

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

ДЕЙСТВИЕ ИОНА ВОДОРОДА НА ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛЕЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 X 1951)

Зависимость теплот растворения солей в водных солевых растворах от концентрации соли в растворителе изучалась рядом авторов (<sup>1,2</sup>)\*. В частности, Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева измеряли интегральные теплоты растворения хлоридов в растворах хлоридов с другими катионами. Ими было установлено, что в тех случаях, когда кривые теплот растворения соли в растворах различных солей имеют отрицательный наклон, этот наклон тем больше, чем сильнее гидратируется катион соли в растворителе, т. е. чем больше его энергия гидратации (чем больше он увеличивает отрицательный потенциал окружающих молекул воды). Это и понятно, так как чем больше средней отрицательный потенциал молекул воды растворителя, тем он меньше увеличивается при гидратации катионов растворяемой соли и, следовательно, тем меньше количество теплоты, выделяемое при этой гидратации.

Представляло интерес, в связи с особой природой иона водорода в водных растворах, систематически изучить влияние на теплоты растворения солей присутствия в растворителе ионов  $H^+$ , например измерить теплоты растворения солей в водных растворах  $HCl$  ряда концентраций.

В калориметре с изотермической оболочкой были измерены интегральные теплоты растворения различных солей в водных растворах  $HCl$  при  $25^\circ$ . Применявшаяся методика была описана ранее (<sup>3</sup>). Концентрация получаемых растворов относительно растворяемых солей (постоянная для каждой соли) составляла около 0,05 мол. соли на 50 мол. воды (в случае  $NaCl$  — 0,17). Результаты для  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$  и  $N(CH_3)_4Br$  представлены на рис. 1 и 2. Теплота растворения  $L$  выражена в ккал на моль растворяемой соли, концентрация  $HCl$   $m$  — в молях  $HCl$  на 50 мол. воды. Кривые смещены по оси ординат с сохранением одинакового для всех кривых масштаба\*\*.

Результаты измерения интегральных теплот показывают, что увеличение концентрации  $HCl$  в растворителе ведет к уменьшению положительных и росту отрицательных тепловых эффектов растворения исследованных солей (о случае  $N(CH_3)_4Br$  будет сказано ниже). Это следует связывать с уменьшением тепловых эффектов гидратации растворяемых катионов, что по видимому, подчеркивается уменьшением отрицательных наклонов кривых от  $LiCl$  к  $KCl$ .

\* Обзор работ по этому вопросу приведен в статье (<sup>1</sup>).

\*\* Прямые на рис. 1, 2 и 3 проведены только для характеристики среднего наклона кривых.

При сопоставлении теплот растворения солей в солевых растворах (1) и в растворах HCl обнаруживается, что действие иона водорода на теплоты растворения солей связано с особой природой иона  $H_3O^+$  в водных растворах.

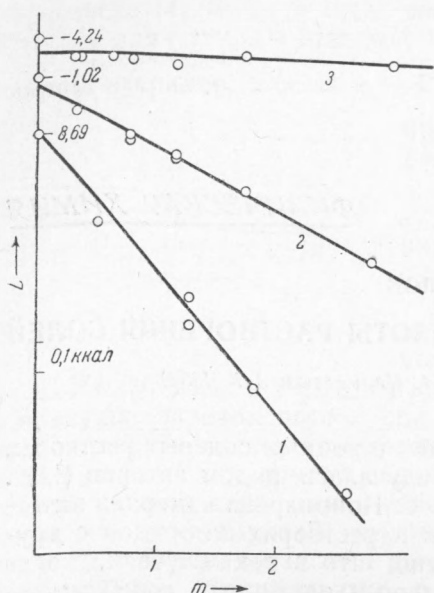


Рис. 1. Интегральные теплоты растворения LiCl (1), NaCl (2) и KCl (3) в водных растворах HCl

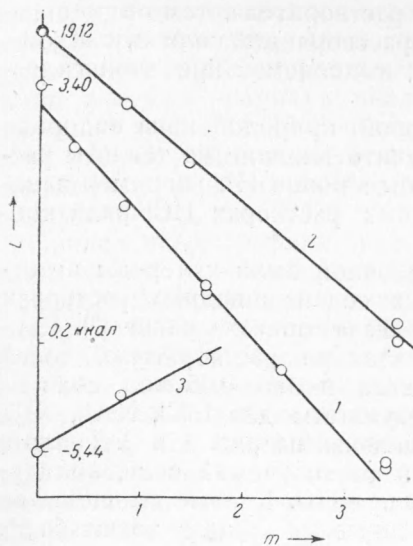


Рис. 2. Интегральные теплоты растворения  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (1),  $CaCl_2$  (2) и  $N(CH_3)_4Br$  (3) в водных растворах HCl

процесс перемещения протона был подробно рассмотрен Берналом и Фаулером (5). Он связан, во-первых, с тем, что при контакте иона гидроксония

В самом деле, влияние на теплоты растворения солей присутствия в растворителе гидратирующихся ионов тем сильнее, чем больше энергия гидратации этих ионов (1). Из рис. 3 видно, что ион водорода действует на теплоту растворения NaCl сильнее, чем ион  $Li^+$ . Между тем, теплота гидратации иона  $H_3O^+$  безусловно меньше, чем иона  $Li^+$ .  $H_{Li^+} = 136$  ккал, теплоту гидратации иона  $H_3O^+$  можно оценить, используя величину сродства молекулы воды к протону  $P_{H_3O} = -180$  ккал (4) и теплоту гидратации иона  $H^+$  (протона)  $H_{H^+} = 276$  ккал\*.  $H_{H_3O^+} = H_{H^+} - P_{H_3O} = 96$  ккал. Таким образом,  $H_{H_3O^+} < H_{Li^+}$ . Величина  $H_{H_3O^+}$  никак не согласуется с действием иона водорода на теплоту растворения NaCl.

Радиус однозарядного иона  $H_3O^+$ , вероятно, приблизительно равен радиусу молекулы воды (1,38 Å) и поэтому близок к радиусу иона  $K^+$  (1,33 Å). Если бы действие иона водорода на теплоты растворения солей сводилось к действию иона  $H_3O^+$ , то оно было бы близко к действию иона  $K^+$ . На рис. 3 проведена часть кривой интегральных теплот растворения NaCl в растворах KCl (теплоты растворения измерены нами). Видно, что действие иона  $K^+$  отличается от действия иона водорода даже по знаку. Объяснение действия иона водорода в водных растворах на теплоты растворения солей следует искать в его особой природе.

Известно, что избыточный (по сравнению со стехиометрической формулой  $H_2O$ , внедрившийся в молекулу) протон в водных растворах не связан с какой-либо определенной молекулой воды, а постоянно перемещается от одной молекулы к соседней. Этот процесс перемещения протона был подробно рассмотрен Берналом и Фаулером (5). Он связан, во-первых, с тем, что при контакте иона гидроксония

\* Выбор системы теплот гидратации ионов, определяемой способом деления суммы теплот гидратации аниона и катиона на слагаемые, в данном случае несуществен, так как сопоставляются величины, относящиеся к одной и той же системе — по Берналу и Фаулеру (5). Здесь также достаточна оценка величины  $H_{H_3O^+}$ .

с молекулой воды, исходной конфигурации ( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и второй, в которой избыточный протон перешел к соседней молекуле ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ), соответствует равная энергия, вследствие чего обе конфигурации равновероятны, и, во-вторых, с тем, что при тесном контакте и соответствующей ориентации молекул в воде потенциальный барьер для перемещения протона может быть весьма мал. Сравнительно свободным перемещением протона по молекулам воды, как известно, объясняется аномально большая электрохимическая подвижность иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  (и  $\text{OH}^-$ ) в водных растворах. Движение протона, вероятно, представляет собой «скачкообразные» перемещения от одной молекулы воды к соседней.

Поскольку избыточные протоны перемещаются по всем молекулам воды раствора, они сообщают этим молекулам (просто в силу того, что известную часть времени пребывают в каждой из них) некоторый небольшой положительный заряд  $\epsilon$ . Поэтому каждая молекула воды в растворе кислоты в среднем представляет собой ион  $\text{H}_{2+\frac{\epsilon}{e}}\text{O}^{\frac{\epsilon}{e}+}$ , где

$e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  растет с ростом концентрации кислоты. В разбавленных растворах кислоты  $\epsilon \ll e$ , так как оно представляет собой средний заряд молекулы воды за достаточно большой промежуток времени, только небольшую часть которого в молекуле пребывает избыточный протон (эта часть, очевидно, растет с ростом концентрации кислоты). Эффективная (взаимодействующая по закону Кулона) величина заряда  $\epsilon$  меньше  $e/n$  ( $n$  — число молей воды на моль  $\text{HCl}$

в растворе). Говорить об ионе  $\text{H}_{2+\frac{\epsilon}{e}}\text{O}^{\frac{\epsilon}{e}+}$  имеет смысл постольку, поскольку среднее время пребывания избыточного протона в одной молекуле воды, вероятно, много (по порядку величины) меньше времени пребывания молекулы воды во временных положениях равновесия в структуре воды, а также вблизи ионов.

Существование заряда  $\epsilon$  приводит к тому, что в растворе кислоты молекулы воды, гидратирующие катионы растворяемых солей получают от них некоторое дополнительное отталкивание. Энергия этого отталкивания уменьшает теплоту гидратации растворяемых катионов и, следовательно, уменьшает положительные и увеличивает отрицательные тепловые эффекты растворения. Вместе с тем молекулы воды в растворе кислоты получают некоторое дополнительное притяжение к анионам растворяемых солей. Однако, главным образом в силу большего радиуса анионов, взаимодействие с катионами превалирует. Этим и может быть объяснен наблюдаемый ход кривых интегральных теплот растворения солей в растворах  $\text{HCl}$ .

Можно было предположить, что в случаях, когда размер катиона растворяемой соли превосходит размер аниона, будут иметь место кривые интегральных теплот растворения с положительным наклоном. Это подтвердилось на примере теплот растворения бромистого тетраметилламмония  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$  (рис. 2).

В связи с предлагаемой интерпретацией действия иона водорода

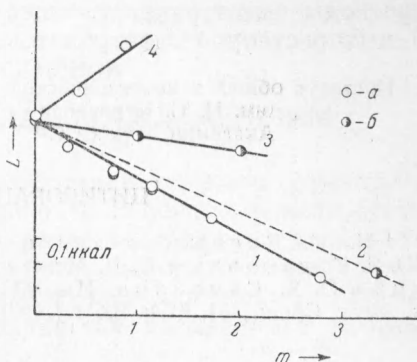


Рис. 3. Интегральные теплоты растворения  $\text{NaCl}$  в водных растворах  $\text{HCl}$  (1),  $\text{MgCl}_2$  (2),  $\text{LiCl}$  (3) и  $\text{KCl}$  (4).  $a$  — настоящая работа,  $b$  — по данным Н. К. Воскресенской и К. С. Пономаревой,  $m$  — концентрация электролита в раствори- теле в молях на 50 мол. воды

на теплоты растворения солей обнаруживаемый эффект может быть использован для оценки координационных чисел ионов в водных растворах, т. е. средних чисел молекул воды, составляющих в водных растворах непосредственное окружение ионов. При этом оказывается, что в разбавленных растворах координационные числа всех исследованных ионов близки к четырем, из чего можно заключить, что структура воды имеет определяющее значение для структуры разбавленных водных растворов электролитов.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
26 IX 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, ЖФХ, **20**, 443 (1946).  
<sup>2</sup> Ю. Я. Каганович и К. П. Мищенко, ЖОХ, **21**, 28 (1951). <sup>3</sup> А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 337 (1950). <sup>4</sup> F. Hund, Zs. phys. Chem., **31**, 81 и **32**, 1 (1925). <sup>5</sup> Д. Бернал и Р. Фаулер, УФН, **14**, 586 (1934).