

УДК 536.66+541.134

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ И СТАНДАРТНЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ МЕТАЛЛОВ

Л. Д. Поляченко, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко

Теоретически рассчитаны коэффициенты в уравнении, связывающем энтальпии образования и растворения галогенидов со стандартными электродными потенциалами металлов. Приведены примеры использования полученных выражений для расчета энтальпий растворения галогенидов и стандартных электродных потенциалов металлов.

Существуют многочисленные приближенные методы, которые позволяют рассчитать энтропию галогенидов металлов с удовлетворительной точностью ($\pm 2-3$ э.е.). В то же время энтальпии образования галогенидов многих металлов, особенно многовалентных, известны лишь с точностью $\pm 10-20$ ккал, что практически исключает возможность их использования для термодинамических расчетов. В связи с этим представляют интерес методы сравнительного расчета энтальпий образования, основанные на их сопоставлении с различными физико-химическими свойствами элементов, особенно с теми, которые поддаются точному измерению. В ряде работ [1-3] установлена зависимость энтальпий образования многих соединений от стандартных электродных потенциалов металлов, позволяющая оценивать энтальпии образования с точностью $\pm 7-10$ ккал/моль. Эта зависимость имеет вид

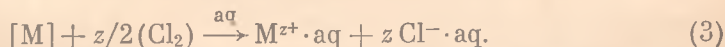
$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} = A + B\varphi^{\circ} \quad (1)$$

Уточненное выражение, впервые введенное Тамманом [4], включает энтальпию растворения вещества

$$(\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} + \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ})/z = A + B\varphi^{\circ} \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{раств.}}^{\circ}$ — энтальпии образования и растворения галогенида, z — валентность металла, φ° — его стандартный электродный потенциал, A и B — эмпирические константы. Было также замечено [1], что для подавляющего большинства соединений коэффициент B равен 21 ± 2 ккал/в.

Ниже показано, что коэффициент B в уравнении (2) должен быть строго постоянной величиной, а коэффициент A может быть с высокой точностью вычислен для каждого аниона на основании стандартных термодинамических характеристик соответствующей кислоты. Рассмотрим два способа образования MCl_n (в виде $1N$ раствора) из простых тел



Во-первых, эта реакция может быть проведена в две стадии — путем образования твердого MCl_n ($\Delta G_1^{\circ} = \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{обр.}}^{\circ}$) и затем его растворения в воде ($\Delta G_2^{\circ} = \Delta H_{\text{раств.}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{раств.}}^{\circ}$). Во-вторых, ее можно провести в гальваническом элементе (ΔG_3°), состоящем из металлического

электрода [M], погруженного в раствор соли с концентрацией ионов M^{z+} , равной 1 г-экв/л, и стандартного хлорного электрода ($c_{Cl^-} = 1$ г-ион/л). Для такого гальванического элемента э.д.с. будет равна разности электродных потенциалов хлорного и металлического электродов

$$E^\circ = \varphi_{Cl^\circ} - \varphi_M = \varphi_{Cl^\circ} - \varphi_M^\circ + (0,058/z) \lg z. \quad (4)$$

Тогда

$$\Delta G_3^\circ = -23,06zE^\circ, \quad (5)$$

где E° , в; ΔG_3° , ккал.

Подставляя в выражение

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

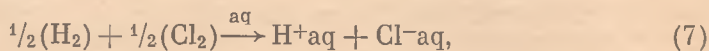
их значения, получаем

$$\frac{\Delta H_{обр.}^\circ + \Delta H_{раств.}^\circ}{z} = T \frac{\Delta S_{обр.}^\circ + \Delta S_{раств.}^\circ}{z} - 23,06\varphi_{Cl^\circ} - 1,34/z \lg z + 23,06\varphi_M^\circ. \quad (6)$$

Таким образом, коэффициент B в уравнении (2) для любых соединений равен 23,06 ккал/в, а его небольшие отклонения от этого значения в работе [1] могут быть связаны с экспериментальными ошибками в определении $\Delta H_{обр.}^\circ$, $\Delta H_{раств.}^\circ$ и φ_M° . При сопоставлении результатов расчета

зависимости $\Delta H_{обр.}^\circ + \Delta H_{раств.}^\circ/z$ от φ° можно заметить, что для всех галогенидов коэффициент A в уравнении (2) близок по величине к энтальпии образования в растворе соответствующей галогеноводородной кислоты.

Рассматривая, как и в предшествующем случае, два способа образования 1 M раствора HCl из простых тел



получаем выражение для $23,06\varphi_{Cl^\circ}$, входящего в уравнение (6),

$$23,06\varphi_{Cl^\circ} = T[\Delta S_{обр.}^\circ(HCl) + \Delta S_{раств.}^\circ(HCl)] - [\Delta H_{обр.}^\circ(HCl) + \Delta H_{раств.}^\circ(HCl)] = T[\Delta S_{обр.}^\circ(HCl) + \Delta S_{раств.}^\circ(HCl)] - \Delta H_{обр.}^\circ HCl aq. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (6), получаем:

$$\frac{\Delta H_{обр.}^\circ + \Delta H_{раств.}^\circ}{z} = \Delta H_{обр.}^\circ HCl aq + T \left\{ \frac{\Delta S_{обр.}^\circ + \Delta S_{раств.}^\circ}{z} - [\Delta S_{обр.}^\circ(HCl) + \Delta S_{раств.}^\circ(HCl)] \right\} - \frac{1,34}{z} \lg z + 23,06\varphi_M^\circ. \quad (9)$$

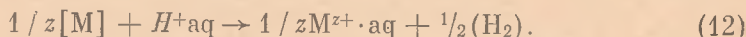
В уравнении (9) выражение в фигурных скобках может быть получено в более простом виде

$$1/z(\Delta S_{обр.}^\circ + \Delta S_{раств.}^\circ) - \Delta S_{обр.}^\circ(HCl) - \Delta S_{раств.}^\circ(HCl) = 1/z(S_{M^{z+}}^\circ - S_M^\circ) + 1/2 S_{H_2}^\circ - S_{H^+}^\circ = D. \quad (10)$$

Подставив D в выражение (9), получаем окончательно

$$\frac{\Delta H_{обр.}^\circ + \Delta H_{раств.}^\circ}{z} = \Delta H_{обр.}^\circ HCl aq + TD - \frac{1,34}{z} \lg z + 23,06\varphi_M^\circ. \quad (11)$$

Выражение (10) представляет собой изменение энтропии следующей реакции



Как известно [4], однотипные реакции имеют близкую энтропию, поэтому выражение (10) должно быть примерно постоянным для различных металлов одной валентности. Действительно, расчет с использованием данных [5] показывает, что величина $298D$ мало меняется в пределах групп ионов одинакового заряда. Средние значения этой величины приведены в табл. 1. В связи с отсутствием данных по энтропии четырехзарядных ионов в растворе эта величина оценена по зависимости $298D$ от z .

Таблица 1
Значения дополнительных слагаемых в уравнении (11)

Ионы	$298 D$, ккал	Число использованных точек	$(1,34/z) \lg z$	$298D - (1,34/z) \lg z$
M^{1+}	$6,8 \pm 1,5$	8	0	6,8
M^{2+}	$0,6 \pm 1,3$	16	0,2	0,4
M^{3+}	$-2,4 \pm 1,2$	7	0,2	-2,6
M^{4+}	$-4,3 \pm 2$	—	0,2	-4,5

Таблица 2
Значения A , ккал/г-эков в уравнении (2)

Валентность	MF_z	MCl_z	MBr_z	MI_z	Валентность z	MF_z	MCl_z	MBr_z	MI_z
1	69,4	32,4	21,1	6,1	3	78,4	41,4	30,1	15,1
2	75,4	38,4	27,1	12,1	4	80,3	43,3	32,0	17,0

Таким образом, коэффициент A в уравнении (2) представляет собой сумму стандартной энтальпии образования в растворе галогеноводородной кислоты и сравнительно небольшой величины $298D - (1,34/z) \lg z$, причем его можно вычислить для любой валентности любого галогенида: расчет коэффициента A по данным [6] приведен в табл. 2; результаты расчета его по экспериментальным значениям энтальпий образования и растворения и стандартным электродным потенциалам галогенидов [7, 8] дают при использовании коэффициента 23,06 ккал/г-эков ошибку, в среднем не превышающую $\pm 1 - 2$ ккал/г-эков. Наблюдающиеся в некоторых случаях значительные отклонения, по-видимому, связаны с неточностью использованных экспериментальных данных (большинство таких соединений — малорастворимые вещества, для которых экспериментальное определение энтальпии растворения затруднительно).

Соотношение (2) с коэффициентами A из табл. 2 может быть использовано для расчета любой из трех величин — $\Delta H_{обр}^*$, $\Delta H_{раств.}^*$ или $\varphi_{м}^0$. Например, расчет $\varphi_{м}^0$ для щелочных и щелочноземельных металлов дает среднее отклонение от табличных значений [9] $\pm 0,06$ в. В табл. 3 вычис-

Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы редкоземельных элементов

Элемент	$\Delta H^0_{обр.}$ ккал/моль [12, 13]	$\Delta H^0_{раств.}$ ккал/моль [12, 13]	$\varphi^0_{раств.}$	$\varphi^0_{(1)}$	$\varphi^0_{(2)}$	Элемент	$\Delta H^0_{обр.}$ ккал/моль [12, 13]	$\Delta H^0_{раств.}$ ккал/моль [12, 13]	$\varphi^0_{раств.}$	$\varphi^0_{(1)}$	$\varphi^0_{(2)}$
La	-255,9	-31,1	-2,36	-2,37	-2,52	Gd	-240,1	-41,6	-2,28	—	-2,40
Ce	-252,8	-32,4	-2,33	-2,3	-2,48	Er	-229,1	-46,2	-2,19	—	-2,30
Pr	-252,1	-32,0	-2,32	-2,2	-2,47	Y	-232,7	-46,6	-2,25	-2,1	-2,37
Nd	-245,6	-35,5	-2,28	-2,3	-2,44						

Таблица 4

Энтальпии растворения некоторых труднорастворимых галогенидов

Галогенид	$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ [7], ккал/моль	Φ° , в [11]	ΔH° раств., ккал/моль (расчет)	ΔH° раств., ккал/моль [14]
AgF	-48,5	0,7991	-4,5	-4,3 [7]
AgCl	-30,4	—	16,4	15,8
AgBr	-23,8	—	21,1	20,1
AgI	-14,9	—	27,2	26,7
TlCl	-49,0	-0,3363	8,9	10,1
TlBr	-41,2	—	12,4	13,0
TlI	-29,7	—	15,9	17,5
CaF ₂	-290,3	-2,87	7,1	4,1 [8]
MgF ₂	-263,5	-2,37	3,3	2,8
SrF ₂	-290,3	-2,89	6,2	—
BaF ₂	-286,9	-2,90	2,3	3,5 [7]
PbF ₂	-158,5	-0,126	1,5	—
PbCl ₂	-85,8	—	2,8	6,8
PbBr ₂	-66,2	—	5,8	10,0 (7,6 [7])
PbI ₂	-41,8	—	11,4	—
CuCl	-32,2	0,521	11,8	11,9
CuBr	-25,1	—	16,0	8,2
CuI	-16,2	—	22,1	—
LaF ₃	-403,7 [15]	-2,36 (табл. 3)	5,7	—
CeF ₃	-402,0	-2,33	6,1	—
PrF ₃	-401,5	-2,32	6,3	—
NdF ₃	-398,9	-2,28	6,5	—
GdF ₃	-397,5	-2,28	5,1	—
ErF ₃	-388,6	-2,19	2,4	—
YF ₃	-395,8	-2,25	5,4	—

ленные значения Φ° некоторых редкоземельных элементов (р.з.э.) сравниваются с экспериментальными [10] и с расчетными [11]. В табл. 4 приведены результаты расчета энтальпий растворения некоторых труднорастворимых солей. Хорошее согласие с экспериментальными данными наблюдается во всех случаях, когда последние достаточно надежны.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
1.VII.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tamman, H. O. Samson-Himmelstjerna, Z. anorgan und allgem. Chem., 216, 288, 1934.
2. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд. иностр. лит., М., 1954.
3. Л. А. Резницкий, Ж. физ. химии, 35, 1853, 1961.
4. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 28, 372, 1954.
5. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966.
6. Термические константы веществ, вып. 1, «Наука», М., 1965.
7. Справочник химика, т. 1, Гостехиздат, Л.—М., 1962; т. 3, 1965.
8. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
9. Дж. Бокрис, Дж. Герингшоу, Усп. химии, 20, 246, 1951.
10. В. В. Серебрянников, Химия редкоземельных элементов, т. 1, Томск, 1959.
11. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд. иностр. лит., М., 1954.
12. F. H. Spedding, C. F. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4195, 1952.
13. F. H. Spedding, J. P. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1474, 1954.
14. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд. иностр. лит., М., 1962.
15. Ю. В. Кондратьев, Канд. дисс., Л., 1967.