

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ГАПОН

ЭНТРОПИЯ РАСТВОРЕННЫХ ИОНОВ В СВЯЗИ С ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 IV 1947)

Таблица энтропий растворенных ионов в связи с положением соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, а также графическое представление периодической зависимости энтропии растворенных ионов от порядкового номера элемента были даны Капустинским (1). Установленная Капустинским (2) зависимость между энтропиями растворенных ионов и радиусами их связывает изменение энтропии ионов в периодической системе с соответствующим изменением радиусов ионов. Представляла интерес попытка найти непосредственную количественную связь энтропии растворенных ионов с местом, занимаемым элементами в периодической системе. Это удалось выполнить для ионов, имеющих конфигурацию инертного газа, а именно типа F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

Обозначим энтропии растворенных катионов через $S_{M+n_1}^0$, $S_{M+n_2}^0$; соответствующие валентности через n_1 , n_2 ; энтропия ионов галогенов — через S_X^- . Тогда из рассмотрения энтропий ионов металлов и галогенов можно установить несколько частных зависимостей, позволяющих составить одну общую функциональную зависимость между энтропиями ионов, имеющих конфигурацию инертного газа. Экспериментальные значения энтропии растворенных ионов взяты из работы Латимера, Пиндера и Смита (3); экспериментальное значение энтропии иона стронция взято из работы Капустинского и Дезидериевой (4).

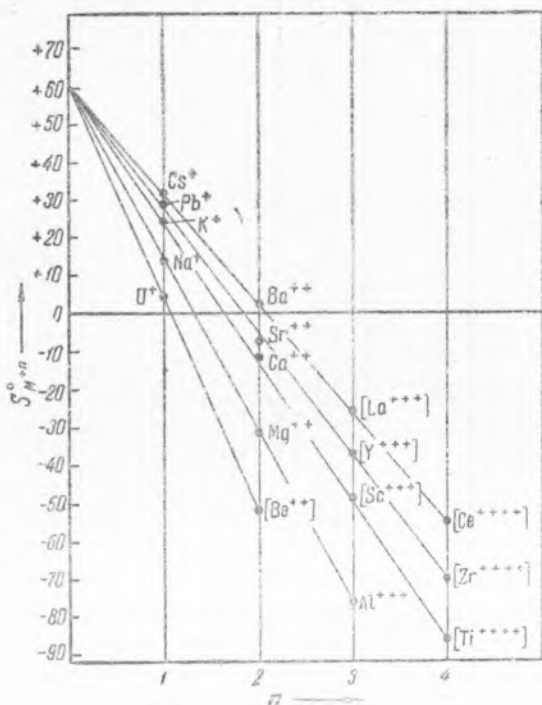


Рис. 1. Зависимость энтропии катионов от энтропии ионов галогенов

Анализ экспериментальных величин энтропии растворенных ионов приводит к следующим результатам. Энтропия ионов щелочных и щелочно-земельных металлов зависит линейно от энтропии ионов галогенов; очевидно, что и энтропия ионов щелочных металлов зависит линейно от энтропии ионов щелочно-земельных металлов. Тангенс угла наклона прямой $S_{M+n}^0 = f(S_{X-}^0)$ округленно равняется $\frac{2}{3}n$, т. е. $\frac{1}{n} \Delta S_{M+n}^0 \approx \frac{2}{3} \Delta S_{X-}^0$. Из существования этой функциональной зависимости вытекает, что

$$\frac{n_2}{n_1} S_{M+n_1}^0 - S_{M+n_2}^0 = \text{const} = \alpha_{n_1 n_2} \quad (1)$$

и

$$S_{M+n}^0 - \frac{2}{3} n S_{X-}^0 = \text{const} = \beta_n \quad (2)$$

Между константами α и β существует очевидная связь:

$$\alpha_{n_1 n_2} = \frac{n_2}{n_1} \beta_{n_1} - \beta_{n_2} \quad (3)$$

Далее, константы α и β зависят от n :

$$\alpha_{n_1 n_2} = 4 \left(\frac{n_2 - n_1}{n_1} \right) \beta_0 \quad (4)$$

$$\beta_n = (4 - 3n) \beta_0 \quad (5)$$

Чисто эмпирически установлено, что

$$\beta_0 = 15,3 \text{ кал/моль} \cdot 1^\circ \quad (6)$$

Наконец, энтропия катионов данного периода зависит линейно от валентности катионов, с характерным для каждого периода тангенсом угла наклона прямой, причем все прямые стремятся к одному пределу (при $n=0$). Объединяя эти частные зависимости, находим общую формулу:

$$S_{M+n}^0 = 4\beta_0 - \frac{2}{3} \left(\frac{9}{2}\beta_0 - S_{X-}^0 \right) n \quad (7)$$

Это уравнение, содержащее только одну эмпирическую постоянную β_0 , позволяет вычислить энтропии всех катионов, имеющих конфигурацию инертного газа, из энтропии ионов галогенов и валентности катиона. Подставляя в уравнение (7) численное значение β_0 , находим:

$$S_{M+n}^0 = 61,2 - \left[\frac{2}{3} (68,9 - S_{X-}^0) \right] n \quad (8)$$

Подставляя в это уравнение энтропию данного иона галогена, мы можем вычислить энтропию всех катионов, находящихся в том же периоде, что и галоген. Для каждого периода из уравнения (8) на-

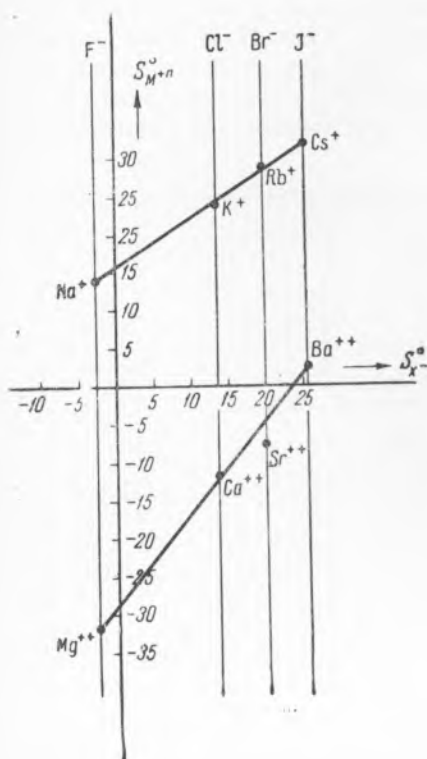


Рис. 2. Зависимость энтропии катионов от валентности

ходим (точность вычисляемой величины энтропии катиона вычислена из точности значения энтропии иона галогена):

$$\begin{aligned}
 \text{Ионы типа } F^- \quad S_{M+n}^0 &= 61,2 - 47,5n \pm 1,3, \\
 \text{„ „ } Cl^- \quad S_{M+n}^0 &= 61,2 - 36,9n \pm 0,1, \\
 \text{„ „ } Br^- \quad S_{M+n}^0 &= 61,2 - 32,8n \pm 0,1, \\
 \text{„ „ } J^- \quad S_{M+n}^0 &= 61,2 - 29,1n \pm 0,3.
 \end{aligned} \tag{9}$$

В табл. 1 приведены опытные значения энтропии катионов и вычисленные по уравнениям (9) (помещены в скобках).

Таблица 1

H^-	(-16)	Li^+	$4,7 \pm 1$
F^-	$-2,3 \pm 2$	Na^+	$14,0 \pm 0,4$ (13,7)
Cl^-	$+13,5 \pm 0,1$	K^+	$24,2 \pm 0,2$ (24,3)
Br^-	$+19,7 \pm 0,2$	Rb^+	$28,7 \pm 0,7$ (28,4)
I^-	$+25,3 \pm 0,5$	Cs^+	$31,8 \pm 0,6$ (32,1)
Be^{++}	(-52)	Al^{+++}	-76 ± 10 (-81)
Mg^{++}	$-31,6 \pm 3$ (-33,8)	Sc^{+++}	- (-49)
Ca^{++}	$-11,4 \pm 0,3$ (-12,6)	Y^{+++}	- (-37)
Sr^{++}	$-6,3$ (-4,4)	La^{+++}	- (-26)
Ba^{++}	$+2,3 \pm 0,3$ (+3,0)		

Для ионов щелочных металлов, Mg^{++} и Al^{+++} вычисленные значения энтропии лежат в пределах точности экспериментальных величин. Для Ca^{++} и Ba^{++} вычисленные значения энтропии незначительно отклоняются от опытных величин. Сильно отклоняется от опытного значения энтропия Sr^{++} .

Пользуясь уравнениями (1), (2), (4), (5), из энтропии Li^+ вычислены энтропии H^- и Be^{++} . Для четырехвалентных катионов по уравнениям (9) получаем следующие величины энтропии:

$$Ti^{++++} - 86, \quad Zr^{++++} - 70, \quad Ce^{++++} - 55.$$

Вероятно, уравнению (1) подчиняются и энтропии ионов с 18 электронами. Исходя из энтропии Ag^+ и Cd^{++} , вычислено α_{12} уравнения (1); пользуясь этим значением α_{12} , вычислены энтропии Cu^+ и Au^+ из энтропий Zn^{++} и Hg^{++} . Результаты приведены в табл. 2; экспериментальные величины для Ag^+ взяты из работы Латимера, Питцера и Смита (3), для Zn^{++} и Cd^{++} — из работы Бэйтса (5) и для Hg^{++} — из таблицы Ландольт-Бернштейна (6).

Таблица 2

Cu^+	(+12)	Zn^{++}	-25,9
Ag^+	+17,5	Cd^{++}	-14,8
Au^+	(+22)	Hg^{++}	-6,5

В заключение отметим, что уравнение (7), будучи переписано для S_{X-}^0 , позволяет вычислить энтропию иона галогена из энтропий любого катиона того же периода, что и галоген.

Сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева
Москва

Поступило
25 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Капустинский, ДАН, **30**, № 9, 795 (1941); Изв. АН СССР, ОХН, № 2—3, 99 (1944). ² А. Ф. Капустинский, ДАН, **30**, № 9, 792 (1941).
³ W. Latimer, K. Pitzer and W. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1829 (1938).
⁴ А. Ф. Капустинский and I. P. Dezideriyeva, Trans. Far. Soc., **42**, No. 2²⁵, 69 (1946). ⁵ Bates, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 592 (1939). ⁶ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., Eg. 3, 2863, 1938.