Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ХИМИЯ

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

О НАПРАВЛЕНИИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА ТИПА $2AX + BY_2 = 2AY + BX_2$

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 6 V 1954)

Нами были выведены уравнения, связывающие тепловые эффекты и радиусы ионов для реакций четырех типов между солями ионного строения с одинаковой валентностью одноименных ионов ([1]). Было показано, что экзотермические реакции направляются в сторону соединения ионов с возможно более близкими радиусами (правило радиусов). Очевидно, что в этом выводе можно радиусы заменить обобщенными моментами (правило обобщенных моментов), так как для реакций указанных четырех типов обобщенные моменты ионов одного знака обратно пропорциональны радиусам.

В настоящей работе мы, идя тем же путем, находим общие выражения, связывающие направления экзотермических реакций обмена с характеристиками ионов при различной валентности катионов. Тепловой эффект реакции, указанной в заглавии, может быть рассчитан как алгебраическая сумма энергий решеток U четырех солей:

$$-\Delta H = 2U_{AY} + U_{BX_2} - (2U_{AX} + U_{AY_2})\ \text{ккал/моль}.$$

Выразив энергии решеток при помощи первой формулы А. Ф. Капустинского

$$U = 256\,\frac{nZ_1Z_2}{r_1 + r_2}\ \text{ккал/моль}, \qquad (1)$$

где n — число ионов в соли; Z_1 и Z_2 — соответственно, валентность катиона и аниона; r_1 и r_2 — их радиусы, и обозначив соответствующими строчными буквами радиусы 4 ионов, участвующих в реакции, получаем после небольших преобразований:

$$-\Delta H = 512\,\frac{(y-x)\,[xy + (3a^2 - 2b^2) + (3a - 2b)\,(y + x)]}{(a + x)\,(a + y)\,(b + x)\,(b + y)}\,. \qquad (2)$$

Положим $y > x$ и исследуем, при каких соотношениях радиусов реакция, приведенная в заглавии, окажется экзотермической ($-\Delta H > 0$). Очевидно, что достаточно рассмотреть условия, при которых положительно выражение, стоящее в квадратных скобках (обозначим его через D).

а) Очевидно, что при $a \geqslant b$ выражение D окажется положительным. Из 20 комбинаций, которые можно составить из 5 щелочных катионов и 4 двухвалентных (Mg, Ca, Sr, Ba), соотношению $a \geqslant b$ отвечают 13 (мы рассматриваем эти катионы потому, что к их солям наиболее применимы выводы, основанные на чисто электростатических представлениях).

б) Условие $a \geqslant b$ не необходимо, чтобы $-\Delta H$ оказалось положительным. Легко показать, что если $3a^2 \geqslant 2b^2$, то $3a > 2b$ и, таким образом, выражение D окажется положительным. Соотношению $3a^2 \geqslant 2b^2$, но $a < b$, отвечают комбинации катионов: Na — Ca, K — Ba.

в) Если $3a^2 < 2b^2$, то, возможно, $3a > 2b$. Этим соотношениям отвечают пары: Li — Ca, Na — Sr, Na — Ba. Выражение D может оказаться положительным при достаточно больших значениях x и y. Покажем, что все известные радиусы анионов (включая и термохимические, которые мы заимствуем из (²)) имеют эти достаточно большие значения. Произведение этих значений для наименьших анионов F' и NH_2': $yx = 1{,}33 \cdot 1{,}30 = 1{,}729$. Разность $3a^2 - 2b^2$ имеет минимальное значение (максимальное по абсолютной величине) для пары Na — Ba: $3a^2 - 2b^2 = -1{,}2$. Таким образом, даже в самом неблагоприятном случае $xy > | 3a^2 - 2b^2 |$, следовательно, в реальных случаях всегда $D > 0$.

г) В случае $3a < 2b$ (следовательно, $3a^2 < 2b^2$) знак D также зависит от x и y (пары Li — Sr, Li — Ba). Найдем, какова эта зависимость:

$$\frac{\partial D}{\partial x} = y + (3a - 2b), \qquad \frac{\partial D}{\partial y} = x + (3a - 2b).$$

Так как наименьшее значение $3a - 2b = -0{,}52$ (комбинация Li — Ba), то очевидно, что обе производные всегда положительны. Таким образом, значение D увеличивается с возрастанием радиусов анионов. В отличие от реакций, в которых $3a > 2b$ (при $3a^2 < 2b^2$), в рассматриваемом случае не все комбинации анионов могут обеспечить положительное значение D.

Радиусы галоидных ионов, даже пара $F' - Cl'$, достаточно велики, чтобы реакция оказалась экзотермичной в случае Li — Sr, но реакция между солями Li и Ba согласно уравнению (2) может быть экзотермичной только в случае обмена иодидов с солями, имеющими еще больший анион; из известных одновалентных анионов таковым является анион JO_4' (²).

Таким образом, в случаях а, б, в знак теплового эффекта определяется только радиусами катионов, в случае г—знак теплового эффекта зависит также от значений радиусов анионов. Только в случаях $a > b$ реакция направлена в сторону соединения большего катиона с бо́льшим анионом, таким образом, только в случае $a > b$ рассматриваемые реакции идут так же, как реакции между солями с одинаковой валентностью одноименных ионов, если связывать направление реакции с радиусами.

Найдем связь направления рассматриваемых реакций обмена с обобщенными моментами. Положим $y > x$, т. е. $\mu_x > \mu_y$.

а) Если $a \geqslant b$, то, понятно, $\mu_B > \mu_A$.

б) Если $3a^2 \geqslant 2b^2$, то $\frac{3}{\mu_A^2} \geqslant \frac{8}{\mu_B^2}$, $\mu_B \geqslant 1{,}63\ \mu_A$.

в) Если $3a^2 < 2b^2$, но $3a \geqslant 2b$, то $\mu_B \geqslant 1{,}33\ \mu_A$.

г) Если $3a < 2b$, то $\mu_B \leqslant 1{,}33\,\mu_A$.

Таким образом, экзотермические реакции в случаях а, б, в направлены в сторону соединения ионов с близкими обобщенными моментами, т. е. аналогично реакциям с одинаковыми валентностями одноименных ионов. В случае г возможны отклонения от этой закономерности, потому что, как видно из последнего неравенства, в этом случае μ_B может быть и больше и меньше μ_A.

Из 20 возможных комбинаций одно- и двухвалентных катионов с оболочкой инертных газов последнему соотношению (г) отвечают, как мы говорили выше, всего две (Li — Sr, Li — Ba).

Таким образом, для суждения о направлении реакций обмена правило обобщенных моментов является значительно более общим, чем правило радиусов.

Вычисленные нами по теплотам образования солей тепловые эффекты 85 реакций обмена между фторидами, хлоридами, бромидами и иодидами Li, Na, K, Rb, Cs и Mg, Ca, Sr, Ba расходятся по знаку с тепловыми эффектами, следующими из уравнения (2), только в 6 реакциях между солями Li и Sr, также в реакциях хлорида и бромида лития с иодидом кальция (две реакции). В реакциях с участием комплексных анионов (OH', NO_3', NO_2', CH_3COO'), для которых использовались термохимические радиусы, расхождения в знаках результатов обоих расчетов найдены только для реакций с участием нитритов. В случае нитратов и последовательность реакций, расположенных в порядке увеличения тепловых эффектов, не вполне отвечает той, которая требуется уравнением (2).

Эти результаты не изменились при использовании для энергии решеток второго уравнения А. Ф. Капустинского ([3])

$$U = 287{,}2\frac{nZ_1Z_2}{r_1+r_2}\left(1-\frac{0{,}345}{r_1+r_2}\right).$$

Принимая во внимание, что энергии решеток типа BX_2 выражаются сотнями калорий (например, $MgCl_2$ около 600 кал/моль), а даже второе, улучшенное уравнение А. Ф. Капустинского не претендует на точность больше 1—2%, нельзя ожидать количественного согласования расчета по уравнению с опытом (т. е. с тепловым эффектом, получаемым из теплот образования солей). Ошибка расчета по энергиям решеток в наиболее неблагоприятном случае может достигать десятков килокалорий. Тем не менее выведенное нами уравнение (2), так же как и уравнение, данное в предыдущей работе ([1]), позволяют сделать заключения о направлении реакций обмена, оправдывающиеся в подавляющем большинстве случаев, и указывают на общность правила обобщенных моментов, вместе с тем отмечая принципиальные пределы его применимости (случай $3a < 2b$).

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

Поступило
22 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. К. Воскресенская, ДАН, 81, № 4, 585 (1951). [2] К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 36, 37. [3] А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, в. 7—8, 497 (1943).