

Краткие сообщения

УДК 544.31+546.4

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

Показано, что изменения энтальпий образования газообразных двухзарядных катионов щелочноземельных металлов равны энтальпиям электромагнитного взаимодействия «ядро-электрон» в соответствии с разработанной ранее моделью.

Ключевые слова: энтальпия образования, катион, электрон, потенциал ионизации, электромагнитное взаимодействие.

В работе [1] на примере щелочных металлов показано, что изменение энтальпии образования катиона металла равно энтальпии электромагнитного взаимодействия «ядро-электрон» и обратно пропорционально ионному радиусу.

Рассмотрим возможность применения модели к двухзарядным катионам щелочноземельных металлов. Ca–Ra – «полные аналоги», обладающие электронным строением $[(n-2)s^2p^6(n-1)s^2p^6]$.

По определению

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = \Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{г}) + F \sum I + 2\Delta H^\circ[\bar{e}, \text{г}]. \quad (1)$$

Здесь $F = 96,48456 \cdot 10^3$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея; I – потенциал ионизации, эВ; $\Delta H^\circ(\bar{e}, \text{г}) = 6,1965$ – молярная энтальпия электронного газа [2].

В соответствии с моделью [2]

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = \Delta H_0 + \Delta H_{\text{вз}} = 83,581726 z_K^2 z_A^2 f_1 + 103,19053 A_M (\text{к.ч.}) z_K z_A f_2 r_{\text{Me}^{2+}}^{-1}. \quad (2)$$

Для полных электронных аналогов – щелочноземельных металлов (Ca–Ra):

$$f_1 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} + \alpha_{\text{прим}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} + 1 = 1,272166.$$

$$f_2 = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{3\sqrt{2}}{4} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,139340.$$

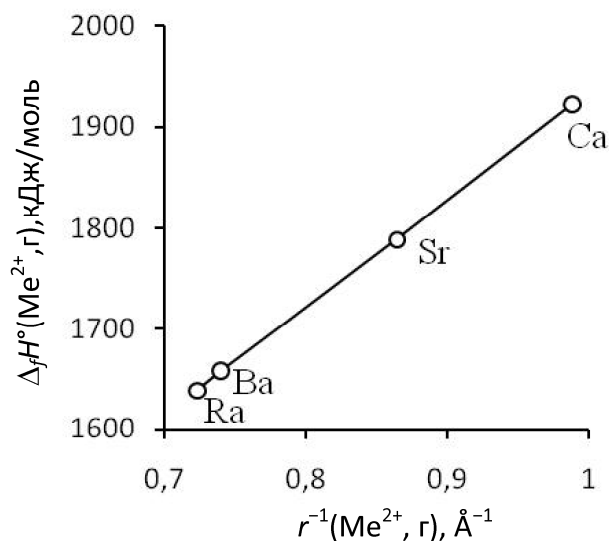
Уравнение (2) для щелочноземельных металлов принимает вид

$$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}) = 850,638 + 1088,0571 r_{\text{Me}^{2+}}^{-1}. \quad (3)$$

Исходные данные и результаты расчетов приведены в таблице и на рисунке.

Стандартная энтальпия образования (СЭО) газообразных двухзарядных катионов щелочноземельных металлов

Me $r(\text{Me}^{2+}), [2]$	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^0, \text{г}),$ [3–5]	$\sum I, \text{эВ}, [3]$	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}),$ ур. (1)	$\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г}),$ ур. (3)
1	2	3	4	5
Ca 1,01202	178,238±1,674	17,98448	1925,856±1,687	1925,772
Sr 1,15779	164,013±0,418	16,72430	1790,043±1,342	1790,408
Ba 1,35105	174,890±4,184	15,25140	1655,335±4,197	1655,980
Ra 1,38269	136,950±2,092	15,42620	1637,733±2,169	1637,551
Mg 0,71864	148,950±1,255	22,68137	2349,745±1,279	2364,608



Зависимость энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Me}^{2+}, \text{г})$ полных аналогов ЩЗМ от их обратных радиусов

Сравнение расчетных и справочных значений стандартных энтальпий образования катионов щелочноземельных металлов в газообразном состоянии (колонки 4 и 5 таблицы) показывает их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели.

Для «связующего» элемента – Mg (электронное строение иона $\text{Mg}^{2+} 1s^2 2s^2 p^6$;) структурные функции f_1 и f_2 имеют иные численные значения.

В таблице (строка 5) помещены справочные величины и результаты расчетов для газообразного магния по уравнениям (1) и (3). Как и следовало ожидать, расчет по уравнению (3) дает величину, не согласующуюся с экспериментом – уравнение (1).

Проведенные вычисления подтверждают возможность с помощью использованной модели уточнять величины вторых потенциалов ионизации, так как для ряда элементов они измерены с малой точностью.

Заключение

1. На примере двухзарядных катионов щелочноземельных металлов в газовой фазе подтверждена адекватность разработанной ранее модели о зависимости энтальпии образования катионов от энтальпии электромагнитного взаимодействия в соответствии с законом Кулона.

2. Подтверждена целесообразность предложенного деления групп Периодической системы на «начальные», «связующие» элементы и «полные аналоги», руководствуясь электронным строением катионов со степенью окисления, равной номеру группы.

Литература

1. Груба, О.Н. Энтальпия электромагнитного взаимодействия, потенциал ионизации и энтальпия образования катиона / О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5, № 2. – С. 21–25.
2. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Спр. изд. / под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
4. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
5. Свойства элементов: Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1975. – Ч. 1. – 599 с.

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

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

**FORMATION ENTHALPY OF DOUBLY CHARGED CATIONS
OF ALKALINE-EARTH METALS IN GAS PHASE**

A.G. Ryabukhin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru
O.N. Gruba, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

In accordance with the previously developed model it is shown that the formation enthalpy changes of doubly charged cations of alkaline-earth metals in a gas phase are equal to the enthalpy of the «nucleus-electron» electromagnetic interaction.

Keywords: enthalpy of formation, cation, electron, ionization potential, electromagnetic interaction.

References

1. Gruba O.N., Germanjuk N.V., Rjabuhin A.G. Enthalpy electromagnetic interaction, the ionization potential and the enthalpy of cationic [Jental'pija jelektromagnitnogo vzaimodejstvija, potencial ionizacii i jental'pija obrazovanija kationa]. *Vestnik JuUrGU. Serija «Himija» [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*. 2013, Vol. 5, no. 2, pp. 21–25.
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. Energy Required to Break Chemical Bonds. The Ionization Potentials and Electron Affinities. RB / Ed. VN Kondratiev. [*Jenergija razryva himich eskih svjazej. Potencialy ionizacii i srodstvo k jelektro-nu. Spr. izd. / Pod red. V.N. Kondrat'eva*]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 351 p.
4. 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.
5. Properties of Elements: RB / Ed. G.V. Samsonov [*Svojstva jelementov: Spravochnik / pod red. G.V. Samsonova*]. Moscow, Publ. Metallurgy, Part 1, 1975. 599 p.

Поступила в редакцию 24 мая 2013 г.