

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БИНАРНЫХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.М.АСАДОВ*, А.С.АББАСОВ**

Институт неорганической и физической химии НАН Азербайджана*

AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 31

*Институт физики** НАН Азербайджана*

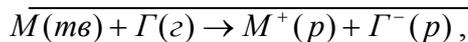
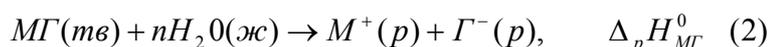
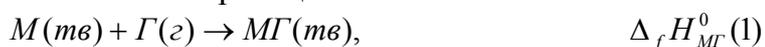
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33

Термохимическая схема расчета энтальпии растворения $\Delta_r H^0$ при 298К бинарных ионных соединений составлена исходя из закона Гесса. Ионные соединения галогенидов щелочных металлов МГ (М=Li, Na, K, Rb, Cs; Г=F, Cl, Br, I) были выбраны в качестве модельных веществ. Надежность рассчитанных значений $\Delta_p H_{MG}^0$ при 298К соединений МГ проверена сравнением их с экспериментальными данными. Рассчитанные значения $\Delta_p H_{MG}^0$ находятся в хорошем согласии с опытными значениями $\Delta_r H_{MG}^0$. Значения $\Delta_r H_{MG}^0$ при 298К соединений изменяются закономерно как в ряду MF-MI (М=Li, Na, K, Rb, Cs), так и LiI-CsI (Г=F, Cl, Br, I).

Точные и приближенные методы расчета термодинамических параметров химических реакций и свойств химических соединений позволяют оценить недостающие экспериментальные данные [1]. Термохимические расчеты дают возможность определить различные термодинамические параметры, например, энтальпию растворения, теплоту сольватации и гидратации, энергию химических связей в молекулах и т.д. Поэтому задача нахождения корректных значений термодинамических свойств представляется по-прежнему актуальной.

В данной статье приведена термохимическая схема расчета энтальпии растворения $\Delta_p H_{MG}^0$ при 298К бинарных ионных соединений. В качестве модельных веществ использовали галогениды щелочных металлов МГ (М=Li, Na, K, Rb, Cs; Г=F, Cl, Br, I). Для этих соединений и их ионов в воде известны термодинамические свойства при стандартных условиях [1-4]. Полные данные по энтальпиям растворения этих соединений в воде отсутствуют. Значения $\Delta_p H_{MG}^0$ при 298К известны для шести соединений МГ (М=Na, K; Г=Cl, Br) [2].

Тепловые эффекты растворения соединений типа МГ в воде обычно небольшие. Поэтому в стандартных условиях возникают экспериментальные трудности точного определения $\Delta_p H_{MG}^0$ соединений. Процесс образования и растворения в воде ионных соединений типа МГ запишем следующими термохимическими реакциями:



где $\Delta_f H_{M\Gamma}^0$, $\Delta_f H_{M^+}^0$, $\Delta_f H_{\Gamma^-}^0$ - стандартные энтальпии образования соединений МГ и ионов M^+ , Γ^- в воде, $\Delta_p H_{M\Gamma}^0$ - стандартная энтальпия растворения соединения МГ в воде. Индексы и коэффициенты в (1)-(4) пропущены для простоты.

Таблица 1.

Энтальпия образования при 298К ($-\Delta_f H^0$, кДж/моль) ионов галогенов и щелочных металлов в воде.

ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	Э
$\Delta_f H^0$ [3]	278.4	240.6	252.3	251.0	528.1	333.8	167.2	121.5	57.7

Таблица 2.

Энтальпия образования при 298К ($-\Delta_f H^0$, кДж/моль) галогенов и щелочных металлов [1]

M	Li	Na	K	Rb	Cs
MF	616	575.3	568.4		555.2
MCl	408.6	411.7	436.7	435.2	442.8
MBr	351.1	361.4	393.7	394.5	406.0
MI	272.9	290.6	330.3	333.9	349.2

Таблица 3.

Результаты расчета значений энтальпии растворения при 298К ($\Delta_f H^0_{MG}$, кДж/моль) галогенидов щелочных металлов в воде.

M	Li	Na	K	Rb	Cs
MF	+4.4	+0.9	-17.7		-36.7
MCl	-37	+4.0	+17.2	+17.0	+17.5
MBr	-48.9	-0.7	+19.9	+22.0	+26.4
MI	-63.2	-7.9	+20.3	+25.2	+33.4

Таблица 4.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений энтальпии растворения при 298 К ($\Delta_f H^0_{MG}$, кДж/моль) галогенидов щелочных металлов в воде, для nH_2O $n=400$ моль.

MG	$\Delta_f H^0_{MG}$, кДж/моль	
	расчет	эксперимент[2]
LiCl	-37.0	-36.4
NaCl	+4.0	+4.3
KCl	+17.2	+17.6
LiBr	-48.9	-48.5
NaBr	-0.7	-0.3
KBr	+19.9	+20.3

Значения $\Delta_p H^0_{MG}$ соединений (1)-(2) можно оценить в рамках закона Гесса. Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется природой, агрегатным состоянием и температурой начальных и конечных веществ при $V=const$ и $p=const$. Исходя из (1)-(4) можем записать

$$\Delta_f H_{M^=}^0 + \Delta_f H_{I^-}^0 = \Delta_f H_{MI^=}^0 + \Delta_p H_{MI^=}^0 \quad (5)$$

$$\Delta_p H_{MI^=}^0 = \Delta_f H_{MI^=}^0 + \Delta_f H_{I^=}^0 - \Delta_f H_{MI^=}^0 \quad (6)$$

Известные значения энтальпии образования $\Delta_f H^0$ ионов M^+ и I^- в воде и соединений типа MI не сильно отличаются друг от друга [2,3]. В Табл. 1 и 2 приведены данные [3] $\Delta_f H_{MI^=}^0$ использованные нами как исходные при расчетах соединений MI .

Энтальпии растворения $\Delta_p H_{MI^=}^0$ при 298К галогенидов щелочных металлов в воде были вычислены нами с помощью уравнения (6). Данные приведены в Таблице 3. Надежность данных $\Delta_p H_{MI^=}^0$ при 298К проверяли сравнением их с экспериментальными значениями.

Рассчитанные и экспериментальные значения для шести галогенидов щелочных металлов $MI(M=Na, K; I=Cl, Br)$ приведены в Табл. 4. Как можно видеть из Табл. 4, сходимость расчетных и экспериментальных значений $\Delta_p H_{MI^=}^0$ при 298К для растворения 1моль хлоридов (бромидов) натрия (калия) в 400моль воды вполне удовлетворительная за исключением $NaBr$.

Значение энтальпии растворения неорганических веществ в различных растворителях обычно сильно зависит от концентрации растворителя. Поэтому в точных расчетах термодинамических свойств веществ необходимо сделать соответствующие поправки. Значения энтальпии растворения соединений также чувствительны к изменению состава и природы соединения и растворителя.

В водных растворах для процесса $NaCl+nH_2O(ж) \rightarrow NaCl$ в $nH_2O(ж)$ известны следующие данные: $n=200, \Delta_p H_{NaCl}^0 = 5.1 \text{ Дж/моль}$ [4]; $n=400, \Delta_p H_{NaCl}^0 = 4.3 \text{ кДж/моль}$ [2].

В полученных значениях энтальпии растворения $\Delta_p H_{MI^=}^0$ галогенидов щелочных металлов обнаруживается закономерное изменение в ряду $MI-MI$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) и $LiI-CsI$ ($I=F, Cl, Br, I$). Аналогичная закономерность в ряду соединений $MI-MI$ известна также для энергии химической связи и длины связи в молекулах типа MI .

1. В.А.Киреев, *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. М.: Химия, (1970) 519.
2. И.Т.Гороновский, Ю.П.Назаренко, Е.Ф.Некряч, *Краткий справочник по химии*. Киев: Наукова Думка, (1974) 829.
3. Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский, *Справочник термодинамических величин*. М.: Атомиздат, (1971) 240.
4. М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин, *Общая и неорганическая химия*. М.: Химия, (1981) 171.

BİNAR İON BİRLƏŞMƏLƏRİN HƏLLOLMA ENTALPIYASININ HESABLANMASI

M.M. ƏSƏDOV, A.S.ABBASOV

Binar ion birləşmələrin həllolma entalpiyasını $\Delta_h H_{MI}^0$ hesablamaq üçün termokimyəvi sxem qurulmuşdur. Model maddələr kimi qələvi metalların haloqenidləri $MI(M=Li, Na, K, Rb, Cs; I=F, Cl, Br, I)$ seçilmişdir. Hesablanmış həllolma entalpiyasının $\Delta_h H_{MI}^0$ qiymətləri təqribi qiymətlərlə müqayisə edilmişdir. Hesablanmış qiymətlər təqribi qiymətlərlə yaxşı uyğunluq təşkil edir. $MI-MI(M=Li, Na, K, Rb, Cs)$ və $LiI-CsI(I=F, Cl, Br, I)$ sıralarında birləşmələrin həllolma entalpiyalarının qiymətləri qanunauyğun şəkildə dəyişir.

CALCULATION OF DISSOLUTION ENTHALPY BINARY IONIC COMPOUNDS

M.M.ASADOV, A.S.ABBASOV

Thermochemical scheme of calculation of dissolution enthalpy $\Delta_{dis}H_{MH}^0$ of binary compounds at 298K was composed by using Hess law. Ionic compounds of alkaline metal halogenides MH (M=Li, Na, K, Rb, Cs; H=F, Cl, Br, I) were used as model substances. Reliability of calculated $\Delta_{dis}H_{MH}^0$ values of MH-compound at 298K has been examined by its comparison with experimental data. Calculated $\Delta_{dis}H_{MH}^0$ values were in good agreement with experimental values of. Values of $\Delta_{dis}H_{MH}^0$ of compounds at 298K are naturally changed both as in number of MF-MI (M=Li, Na, K, Rb, Cs), and as in number of LiH-CsH(H=F, Cl, Br, I).

Редактор: А.Гарибов