Поэтому нельзя считать радиусы, приведенные в [3, 4], «кристаллическими».

Водные радиусы r_в можно вычислить по уравнению модели эффективных ионных радиусов, используя свойства воды.

$$r_{\text{в}} = r_{\text{А}} = \frac{r_{\text{К}} \cdot r_{\text{D}} \cdot r_{\text{А}}^\circ}{r_{\text{К}} \cdot r_{\text{D}} - (r_{\text{А}}^\circ)^2} = \frac{1,383 \cdot 83,933735 \cdot r_{\text{А}}^\circ}{1,383 \cdot 83,933735 - (r_{\text{А}}^\circ)^2} = \frac{118,846356 \cdot r_{\text{А}}^\circ}{118,846356 - (r_{\text{А}}^\circ)^2}. \quad (4)$$

Здесь r_К = 1,383 – радиус молекулы воды, которая положительным концом диполя ориентирована к аниону (радиус r_А^о), то есть выступает в роли катиона; r_Д – дебаевский радиус экранирования r_Д = r_Д^о(NaCl) · f_z = 31,45393 · (1 + √z² - 1) = 85,933735.

«Водные» радиусы ионов халькогенов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Энтальпия образования анионов халькогенов в водном растворе

№ п/п	Xr ²⁻	r _в , ур. (4)	Δ _f H°(Xr ²⁻ , p-p), [5]	-ΔH _{вз} , ур. (5)	Δ _f H°(Xr ²⁻ , p-p), ур. (5)
	1	2	3	4	5
1	S ²⁻	1,82945	36,40±1,26	522,223	93,428
2	Se ²⁻	1,95263	126,575±2,092	489,280	126,372
3	Te ²⁻	2,13744	168,91±2,092	446,975	168,677
4	Po ²⁻	2,22267	отс.	429,835	185,817

Таблица 3

Энтальпия гидратации анионов халькогенов

№ п/п	Xr^{2-} , r_B , ур. (4)	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$, (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p)$, (табл. 2)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$, ур. (6)	$-\Delta H_{B3}$, ур. (7)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$, ур. (7)
	1	2	3	4	5	6
1	S^{2-} 1,82945	619,315±0,167	93,428±1,26	525,887±1,427	2441,657	565,888
2	Se^{2-} 1,95263	537,935±0,430	126,372±0,430	411,631±2,522	2290,959	411,272
3	Te^{2-} 2,13744	381,555±0,667	168,677±0,667	212,815±2,751	2092,397	213,230
4	Po^{2-} 2,22267	318,174±0,753	185,817±0,753	132,523	2015,865	132,995

В модели гидратации катионов [2] показано, что в любых растворах, для которых принимается $\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) = 0$, необходимо знать его действительное значение. Там же вычислено $\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) = 406,025 \pm 0,008$.

Уравнение для расчета энтальпии образования анионов в водном растворе в нашем случае

$$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) = 406,025 \cdot z + \Delta H_0 + \Delta H_{B3},$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) &= 406,025 \cdot 2 - 83,581728 \cdot 4 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 812,050 - 196,398 - 955,3820 \cdot r_B^{-1}, \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p) = 615,652 - 955,3825 \cdot r_B^{-1}. \quad (5)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} - 1 \right) \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} = 0,587443;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{-1} = 0,441492.$$

Исходные данные и результаты вычислений помещены в табл. 2.

Из данных строк 2 и 3 (Se^{2-} и Te^{2-}) следует их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели и позволяет произвести предсказательный расчет для $\Delta_f H^\circ(Po^{2-}, p-p)$. У аниона связующего элемента (S^{2-}) согласия не наблюдается, как и в случае с расчетами $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$. Здесь расхождение расчетных и справочных данных составило 57,0.

Стандартная энтальпия гидратации анионов халькогенов

Согласно определению, энтальпия гидратации аниона

$$\Delta_r H(A^{z-}) = \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) - \Delta_f H^\circ(A^{z-}, r). \quad (6)$$

Ранее были вычислены хорошо согласующиеся значения $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$ и $\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p)$ для анионов Se^{2-} и Te^{2-} . Это позволяет использовать расчеты по уравнению (6) с применением полученных термических характеристик в качестве контрольных.

Модифицированное уравнение для расчета энтальпии гидратации анионов халькогенов аналогично уравнению расчета энтальпии образования простых анионов халькогенов в водном растворе.

$$\Delta_r H(X\Gamma^{2-}) = 2\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) + \Delta H_0 + \Delta H_{вз};$$

$$\Delta_r H(X\Gamma^{2-}) = 2 \cdot 406,025 + 83,587128 \cdot 2^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot f_2 \cdot r_B^{-1} =$$

$$= 812,050 + 1067,117 - 4472,3772 \cdot r_B^{-1};$$

$$\Delta_r H(X\Gamma^{2-}) = 1879,167 - 4472,3772 \cdot r_B^{-1}. \quad (7)$$

$$f_1 = f_{ОЦК} \cdot f_{ГЦК} = 3 \left(1 + \frac{1}{9}\right) \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)\right]^{-1} = 3,191836;$$

$$f_2 = f_{ОЦК} \cdot f_{ГЦК} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\right)\right]^{-1} = 2,066757.$$

Исходные данные и результаты вычислений по уравнениям (6) и (7) приведены в табл. 3.

Из сравнения величин в колонках 4 и 6 следует хорошее согласие у элементов полных электронных аналогов. У сульфид-иона, являющегося ионом связующего элемента, расхождение между справочной и расчетной величинами составляет 39,6.

Согласие результатов расчетов энтальпии гидратации для иона полония (Po^{2-}) со справочным значением носит принципиальный характер, так как в вычислениях $\Delta_r H^\circ(Po^{2-})$ была использована прогнозная величина $\Delta_f H^\circ(Po^{2-}, p-p)$ (табл. 2).

Сродство халькогенов к электронам

Важнейшими характеристиками атомов являются потенциалы ионизации и сродство к электрону. Технология определения потенциалов ионизации хорошо отработана, чего нельзя сказать об определении сродства к электрону. Присоединение к атомам электрона с образованием устойчивого однозарядного аниона наблюдается у галогенов. Присоединение второго электрона с образованием двухзарядного аниона неизвестно, так как пока отсутствует метод измерения энтальпии присоединения второго электрона.

Численные величины $\Delta_f H^\circ(X\Gamma^{2-}, \Gamma)$, полученные из энтальпий кристаллических решеток [2] (табл. 1), позволяют впервые рассчитать $\sum A$ и A_2 по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(X\Gamma^{2-}, \Gamma) = \Delta_f H^\circ(X\Gamma^0, \Gamma) - F \sum A - 2 \cdot 6,1965, \quad (8)$$

где F – постоянная Фарадея, $96484,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $6,1965$ – энтальпия 1 моль электронного газа.

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению (8) приведены в табл. 4.

Сродство атомов халькогенов к электрону

Таблица 4

№ п/п	$X\Gamma^{2-}$	$\Delta_f H^\circ(X\Gamma^0, \Gamma)$,	$\Delta_f H^\circ(X\Gamma^{2-}, \Gamma)$,	$F \sum A - 12,393$,	$\sum A$, эВ,	A_1 , эВ	A_2 , эВ
		[6]	(табл. 1)	ур. (8)	ур. (8)	[6]	
	1	2	2	4	5	6	7
1	S^{2-}	276,980±1,046	619,315±0,167	342,335±1,826	3,61470± ±0,00169	2,0772± ±0,0005	1,4709± ±0,0194
2	Se^{2-}	227,610±2,092	537,935±0,430	310,325±2,932	3,36508± ±0,00337	2,0201± ±0,0003	1,1962± ±0,0307
3	Te^{2-}	168,615±1,255	381,555±0,667	212,940±1,935	3,06371± ±0,00226	(1,5213)	(0,6857)
4	Po^{2-}	144,346±2,092	318,174±0,753	173,828±2,845	2,89839± ±0,02818	1,32	0,4816± ±0,0217

В колонке 5 помещены впервые полученные суммы величин сродства электронов к атомам халькогенов. К сожалению, для теллура экспериментальные данные о величине первого сродства

электрона отсутствуют. Однако такие сведения имеются для селена и полония. Так как зависимость энтальпии образования газообразных халькогенид-ионов является линейной от обратного радиуса, то можно принять такой же вид зависимости и для первого сродства электрона.

$$A_1(\text{Te}) = a + \frac{\Delta A_1}{\Delta(r^\circ)^{-1}} (r_{\text{Te}}^\circ)^{-1} = -4,1240 + 11,36517 (r_{\text{Te}}^\circ)^{-1}.$$

$r_{\text{Te}}^\circ = 2,06104$; $A_1(\text{Te}) = 1,5213$. Эта величина существенно отличается от примерной оценки [6]. Величина второго сродства к электрону для теллура $A_2(\text{Te})$, определенная по разности $\sum A - A_1$, составит $(2,2070 - 1,5213) = 0,6857$.

Заключение

1. Подтверждена адекватность модифицированной модели энтальпии кристаллической решетки.
2. Хорошее согласие справочных и расчетных величин позволило произвести предсказательные вычисления энтальпии образования ионов полония в водном растворе.
3. Показано, что анионы связующего и тем более начального элементов обладают данными, не согласующимися с моделью.
4. Впервые рассчитана сумма сродства электронов к халькогенидам, что позволило вычислить вторые сродства и предсказать для теллура обе величины сродства.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Энтальпия гидратации простых анионов галогенов / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 29–33.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарева. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
5. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / под ред. проф. К.В. Астахова. – М.: Изд. иностр. лит., 1954. – 400 с.
6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: спр. изд. / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

Германюк Нина Васильевна – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2014 г.

HYDRATION ENTHALPY OF CHALCOGENIDES

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation.

O.N. Gruba, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

N.V. Germanyuk, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

Application's possibility of the modified model, which calculate as formation standard enthalpy of chalcogens' anions in a gas phase and water solution, as a standard enthalpy of chalcogenid- ions' hydration is shown in work. Predictive calculations of thermochemical characteristics for polonium anion are made. The received sizes of gaseous anions' formation enthalpies allowed to calculate for chalcogens' atoms the first and second values of affinity to an electron.

Keywords: anion, chalcogens, formation enthalpy, hydration enthalpy, radius of "water" anion, affinity to an electron.

References

1. Ryabukhin A.G. [Hydration Enthalpy of Halogens' Simple Anions]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2014, vol. 6, no. 3, pp. 29–33. (in Russ.)
2. Ryabukhin A.G. *Jeffektivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratacii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, South Ural St. Univ. Publ., 2000. 115 p.
3. Nikol'skij N.B. *Spravochnik himika* [Directory of the Chemist]. Leningrad, Chemistry Publ., 1971, vol. 1, p. 1071.
4. Ravdelij A.A., Ponomarev A.M. (eds.). *Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin* [Short reference book of physical and chemical sizes. Leningrad, Chemistry Publ., 1983. 232 p.
5. Latimer V.M., *Okislitel'nye sostojanija jelementov i ih potencialy v vodnyh rastvorah. Per. s angl.* [Oxidizing Conditions of Elements and Their Potentials in Water Solutions. Trans. from Eng. Astakhov K.V. (Ed.)]. Moscow, Publ. of Foreign Literature, 1954. 400 p.
6. Kondratiev V.N. (ed.) *Jenergija razryva himicheskikh svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektromu.* [Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.

Received 4 April 2014