

ЭНТАЛЬПИЯ ГИДРАТАЦИИ ПРОСТЫХ АНИОНОВ ГАЛОГЕНОВ

А.Г. Рябухин

В работе предложены модели расчета стандартной энтальпии образования простых анионов в газовой фазе и в водном растворе, стандартной энтальпии гидратации анионов. Возможности моделей проиллюстрированы на примере галид-ионов. Сделаны прогнозные вычисления термодимических характеристик для астатид-иона. Полученные величины энтальпий образования газообразных анионов позволили рассчитать для атомов галогенов корректные значения сродства к электрону.

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

Введение

В работе [1] предложено информативное деление элементов с учетом внешнего и предвнешнего электронного строения простых ионов в системе «период-группа»

Второй период – начальные элементы $\Theta_{\text{нач}}$ ($\text{Li}^+ \dots \text{F}^-$; $1s^2 \dots 1s^2 2s^2 p^6$) характеризуют группу в целом: щелочные, щелочноземельные, ..., халькогены, галогены.

Третий период – связующие $\Theta_{\text{св}}$ ($\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$; $2s^2 p^6 \dots 2s^2 p^6 3s^2 p^6$) объединяют свойства подгрупп А и В ($\text{S}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6 - \text{Cr}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6$).

Периоды 4–7 – полные электронные аналоги $\Theta_{\text{пан}}$ в подгруппах (1А: $\text{K}^+ \dots \text{Fr}^+$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 \dots 5s^2 p^6 6s^2 p^6$; 7А: $\text{Br}^- \dots \text{At}^-$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 p^6 \dots 4s^2 p^6 5s^2 p^6 6s^2 p^6$).

Такое деление позволяет предположить, что $\Theta_{\text{св}}$ (тем более $\Theta_{\text{нач}}$) не должны образовывать монотонных зависимостей, основанных на свойствах $\Theta_{\text{пан}}$. Это количественно показано в той же работе на примере вычисления энтальпии образования газообразных катионов щелочных металлов. Для этого было использовано уравнение, аналогичное уравнению для расчета энтальпии кристаллической решетки путем замены межструктурного расстояния на радиус иона.

Полученные результаты открывают путь для решения более сложной задачи: зависимости некоторых свойств простых анионов от их радиусов.

В расчетах энтальпия – в кДж·моль⁻¹, расстояние – в ангстремах (10^{-8} см).

Стандартная энтальпия образования газообразных галид-ионов

В работе [1] для расчетов использовано модифицированное уравнение расчета энтальпии кристаллической решетки. Для галид-ионов используем $r^\circ(\Gamma^-)$.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma) &= \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot A_M \cdot \text{кч} \cdot z \cdot f_2 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 83,581728 \cdot 1 \cdot 0,7320508 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 0,4714045 \cdot (r^\circ)^{-1} = \\ &= 61,186 - 510,0564 \cdot (r^\circ)^{-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $z = 1$; внешней структуре иона $s^2 p^6$ соответствует $\text{кч} = 6$ и $A_M = 1,747565$ (NaCl).

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1) \frac{1}{2} = 0,7320508.$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{3} \sqrt{2} = 0,4714045.$$

Исходные (справочные) данные и результаты вычислений приведены в табл. 1.

Энтальпия образования газообразных галид-ионов

	Γ^-	$r^\circ(\Gamma^-)$, [2]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma)$, [3, 4]	$-\Delta H_{вз}$, ур. (1)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma)$, ур. (1)
	1	2	3	4	5
1	Cl^-	1,69182	233,670±0,155	301,484	240,298
2	Br^-	1,81898	219,037±0,199	280,408	219,222
3	I^-	1,98995	195,035±0,176	256,316	195,130
4	At^-	2,05844	187,00±2,51	247,788	(186,602)

Сравнение величин (колонки 3 и 5) показывает хорошее согласие для ионов элементов полных электронных аналогов ($\text{Br}^- \dots \text{At}^-$). Связующий элемент (Cl^-) имеет слишком большое отклонение от экспериментальной величины ($\Delta = +6,628$).

Стандартная энтальпия образования галид-ионов в водном растворе

В 1923 г. индийский ученый Вазашерна из рефрактометрических измерений растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов вычислил радиусы ионов. В 1926 г. Гольдшмидт использовал эти «водные» радиусы F^- и O^{2-} как кристаллические и составил первую систему ионных радиусов. Его многочисленные последователи, создававшие подобные системы использовали в качестве достоверно известного радиус O^{2-} от 1,32 до 1,46. В результате в разных системах приводятся разные радиусы анионов.

Любые частицы, имеющие заряд, взаимодействуют с полярными молекулами воды. В электромагнитном поле аниона они ориентируются положительным концом диполя, т. е. выступают в роли катиона с радиусом 1,383 [2]. Водные радиусы анионов можно рассчитать по уравнению [2]

$$r_A = \frac{r_K \cdot r_D \cdot r_A^\circ}{r_K \cdot r_D - (r_A^\circ)^2} \tag{2}$$

Простые анионы имеют внешнее электронное строение s^2p^6 , формирующее вокруг себя октаэдрическое окружение, которому соответствует дебаевский радиус

$$r_D = r_D^\circ(\text{NaCl}) \cdot \left(1 + \sqrt{z^2 - 1}\right) \cdot f_D \tag{3}$$

Для галид-ионов $r_D = 31,45393$, $r_D^\circ(\text{NaCl}) = 18,159935$; $f_D = \sqrt{3}$.

Например, водный радиус Cl^-

$$r_{\text{Cl}^-, \text{p-p}} = \frac{1,383 \cdot 31,45393 \cdot 1,69182}{1,383 \cdot 31,45393 - (1,69182)^2} = \frac{43,500785 \cdot 1,69182}{43,500785 - 2,862255} = 1,81098.$$

Водные радиусы галид-ионов приведены в табл. 2 (колонка 3). Теперь можно вывести в аналитической форме уравнение для расчета энтальпии образования галид-ионов в водном растворе. В работе [2] получено $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, 298) = 406,025 \pm 0,008$.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{p-p}) &= 406,025 + \Delta H_0 + \Delta H_{вз} = \\ &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1 \cdot 1,325825 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 1,160941 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 406,025 + 110,815 - 1256,130 \cdot r_B^{-1} = 516,840 - 1256,130 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \tag{4}$$

$$f_1 = f_{\text{ГЦК}} \cdot f_{\text{ОЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \left(1 + \frac{1}{4}\right) = 1,325825;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 4 \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} - 1\right) \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3\sqrt{2}}{4} + 1\right)\right]^{-1} = 1,160941.$$

Результаты расчетов по уравнению (4) помещены в табл. 2.

Таблица 2

Энтальпия образования галид-ионов в водном растворе

	Γ^-	$r^\circ(\Gamma^-)$, [2]	r_B , ур. (2)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$, [5]	$-\Delta H_{B3}$, ур. (4)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$, ур. (4)
	1	2	3	4	5	6
1	Cl^-	1,69182	1,81098	167,080±0,088	693,619	176,779
2	Br^-	1,81898	1,96822	121,50±0,15	638,206	121,366
3	I^-	1,98995	2,18924	56,90±0,10	573,775	56,935
4	At^-	2,05844	2,28058	отс.	550,794	33,954

Сравнение величин в колонках 4 и 6 показывает, что данные для полных электронных аналогов хорошо согласуются, для иона связующего элемента – отсутствие согласия ($\Delta = +9,699$). Хорошее согласие данных для Br^- и I^- позволило сделать предсказательное вычисление $\Delta_f H^\circ(\text{At}^-, p-p) = -33,954$.

Стандартная энтальпия гидратации галид-ионов

По определению энтальпии гидратации простого аниона

$$\Delta_r H(A^{z-}) = \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) - \Delta_f H^\circ(A^{z-}, r). \quad (5)$$

Это уравнение является проверочным для любой модели гидратации на ее адекватность. К сожалению, в справочной литературе имеется мало данных по $\Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p)$ и полное отсутствие по $\Delta_f H^\circ(A^{z-}, r)$ при $z > 1$, так как нет способов измерения второго и более сродства к электрону. Этот факт не снижает значимость уравнения (5) и аналогичных ему уравнений, например, для сложных анионов.

Уравнение для расчета энтальпии гидратации простых анионов по форме является таким же же, как для расчета энтальпии образования простых анионов в водном растворе (уравнение (4)), отличаясь только структурными коэффициентами.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(\Gamma^-) &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot f_2 \cdot r_B^{-1} = \\ &= 406,025 + 83,581728 \cdot 1,125 - 103,19053 \cdot 1,747565 \cdot 6 \cdot 1 \cdot 0,7320508 \cdot r_B^{-1}; \\ \Delta_r H^\circ(\Gamma^-) &= 500,054 - 792,0738 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} = 1,125;$$

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1) \frac{1}{2} = 0,7320508.$$

Результаты вычислений и исходные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энтальпия гидратации галид-ионов

	Γ^- , $r^\circ(\Gamma^-)$, [2]	r_B , ур. (2)	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$, [5]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r)$, [3, 4]	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$, ур. (5)	$-\Delta H_{B3}$, ур. (6)	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$, ур. (6)
	1	2	3	4	5	6	7
1	Cl^- 1,69182	1,81098	167,080±0,088	233,670±0,155	66,590± ±0,243	437,373	62,681
2	Br^- 1,81898	1,96822	121,50±0,15	219,037±0,199	97,537± ±0,349	402,431	97,623
3	I^- 1,98995	2,18924	56,90±0,10	195,035±0,176	138,135± ±0,276	361,803	138,251
4	At^- 2,05844	2,28058	(33,954)	187,00±2,510	153,046± ±2,510	347,312	152,742

Из сравнения величин в колонках 5 и 7 следует, что для ионов элементов полных аналогов наблюдается хорошее согласие. Согласие для At^- подтверждает адекватность расчетов по уравнению (4). Для связующего элемента (Cl^-) согласие отсутствует ($\Delta = -3,909$). Еще большая несогласованность наблюдается для иона начального элемента (F^-), для которого $\Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{г}) = -255,148$ и $-\Delta_f H^\circ(\text{F}^-, \text{р-р}) = -335,35 \pm 0,65$, то есть по уравнению (5) $\Delta_r H^\circ(\text{F}^-) = -80,202 \pm 0,65$. По уравнению (6) ($r_{\text{в}}(\text{F}^-) = 1,34086$) $\Delta_r H^\circ(\text{F}^-) = -90,667$ ($\Delta = |10,465|$). К тому же энтальпия гидратации имеет отрицательное значение в отличие от ионов остальных галогенов.

Сродство к электрону

Важнейшими характеристиками для катионов являются потенциалы ионизации, для анионов – сродство к электрону. Для измерения сродства к электрону A используются методы поверхностной ионизации и фотоотрыва. Из расчетных методов наиболее важным является использование теоретического уравнения

$$\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{г}) = \Delta_f H^\circ(\Gamma^0, \text{г}) - FA - 6,1965. \quad (7)$$

Здесь F – постоянная Фарадея, $96485,56$ Кл·моль $^{-1}$; $6,1965$ – энтальпия 1 моль электронов.

Так как энтальпия образования практически для всех элементов известна из анализа температурной зависимости давления пара [4], то расчет сродства к электрону определяется только величиной энтальпии образования аниона.

Для вычисления энтальпии образования газообразных анионов галогенов было успешно использовано модифицированное уравнение кристаллической решетки (уравнение (1) и табл. 1). Исходные данные и результаты расчетов по уравнению (7) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сродство атомов галогенов к электрону

	Γ	$\Delta_f H^\circ(\Gamma, \text{г}),$ [4]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{г}),$ (табл. 1)	$-(FA + 6,1965),$ ур. (7)	$A, \text{эВ},$ ур. (7)	$A, \text{эВ}$ [4]
	1	2	3	4	5	6
1	Cl	121,290±0,008	233,670±0,155	354,960±0,163	3,61470±0,00169	3,614±0,0001
2	Br	111,838±0,126	219,037±0,199	330,875±0,325	3,36508±0,00337	3,37
3	I	106,763±0,042	195,035±0,176	301,798±0,218	3,06371±0,00226	3,0±0,12
4	At	98,847±0,209	187,00±2,510	285,847±2,719	2,89839±0,02818	(2,8±0,2)

Сравнение величин в колонках 5 и 6 показывает их хорошее согласие, тем более что для брома это сопоставление различных данных, а для астата – полуэмпирический расчет. Это позволяет вычислять достаточно точные величины сродства к электрону.

Заключение

Установлено, что стандартная энтальпия образования простого аниона в газовой фазе и водном растворе, а также стандартная энтальпия гидратации аниона могут быть найдены по уравнениям модели расчета стандартной энтальпии образования (разрушения) кристаллической решетки. Как и в базовой модели, термодимические характеристики (энтальпия образования иона, энтальпия гидратации) являются функциями структуры, а именно – радиуса иона и структурных коэффициентов. Результаты расчетов по уравнениям моделей представлены на примере галид-ионов. Для ионов полных электронных аналогов – элементов, расположенных в 4–7 периодах Периодической системы, наблюдается практически абсолютное совпадение рассчитанных величин с известными справочными данными, что позволило предсказать термодимические характеристики для астатид-иона.

Показано, что использование уравнения модифицированной модели для расчета энтальпии образования газообразных анионов позволяет вычислить корректные величины сродства к электрону и уточнить их для полных электронных аналогов галогенов.

Литература

1. Gruba, O.N. Enthalpy of formation of the ion in the gas phase / O.N. Gruba, A.G. Ryabukhin // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013). Moscow: D. Mendeleev UCTR, 2013. – P. 118–119.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.:АН СССР, ВИНТИ. – – 1978. – Т. I, кн. 2. – 326 с.
4. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Спр. изд. / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – 1981. – Т. III, кн. 2. – 423 с.

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

Поступила в редакцию 20 февраля 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 3, pp. 29–33**

HYDRATION ENTHALPY OF HALOGENS' SIMPLE ANIONS

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

The calculation models for the standard enthalpy of formation of simple anions in a gas phase and an aqueous solution, for the standard enthalpy of anion hydration have been suggested in the study. Possibilities of the models are illustrated by the example of halide ions. Expected calculations of thermochemical characteristics for an astatide-ion have been made. The obtained values for the enthalpies of gaseous anion formation have allowed to calculate the correct values of electron affinity for atomic halogens.

Keywords: anion, halides, enthalpy of ion formation, hydration enthalpy, radius of the hydrated anion, electron affinity.

References

1. Gruba O.N., Ryabukhin A.G. Enthalpy of formation of the ion in the gas phase. Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013). 2013. Moscow, D. Mendeleev UCTR, pp. 118–119.
2. Rjabuhin A.G. *Jeffektivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii 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. Glushko V.P. (Ed.) *Termodinamicheskie svoystva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izdanie v 4 t.* [Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference Book in 4 volumes]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., VINITI. Vol. I, Prince 2, 1978. 326 p.
4. Kondratiev V.N. (Ed.) *Jenergija razryva himich eskih svyazej. Potencially ionizacii i srodstvo k jelektronu. Spr. izd.* [Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities. RB]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.
5. Glushko V.P. (Ed.) *Termodinamicheskie svoystva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izdanie v 4 t.* [Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference Book in 4 volumes]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., VINITI. Vol. III, Prince 2, 1981. 423 p.

Received 20 February 2014