

ЭНТАЛЬПИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНА

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

Доказана возможность применения модели энтальпии кристаллической решетки для адекватного расчета энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{z+}, \text{г})$ и потенциала ионизации с использованием радиуса катиона. Предложено деление групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева в соответствии с электронным строением простых катионов и анионов.

Ключевые слова: катион, энтальпия образования, газ, потенциал ионизации, радиус катиона.

Любое взаимодействие на атомно-молекулярном уровне включает в себя электромагнитное взаимодействие. Это связано с дуализмом электрона, обладающего вещественными и волновыми свойствами. В результате начало движения заряда (по тем или иным причинам, в тех или иных направлениях, линейным или другим траекториям) сопровождается индуцированием электромагнитного поля.

Рассмотрим два различных подхода к расчету электромагнитного взаимодействия.

В расчетах термические характеристики выражены в кДж·моль⁻¹, линейные – в ангстремах (10⁻⁸ см).

Вариант 1

В 1911 году Эрнест Резерфорд создал планетарную модель атома на примере атома водорода (положительно заряженное ядро и вращающийся вокруг него отрицательно заряженный электрон). Индивидуальный атом водорода находится в вакууме. Притяжение ядро – электрон осуществляется кулоновским электромагнитным взаимодействием. Энергия электромагнитного притяжения (потенциальная энергия) обратно пропорциональна расстоянию между частицами. В этом случае электромагнитное поле простирается в бесконечность.

Его ученик Нильс Бор в 1913 году на базе планетарной модели создал основы квантовой химии. Он ввел понятие стационарных орбит, переходы с которых сопровождаются появлением электромагнитных квантов энергии (спектры водорода) и предложил способ расчета потенциала ионизации. Однако, экспериментально потенциал ионизации измеряется не по одному свободному атому, а по весовому количеству вещества.

Противоречие очевидно: конечная величина потенциала ионизации может искажаться противодействием других электромагнитных полей.

Последователи Бора улучшали и расширяли возможности модели, но суть – электромагнитное взаимодействие – осталась изначальной.

Вариант 2

В 1840 году Г.И. Гесс открыл законы термохимии, которые продолжают играть большую роль не только в химии, но и в других естественных науках.

В 1975 году ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной химии) определили понятие стандартного состояния (ст. сост.). Стандартное состояние (давление, температура, состав) выбирается из удобства расчетов и меняется от одной задачи к другой.

В нашем случае для всех газообразных веществ стандартные условия: чистое вещество (молярная доля $x^\circ = 1$) в состоянии идеального газа с давлением 1 атм при любой фиксированной температуре (обычно используется $T = 298,15 \text{ К}$).

В химической термодинамике для простых веществ в той форме, в которой они существуют при стандартных условиях, энтальпия образования принята равной нулю. В этом заключено одно из противоречий термодинамики, так как для любых веществ при $T = 0 \text{ К}$ $\Delta_f H = 0$.

Образование катиона K^{z+} можно представить в виде последовательных реакций



$\Delta_f H^\circ(K^0, \Gamma)$ определяется из температурной зависимости давления пара (газа) K^0 .



По определению

$$\Delta_f H^\circ(K^{z+}, \Gamma) = \Delta_f H^\circ(K^0, \Gamma) + F \sum I + z \cdot \Delta H^\circ(\bar{e}, \Gamma) \quad (3)$$

Здесь $F = 96,48456 \cdot 10^3$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея; I – потенциал ионизации, эВ; $\Delta H^\circ(\bar{e}, \Gamma) = 6,1965$ – молярная энтальпия электронного газа; z – количество потенциалов ионизации [1].

Потенциал ионизации (энергия ионизации FI) количественно характеризует взаимосвязь ядро – электрон, то есть потенциальную энергию электромагнитного взаимодействия.

Таким образом, энтальпия образования катиона щелочного металла равна энтальпии электромагнитного взаимодействия ядро – электрон.

Электромагнитному полю катиона противодействуют поля других катионов, компенсируя его, то есть, ограничивая размеры. Противодействующие катионы должны располагаться сферически симметрично. Наиболее простой конструкцией в этом случае является кубическая (октаэдр, тетраэдр).

В соответствии с принципом минимальной энергии между частицами должно быть минимальное расстояние (межцентровое расстояние) r_p .

В работе [2] доказано, что радиусы катионов постоянны, они меняются при изменении степени окисления. Межцентровое расстояние в этом случае

$$r_p = 2r(K^{z+}) \quad (4)$$

Периодическую систему (таблицу) обычно принято делить на периоды (строки) и группы, состоящие из подгрупп (графы). Подобное, но более информативное деление с учетом внешнего и предвнешнего электронного строения ионов можно представить так.

1. Начальные $\mathcal{E}_{нач}$ (период 2, $Li^+ \dots F^-$; $1s^2 \dots 1s^2 2s^2 p^6$).
2. Связующие $\mathcal{E}_{св}$ (период 3, $Na^+ \dots Cl^-$; $2s^2 p^6 \dots 2s^2 p^6 3s^2 p^6$).
3. Полные аналоги $\mathcal{E}_{полн}$ (периоды 4–7) входят в состав подгрупп А и В
 Подгруппа А: $1A - K^+ \dots Fr^+$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 \dots 5s^2 p^6 6s^2 p^6$
 $7A - Br^- \dots At^-$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 p^6 \dots 4s^2 p^6 5s^2 p^6 6s^2 p^6$
 Подгруппа В: $3B - Sc^{3+} \dots Ac^{3+}$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 \dots 5s^2 p^6 6s^2 p^6$
 $7B - Mn^{5+} \dots Re^{5+}$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 \dots 4s^2 p^6 5s^2 p^6 d^5$.

Математическая модель энтальпии кристаллической решетки $\Delta H_{кр}$ [4], адекватность которой подтверждается наиболее надежными экспериментальными (справочными) термическими и рентгеновскими данными, базируется на двух уравнениях.

По определению энтальпия разрушения (образования) кристаллической решетки

$$\Delta H_{кр}(KA) = \Delta_f H^\circ(K^+, \Gamma) + \Delta_f H^\circ(A^-, \Gamma) - \Delta_f H^\circ(KA, кр) \quad (5)$$

В соответствии с моделью $\Delta H_{кр}$ складывается из двух величин: энтальпии нулевого уровня ΔH_0 и энтальпии электромагнитного взаимодействия $\Delta H_{вз}$.

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз} = 83,581728 \cdot z_K^2 \cdot z_A^2 \cdot f_1 + 138,9305405 A_M (\text{к.ч.}) z_K z_A f_2 r_p^{-1} \quad (6)$$

Численные коэффициенты являются комбинациями фундаментальных констант, A_M – число Маделунга; к.ч. – координационное число; f_1 и f_2 – структурные функции (в случае полных аналогов группы $f_1 = \text{const}_1$ и $f_2 = \text{const}_2$).

Важной особенностью f_1 и f_2 является сохранение «памяти» о предшествующем строении частиц [2–4]. Для полных аналогов щелочных металлов (K–Fr):

$$f_1 = \alpha_{\text{тетр}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} \right)^2 \cdot 2 \cdot \left(1 + \frac{4}{7} \right)^{-1} = 3,016835;$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 2(\sqrt{2} - 1) = 0,478292.$$

Уравнение (6) принимает аналитическую форму:

$$\Delta H_{\text{кр}} = 252,152 + 696,7475 r_{\text{p}}^{-1}. \quad (7)$$

Исходные данные и результаты расчетов приведены в таблице.

Сравнение величин колонок 5 и 4, 6 и 3 показывает их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели.

Полное совпадение расчетной величины $\Delta_f H^\circ(\text{Fr}^+, \text{r})$ со справочным значением подтверждает его принадлежность к полным аналогам щелочных металлов. Это позволяет уточнить наименее надежную величину, входящую в уравнение (3), то есть потенциал ионизации:

$$I(\text{Fr}) = \frac{1}{F} [\Delta_f H^\circ(\text{Fr}^+, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(\text{Fr}^0, \text{r}) - 6,197] = \frac{1}{96,48456} [455,359 - 66,944 - 6,197] = 3,960 \pm 0,030 \text{ эВ} \text{ (в [5] приводится } I_1 = 3,98 \pm 0,10 \text{ эВ)}.$$

Расчет стандартной энтальпии образования катионов щелочных металлов

Me r(Me ⁺), [2]	I ₁ , эВ, [5]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{r})$, [5–8]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{r})$, [6–8]	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^+, \text{r})$, ур. (7)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{r})$, ур. (3)
1	2	3	4	5	6
Na 0,94880	5,13915 ± ±0,00005	107,696 ± 0,837	609,741 ± 0,842	609,378	107,333
K 1,33053	4,34070 ± ±0,00005	89,000 ± 0,418	514,007 ± 0,423	513,983	88,976
Rb 1,48148	4,17719 ± ±0,00001	78,073 ± 0,418	487,304 ± 0,419	487,305	78,074
Cs 1,68161	3,89397 ± ±0,00005	77,571 ± 0,418	459,475 ± 0,418	459,319	77,415
Fr 1,71326	3,98 ± 0,10	66,944 ± 2,092	455,219 ± 0,837	455,359	66,944

Особая роль принадлежит «связующим элементам» (натрий, магний и т. д.), отражающим специфические свойства элементов и их однотипных соединений, входящих в А и В-подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева. Катионы «связующих элементов» обладают электронным строением $ns^2(n+1)s^2p^6$. В этом случае координационное число равно 6 (определяется геометрией s^2p^6). Структурные факторы f_1 и f_2 в уравнении энтальпии кристаллической решетки так же содержат структурные постоянные, характерные для ОЦК и ГЦК решеток, но отличные от коэффициентов, характеризующих свойства «полных аналогов». Это различие определяется несхожестью электронных структур: у ионов «связующих элементов» (в отличие от «полных аналогов») предвнешний энергетический уровень n содержит только s -подуровень.

$$f_1 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = 4(\sqrt{2} - 1) \cdot 2 = 3,313709.$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1}{2} = 0,2165064.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{r}) = 276,966 + 315,3937 r_{(\text{Na}^+)}^{-1} = 509,381.$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^0, \text{r}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+, \text{r}) - (F \cdot I + 6,197) = 107,344 \text{ кДж/моль}.$$

Полученное значение согласуется со справочными данными (строка 1 таблицы).

Заключение

1. На примере полных аналогов (K, Rb, Cs, Fr) показано, что стандартная энтальпия образования катионов в газовой фазе может быть рассчитана по уравнению, первоначально разработанному для энтальпии образования (разрушения) кристаллической решетки.

2. На примере щелочных металлов показана возможность термодинамического определения потенциала ионизации атома с использованием значений стандартных энтальпий образования.

3. По результатам вычислений произведено уточнение значения первого потенциала ионизации иона франция $I_1(\text{Fr}) = 3,930 \pm 0,030$ эВ.

4. Исходя из электронного строения внешних и предвнешних энергетических уровней для катионов в высшей степени окисления и анионов с заполненными внешними подуровнями предложено следующее деление групп Периодической системы Д.И. Менделеева: $\mathcal{E}_{\text{нач}}$ (начальные) – элементы 2 периода; $\mathcal{E}_{\text{св}}$ (связующие) – элементы 3 периода; и $\mathcal{E}_{\text{пан}}$ (полные аналоги) – элементы 4–7 периодов.

Литература

1. Физический энциклопедический словарь. – М.: СЭ, 1983. – 928 с.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21 (93). – С. 3–6.
4. Груба, О.Н. Взаимосвязь структурных и энтальпийных характеристик мета- и ортосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 7. – № 1 (260). – С. 44–50.
5. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: справ. изд. / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
6. Свойства элементов: справ.: в 2 ч. / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgia, 1975. – Ч. 1. – 599 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – Т. IV, кн. 2. – 1982. – 560 с.
8. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
9. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: СЭ. – 1957. – Т. 5. – 1184 с.

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.

Рябухин Александр Григорьевич – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 2, pp. 21–25*

ENTHALPY ELECTROMAGNETIC INTERACTION, THE IONIZATION POTENTIAL AND THE ENTHALPY OF CATIONIC

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

N.V. Germanyuk, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

The possibility of applying the model of the crystal lattice enthalpy to adequately calculate the enthalpy of formation $\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{z+}, \text{g})$ and the ionization potential has been demonstrated; the cation radius is used. A division of Mendeleev periodic table in accordance with electronic structure of simple cations and anions has been proposed.

Keywords: cation, enthalpy of formation, gas, ionization potential, cation radius.

References

1. Physical Encyclopaedia [*Fizicheskij jenciklopedicheskij slovar'*]. Moscow, SE, 1983. 928 p.
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, SUSU Publ., 2000. 115 p.
3. Rjabuhin A.G. Mathematical Model of Metamorphism in the Cubic Crystal Structures [Matematicheskaja model' metamorfizma kristallicheskih struktur v kubicheskuju]. *Vestnik JuUrGU. Serija «Metallurgija»* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Metallurgy»]. 2007, Vol. 9, no. 21(93), pp. 3–6.
4. Gruba O.N., Germanjuk N.V., Rjabuhin A.G. The Relationship of Structural and Enthalpy Characteristics of Meta- and Orthosilicates Alkali and Alkaline Earth Metals [Vzaimosvjaz' strukturnyh i jental'pinyh harakteristik meta- i ortosilikatov shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov]. *Vestnik JuUrGU. Serija «Himija»* [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]. 2012, Vol. 7, no. 1(260), pp. 44–50.
5. Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Ele[*Bulletin of the South Ural State University. Series «Metallurgy»*]ctron Affinities. RB / Ed. VN Kondratiev. [*Jenergija razryva himich eskih svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektronu. Spr. izd. / Pod red. V.N. Kondrat'eva*]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.
6. Properties of Elements: RB / Ed. GV Samsonov [*Svojstva jelementov: Spravochnik / pod red. G.V. Samsonova*]. Moscow, Publ. Metallurgy, Part 1, 1975. 599 p.
7. Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference Book in 4 volumes / Ed. VP Glushko. [*Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izdanie v 4 t. / Pod red. V.P. Glushko*]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., VINITI. - Vol. IV, Prince 2, 1982. 560 p.
8. Kireev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij* [Methods of Practical Calculations in Thermodynamics of Chemical Reactions]. Moscow, Publ. Chemistry, 1970. 519 p.
9. Concise Encyclopedia of Chemical in 5 tons [*Kratkaja himicheskaja jenciklopedija v 5 t.*]. Moscow, FE Publ., Vol. 5, 1957. 1184 p.

Поступила в редакцию 3 января 2013 г.