

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА. МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА.

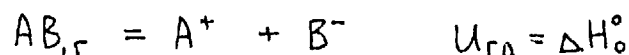
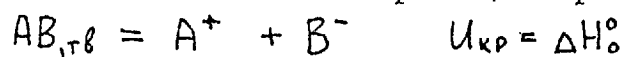
N 8334-В 85

УДК 541.51

Е.Б. Рудный

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХЗАРЯДНЫХ АНИОНОВ
 SO_4^{2-} И CrO_4^{2-}

Широкое распространение получили расчеты энергии кристаллической решетки $U_{кр}$ и энергии гетеролитической диссоциации $U_{гд}$ на основе "ионных" представлений. Под данными терминами понимают энтальпии реакции при 0 К



Вычисление энергии кристаллической решетки и энергии гетеролитической диссоциации интересно тем, что оно дает прямую связь структура - энергитические свойства. Рассчитав $U_{кр}$ для какой-либо структуры и используя энтальпии образования ионов, можно вычислить энтальпию образования кристалла АВ (или соответственно из $U_{гд}$ энтальпию образования газовой молекулы АВ). Именно это нашло ши-

$$\Delta_f H^\circ (AB_{,кр}) = \Delta_f H^\circ (A^+) + \Delta_f H^\circ (B^-) - U_{кр}$$

рокое применение в неорганической химии для прогнозирования устойчивости и стабильности соединений. Наоборот, если энтальпия образования соединения АВ известна, то такой расчет можно использовать для оценки энтальпий образования отрицательных ионов, а следовательно и средства к электрону

$$\Delta_f H^\circ (B^-) = U_{кр} + \Delta_f H^\circ (AB_{,гв}) - \Delta_f H^\circ (A^+)$$

(Энтальпии образования положительных ионов чаще всего известны).

Ионные соединения представляют состоящими из отдельных ионов-шариков и принимают, что полная энергия является суммой отдельных взаимодействий

85

$$U_{кр} = U_{эл} + U_{дис} + U_{пол} - U_{от} \quad (I)$$

где $U_{эл}$ - энергия кулоновского взаимодействия, $U_{от}$ - энергия отталкивания электронных оболочек, $U_{дис}$ - дисперсионная энергия, $U_{пол}$ - поляризационная энергия.

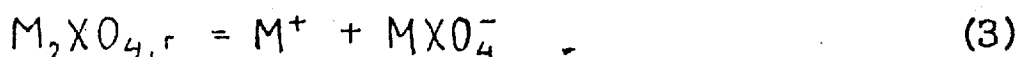
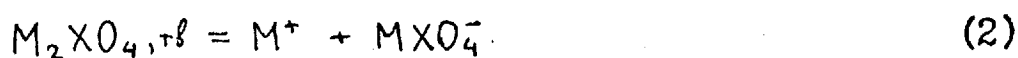
Как и в любой теории важным моментом является возможность экспериментальной проверки. В данном случае это осуществляется сопоставлением энергии кристаллической решетки (гетеролитической диссоциации), рассчитанной по уравнению (I) (будем обозначать эти энергии $U_{кр}^{теор}$ и $U_{гд}^{теор}$) с "экспериментальными" энергиями $U_{кр}^{экс}$ и $U_{гд}^{экс}$

$$U_{кр}^{экс} = \Delta_f H^\circ(A^+) + \Delta_f H^\circ(B^-) - \Delta_f H^\circ(AB, тв)$$

Последнее выражение является аналогом цикла Борна-Габера и для его использования необходимо иметь как энтальпии образования ионов, так и энтальпию образования соединения.

Однако при переходе к двухосновным солям такая экспериментальная проверка становится невозможной, так как на настоящий момент нет экспериментально определенных энтальпий образования двухзарядных ионов в газовой фазе. Все существующие оценки стабильности многозарядных анионов как раз получены из расчетов энергий кристаллической решетки. Поэтому вопрос проверки теории в случае двухосновных солей остается открытым.

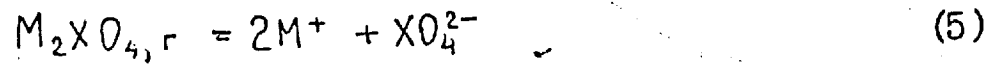
В настоящей работе предлагается косвенная проверка надежности расчетов $U_{кр}$ и $U_{гд}$ для двухосновных солей. Ранее нами впервые зарегистрированы анионы $NaSO_4^-$, KSO_4^- и $KCrO_4^-$ и определены их энтальпии образования при 0 К: -972 ± 12 , -992 ± 11 , -998 ± 16 кДж/моль соответственно. Это позволяет определить "экспериментальные" энергии $U_{кр}^{экс}$ (2) и $U_{гд}^{экс}$ (3) (M - Na, K; X - S, Cr) (см. табл. I)



Теоретический расчет данных энергий проводится совершенно аналогично расчету энергий $U_{кр}^{теор}$ (4) и $U_{гд}^{теор}$ (5) с использованием той же самой потенциальной "ионной" функции.

ТАБЛИЦА I. (все величины в кДж/моль)

	Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		K ₂ CrO ₄	
	Джен-кинс	Беляева	Джен-кинс	Беляева	Джен-кинс	Беляева
ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (2)						
U _{ЭЛ} ^{кр}	1125	1104	1017	973	995	1150
U _{кр} ^{экс} /U _{ЭЛ} ^{кр}	90%	91%	93%	97%	91%	79%
U _{от} ^{кр}	231	132	157	104	149	86
U _{дмс} ^{кр}	8	-	16	-	15	-
U _{пол} ^{кр}	-	-4	-	-18	-	-14
U _{кр} ^{теор}	903	968	877	851	861	1050
U _{кр} ^{экс}	1008		944		907	
ЭНЕРГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ (3)						
U _{ЭЛ} ^{га}	726	717	669	662	660	639
U _{га} ^{экс} /U _{ЭЛ} ^{га}	91%	92%	90%	90%	89%	90%
U _{от} ^{га}	80	58	97	68	96	70
U _{дмс} ^{га}	1	-	3	-	3	-
U _{пол} ^{га}	-	3	-	13	-	7
U _{га} ^{теор}	645	662	576	607	567	576
U _{га} ^{экс}	658		599		578	



Таким образом сравнение экспериментальных и теоретических величин для реакций (2) и (3) позволит сделать вывод и о надежности расчетов энергий (4) и (5).

Для расчета теоретических энергий использованы две разные потенциальные "ионные" функции: Дженкинса [1,2] и Беляевой [3]. Основное отличие заключается в разных выбранных зарядах на атомах кислорода, разных формах потенциала отталкивания (экспоненциальной и степенной соответственно).

При расчетах использованы равновесные структуры кристаллов из справочника [4], газофазных сульфатов из [5], хромата калия из [6]. Принято, что равновесная структура ионов такая же, как в соответствующих газофазных молекулах.

Сопоставим кулоновские энергии $U_{\text{ЭЛ}}^{\text{КР}}$ и $U_{\text{ЭЛ}}^{\text{ГА}}$ с экспериментальными значениями $U_{\text{КР}}^{\text{ЭК}}(2)$ и $U_{\text{ГА}}^{\text{ЭК}}(3)$ (см. табл. I). Кулоновская энергия вносит основной вклад в общую энергию и составляет порядка 90% от экспериментальной. Кроме этого кулоновская энергия хорошо передает закономерность изменения экспериментальных энергий во всех трех молекулах. Это означает, что наши результаты по энтальпиям образования MXO_4^- хорошо согласуются с общепринятыми "ионными" представлениями о солях щелочных металлов.

Учет остальных взаимодействий приводит к хорошему количественному согласованию для энергии гетеролитической диссоциации с потенциальной функцией Беляевой (99%). Согласие энергий кристаллической решетки несколько хуже - точность 90%. Это можно объяснить тем, что выбранные потенциалы отталкивания правильно работают на малых расстояниях (в газовых молекулах) и отклоняются от истинных на более длинных дистанциях (при переходе газ - кристалл равновесные расстояния увеличиваются).

С использованием этих потенциальных функций также рассчитаны энергии $U_{\text{КР}}^{\text{ТЕОР}}(4)$ и $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5)$. Поскольку наиболее близкое согласие с экспериментом достигается для $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(3)$ с потенциальной функцией Беляевой, то можно сделать вывод, что и наиболее надежные значения получатся для $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5)$ с потенциалом Беляевой ($U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5) = 1582, 1451, 1390$ кДж/моль для Na_2SO_4 , K_2SO_4 и K_2CrO_4 соответственно). Расчеты энергии кристаллической решетки $U_{\text{КР}}^{\text{ТЕОР}}(4)$ будут менее надежны.

На этой основе мы получили оценки энтальпий образования двухзарядных анионов SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} : $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = -651$ (из $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5) \text{Na}_2\text{SO}_4$), $\Delta_f H^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = -648$ (из $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5) \text{K}_2\text{SO}_4$), $\Delta_f H^\circ(\text{CrO}_4^{2-}) = -694$ кДж/моль (из $U_{\text{ГА}}^{\text{ТЕОР}}(5) \text{K}_2\text{CrO}_4$).

ЛИТЕРАТУРА

1. H.S.V. Jenkins et al. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, N6, p. 578-584
2. H.D.V. Jenkins. Mol. Phys., 1975, v. 30, N6, p. 1843-1852
3. А.А. Беляева и др. ЖСХ, 1980, т. 21, №6, с. 50-59
4. R.W. Wusckoff. Crystal Structures. v. 2, 1964 and Supplement
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М: Наука
6. E.V. Rydny et al. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc., 1985