

УДК 544.31.031 + 544.322

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ АНИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ IA И IIA ГРУПП

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба

В статье представлены математические модели расчета стандартной энтальпии образования простых анионов в газовой фазе и в водном растворе, стандартной энтальпии гидратации анионов. Возможности моделей проиллюстрированы на примерах галид- и халькогенид-ионов. Сделаны прогнозные вычисления термодинамических характеристик. Полученные величины СЭО газообразных анионов позволили рассчитать для атомов галогенов корректные значения сродства к электрону, а для атомов халькогенов первые и вторые сродства к электрону.

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

Периодическую систему обычно принято делить на периоды и группы, состоящие из подгрупп. Более информативным нам представляется деление с учетом электронного строения ионов.

- **Начальные элементы** $\mathcal{E}_{\text{нач}}$. Составляют второй период ($\text{Li}^+ \dots \text{F}^-$; $1s^2 \dots 1s^2 2s^2 p^6$), характеризуют группу в общем: щелочные, щелочноземельные, ..., халькогены, галогены.

- **Связующие элементы** $\mathcal{E}_{\text{св}}$. Третий период ($\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$; $2s^2 p^6 \dots 2s^2 p^6 3s^2 p^6$) объединяют свойства подгрупп А и В ($\text{S}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6 - \text{Cr}^{6+} 2s^2 p^6 3s^2 p^6$).

- **Полные электронные аналоги** $\mathcal{E}_{\text{пан}}$ в подгруппах. Периоды 4–7:

(1A: $\text{K}^+ \dots \text{Fr}^+$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 \dots 5s^2 p^6 6s^2 p^6$;

7A: $\text{Br}^- \dots \text{At}^-$; $2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 p^6 \dots 4s^2 p^6 5s^2 p^6 6s^2 p^6$).

Такое деление позволяет предположить, что $\mathcal{E}_{\text{св}}$ (тем более $\mathcal{E}_{\text{нач}}$) не должны образовывать монотонных зависимостей, основанных на свойствах $\mathcal{E}_{\text{пан}}$. Это количественно показано в работе [1] на примере расчета СЭО газообразных катионов щелочных металлов.

Стандартная энтальпия образования газообразных анионов

В работе [1] для проведения вычислений было использовано модифицированное уравнение расчета энтальпии кристаллической решетки. Сущность модификации заключается в замене в расчетном уравнении межструктурного расстояния в кристалле на радиус иона:

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

Для галид-ионов внешней структуре иона s^2p^6 соответствует $kч = 6$ и $A_M = 1,747565$ (NaCl), $z = 1$; $f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1)\frac{1}{2} = 0,7320508$,
 $f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{3}\sqrt{2} = 0,4714045$.

$$\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r) = 61,186 - 510,0564 \cdot (r^\circ(\Gamma^-))^{-1}. \quad (2)$$

Исходные данные и результаты вычислений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Энтальпия образования газообразных галид-ионов

	Γ^-	$r^\circ(\Gamma^-), [2]$	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r), 3, 4]$	$-\Delta H_{\text{вз,ур.}}(2)$	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r), \text{ур.}(2)$
	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 справочных и расчетных величин показывает хорошее согласие для ионов элементов полных электронных аналогов (Br⁻ ... At⁻).

В случае полных электронных аналогов анионов халькогенов ($z = 2$):

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

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

Тогда окончательно ур. (1) примет вид:

$$\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^{2-}, r) = -1389,7711 + 3651,7262(r^\circ)^{-1}. \quad (3)$$

Исходные данные и результаты расчетов приведены в таблице 2. 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⁻) расчетные и справочные данные не согласуются, расхождение составляет 41,1. Для иона начального элемента (O²⁻) расхождение между рассчитанной и экспериментальной величинами составило 188,3 ($\Delta_f H^\circ(\text{O}^{2-}, r) = 1069,218 [2]$).

Стандартная энтальпия образования анионов 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 как кристаллические и составил первую систему ионных радиусов. Его многочисленные последователи использовали в качестве достоверно известного радиус O^{2-} от 1,32 до 1,46. В результате в разных системах приводятся разные радиусы анионов.

Таблица 2

Энтальпия образования газообразных анионов халькогенов

	Xr^{2-}	$r^\circ(Xr^{2-}), [2]$	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r), [2]$	$\Delta H_{вз}, \text{ ур. (3)}$	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r), \text{ ур. (3)}$
	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

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 $r_K = 1,383 [2]$. Поэтому водные радиусы r_B можно вычислить по уравнению модели эффективных ионных радиусов, используя свойства воды:

$$r_A = \frac{r_K \cdot r_D \cdot r_A^\circ}{r_K \cdot r_D - (r_A^\circ)^2} \quad (4)$$

Простые анионы имеют внешнее электронное строение s^2p^6 , формирующее вокруг себя октаэдрическое окружение, которому соответствует дебаевский радиус $r_D = r_D^\circ(NaCl) \cdot (1 + \sqrt{z^2 - 1}) \cdot f_D$.

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

Водные радиусы, рассчитанные по уравнению (4), галид-ионов приведены в таблице 3, ионов халькогенов – в таблице 4.

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 $\Delta_f H^\circ(H^+, p-p) = 406,025 \pm 0,008$, тогда уравнение для расчета энтальпии образования одно- и двухзарядных анионов в водном растворе примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) &= 406,025 \cdot z + \Delta H_0 + \Delta H_{вз} \text{ или} \\ \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) &= 406,025 \cdot z + \\ &+ 83,581728 \cdot z^2 \cdot f_1 - 103,19053 \cdot A_M \cdot kч \cdot z \cdot f_2 \cdot r_B^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

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

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

$$\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \text{p-p}) = 516,840 - 1256,130 \cdot r_{\text{B}}^{-1}. \quad (6)$$

Результаты расчетов по ур. (6) помещены в табл. 3.

Таблица 3

Энтальпия образования галид-ионов в водном растворе

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

Сравнение величин в колонках 3 и 5 показывает, что данные для полных электронных аналогов хорошо согласуются, для иона связующего элемента наблюдается отсутствие согласия величин ($\Delta = +9,699$). Хорошее согласие данных для Br^- и Γ^- позволило сделать предсказательное вычисление $\Delta_f H^\circ(\text{At}^-, \text{p-p}) = -33,954$.

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

$$f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{-1} = 0,441492. \text{ Тогда ур. (5):}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^{2-}, \text{p-p}) = 615,652 - 955,3825 \cdot r_{\text{B}}^{-1}. \quad (7)$$

Исходные данные и результаты вычислений помещены в табл. 4. Сравнение данных строк 2 и 3 (Se^{2-} и Te^{2-}) демонстрирует их хорошее согласие, что подтверждает адекватность модели и позволяет произвести предсказательный расчет для СЭО иона полония в водном растворе $\Delta_f H^\circ(\text{Po}^{2-}, \text{p-p})$. У аниона связующего элемента (S^{2-}) согласия не наблюдается, как и в случае с расчетами $\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^{2-}, \text{r})$. Здесь расхождение расчетных и справочных данных составило 57,0.

Таблица 4

Энтальпия образования анионов халькогенов в водном растворе

	$X\Gamma^{2-}$	r_b , ур. (4)	$\Delta_f H^\circ(X\Gamma^{2-}, p-p)$, [6]	$-\Delta H_{вз}$, ур. (7)	$\Delta_f H^\circ(X\Gamma^{2-}, p-p)$, ур. (7)
	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

Стандартная энтальпия гидратации анионов

По определению энтальпия гидратации простого аниона:

$$\Delta_r H(A^{z-}) = \Delta_f H^\circ(A^{z-}, p-p) - \Delta_f H^\circ(A^{z-}, r). \quad (8)$$

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 $z > 1$.

Уравнение для расчета энтальпии гидратации простых анионов по форме такое же, как для расчета СЭО простых анионов в водном растворе (ур. (5)), отличаясь только структурными коэффициентами:

$$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-) = 500,054 - 792,0738 \cdot r_b^{-1}. \quad (9)$$

$$f_1 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{1}{2} = 1,125; \quad f_2 = f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 2(\sqrt{3} - 1) \frac{1}{2} = 0,7320508.$$

Результаты вычислений и исходные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

Энтальпия гидратации галид-ионов

	Γ^- ,	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, p-p)$, [5]	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, r)$, [3,4]	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$, ур. (8)	$\Delta_r H^\circ(\Gamma^-)$, ур. (9)
	1	2	3	4	5
1	Cl^-	167,080±0,088	233,670±0,155	66,590±0,243	62,681
2	Br^-	121,50±0,15	219,037±0,199	97,537±0,349	97,623
3	I^-	56,90±0,10	195,035±0,176	138,135±0,276	138,251
4	At^-	(33,954)	187,00±2,510	153,046±2,510	152,742

Из сравнения величин в колонках 4 и 5 следует, что для ионов элементов полных аналогов наблюдается хорошее согласие.

Уравнение расчета энтальпии гидратации анионов халькогенов:

$$\Delta_r H(X\Gamma^{2-}) = 1879,167 - 4472,3772 \cdot r_b^{-1}. \quad (10)$$

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

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

Исходные данные и результаты вычислений по ур. (8) и (10) приведены в таблице 6.

Таблица 6

Энтальпия гидратации анионов халькогенов

	Xr^{2-}	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r)$ (табл. 2)	$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, p-p)$ (табл. 4)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$ ур. (8)	$-\Delta_r H^\circ(Xr^{2-})$ ур. (10)
	1	2	3	4	5
1	S^{2-}	619,315±0,167	93,428±1,26	525,887±1,427	565,888
2	Se^{2-}	537,935±0,430	126,372±0,430	411,631±2,522	411,272
3	Te^{2-}	381,555±0,667	168,677±0,667	212,815±2,751	213,230
4	Po^{2-}	318,174±0,753	185,817±0,753	132,523	132,995

Из сравнения величин в колонках 4 и 5 следует хорошее согласие у элементов полных электронных аналогов. 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. 4).

Сродство к электрону

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. Из расчетных методов наиболее важным является использование теоретического уравнения:

$$\Delta_f H^\circ(Xr^{2-}, r) = \Delta_f H^\circ(Xr^0, r) - F \sum A - z \cdot 6,1965. \quad (11)$$

Здесь F – постоянная Фарадея, $96485,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; $6,1965$ – 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.

Исходные данные и результаты расчетов по ур. (11) для анионов галогенов приведены в таблице 7.

Таблица 7

Сродство атомов галогенов к электрону

	Г	$\Delta_f H^\circ(\Gamma, \Gamma), [4]$	$-\Delta_f H^\circ(\Gamma^-, \Gamma), (\text{табл. 1})$	$A, \text{эВ}, \text{ур. (11)}$	$A, \text{эВ} [4]$
	1	2	3	4	5
1	Cl	121,290±0,008	233,670±0,155	3,61470±0,00169	3,614±0,0001
2	Br	111,838±0,126	219,037±0,199	3,36508±0,00337	3,37
3	I	106,763±0,042	195,035±0,176	3,06371±0,00226	3,0±0,12
4	At	98,847±0,209	187,00±2,510	2,89839±0,02818	(2,8±0,2)

Сравнение величин в колонках 4 и 5 показывает их хорошее согласие, тем более что для брома это сопоставление различных данных, а для астата – полуэмпирический расчет.

Значения $\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^{2-}, \Gamma)$, полученные из энтальпий кристаллических решеток [2] (табл. 2), позволяют впервые рассчитать $\sum A$ и A_2 . Исходные данные и результаты расчетов по ур. (11) приведены в таблице 8.

Таблица 8

Сродство атомов халькогенов к электрону

	XГ	$\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^0, \Gamma), [4]$	$\Delta_f H^\circ(\text{X}\Gamma^{2-}, \Gamma), (\text{табл. 2})$	$\sum A, \text{эВ}, \text{ур. (11)}$	$A_1, \text{эВ} [4]$	$A_2, \text{эВ}$
	1	2	3	4	5	6
1	S	276,980±1,046	619,315±0,167	3,61470± ±0,00169	2,0772± ±0,0005	1,4709± ±0,0194
2	Se	227,610±2,092	537,935±0,430	3,36508± ±0,00337	2,0201± ±0,0003	1,1962± ±0,0307
3	Te	168,615±1,255	381,555±0,667	3,06371± ±0,00226	(1,5213)	(0,6857)
4	Po	144,346±2,092	318,174±0,753	2,89839± ±0,02818	1,32	0,4816± ±0,0217

В колонке 4 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. Примем, что зависимость первого сродства электрона является линейной от обратного радиуса (аналогично СЭО):

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

$r_{Te}^{\circ} = 2,06104$; $A_1(Te) = 1,5213$. Эта величина существенно отличается от примерной оценки [4]. Величина второго сродства к электрону для теллура $A_2(Te)$, определенная по разности $\sum A - A_1$ составила 0,6857.

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, термодинамические характеристики (энтальпия образования иона, энтальпия гидратации) являются функциями структуры, а именно – радиуса иона и структурных коэффициентов. Результаты расчетов по уравнениям моделей продемонстрированы на примерах галид- и халькогенид-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 термодинамические характеристики для астатид-иона и иона полония. Показано, что использование модифицированного уравнения модели для расчета энтальпии образования газообразных анионов позволяет вычислить корректные величины сродства к электрону.

Библиографический список

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. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.:АН СССР, ВИНТИ. – Т. I, кн. 2 – 1978. – 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. – Т. III, кн. 2 – 1981. – 423 с.
6. 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.

[К содержанию](#)