## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 536.75

# ЭНТРОПИЯ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ ($S^2P^6$)

А.Г. Рябухин
e–mail: Vic@fizchim.tu–chel.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 7 октября 2000 г.

По определению энтропия гидратации равна разности энтропий образования иона в растворе и в газовой фазе. Стандартная энтропия иона в газовой фазе вычисляется по теоретическому уравнению Закура–Тетроде [1]:

$$S^0(\mathrm{Me}^{Z+}, r, 298) = 108{,}745 + \frac{3}{2}R\ln A + R\ln q_0\,, \qquad (1)$$

где $A$ — относительная атомная масса; $q_0$ — мультиплетность электронной структуры ($q_0 = k + 1$, $k$ — число неспаренных электронов). Для структуры $s^2p^6$ $q_0 = 1$.

Стандартная энтропия иона в водном растворе рассчитывается по уравнению [2]:

$$S^0(\mathrm{Me}^{Z+}_{\text{р–р}},\ 298) = 203{,}772 + \frac{3}{2}R\ \ln\ (A + 108{,}092) - R\ \ln Z - \frac{221{,}7764\sqrt{Z^2+1}}{r_1}\,, \qquad (2)$$

$r_1 = r_{\text{кр}} + 0{,}569$, ангстрем; $r_{\text{кр}}$ — радиус катиона [3]; 0,569 — длина диполя молекулы воды [2].

Энтропии образования определяются исходя из свойств $P$–потенциала [4]:

$$\Delta_f S = P + S\,, \qquad (3)$$

$$P(\mathrm{Me}^{Z+},\ r,\ 298) = -S^0(\mathrm{Me}^0,\ k,\ 298) + 20{,}867Z\,, \qquad (4)$$

$$P(\mathrm{Me}^{Z+}_{\text{р–р}},\ 298) = -S^0(\mathrm{Me}^0,\ k,\ 298) + 65{,}285Z\,. \qquad (5)$$

Из приведенных уравнений получаем:

$$\Delta_r S(\mathrm{Me}^{Z+}) = 95{,}027 - R\ \ln Z + \frac{3}{2}R\ln\frac{A + 108{,}092}{A} - \frac{221{,}7764\sqrt{Z^2+1}}{r_1} - R\ \ln q_0\,. \qquad (6)$$

Энтропия и $P$–потенциал даны в *Дж · моль*$^{-1}$ · К$^{-1}$.

В табл. 1—4 приведены результаты расчетов энтропий гидратации катионов по (6). Величины $\Delta_r S$ получены впервые и могут использоваться как справочные. Уравнение (6) справедливо для катионов с любой электронной структурой. Из (1)—(5) следует, что стандартная энтропия металла необходима для расчета энтропии образования иона в газовой фазе и в водном растворе. Для определения энтропии гидратации достаточно знания атомной массы, зарядности, мультиплетности и эффективного радиуса катиона.

Из сравнения данных таблиц (графа 3) видно, как сильно упорядочивается система катион–вода с ростом зарядности катиона.

*Таблица 1*

**Ионы щелочных металлов**

| № | | $Li^+$, 0,61440 | $Na^+$, 0,94880 | $K^+$, 1,33053 | $Rb^+$, 1,48148 | $Cs^+$ 1,67702 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $A$ | 6,941 | 22,990 | 39,083 | 85,468 | 132,905 |
| 2 | $S^0(Me^0, k, 298)$ | 29,160 | 51,330 | 64,730 | 76,730 | 84,350 |
| 3 | $-\Delta_r S(Me^+)$ | 34,988 | 89,168 | 48,377 | 47,737 | 37,193 |

*Таблица 2*

**Ионы щелочно–земельных металлов**

| № | | $Mg^{+2}$, 0,71864 | $Ca^{+2}$, 1,01202 | $Sr^{+2}$, 1,15779 | $Ba^{+2}$, 1,36369 | $Ra^{+2}$, 1,38269 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $A$ | 24,305 | 40,078 | 87,620 | 137,330 | 226,025 |
| 2 | $S^0(Me^0, k, 298)$ | 32,700 | 41,600 | 55,76 | 62,50 | 69,00 |
| 3 | $-\Delta_r S(Me^{2+})$ | 274,724 | 208,092 | 187,897 | 160,084 | 159,953 |

*Таблица 3*

**Трехзарядные ионы**

| № | | $Al^{+3}$, 0,58917 | $Sc^{+3}$, 0,73438 | $Y^{+3}$, 0,92886 | $La^{+3}$, 1,11482 | $Ce^{+3}$, 1,08124 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $A$ | 26,982 | 44,996 | 88,906 | 138,906 | 140,120 |
| 2 | $S^0(Me^0, k, 298)$ | 28,300 | 34,800 | 59,910 | 56,850 | 71,470 |
| 3 | $-\Delta_r S(Me^{3+})$ | 500,033 | 436,902 | 372,398 | 323,433 | 331,956 |

*Таблица 4*

**Четырехзарядные ионы**

| № | | $Ti^{+4}$, 0,61520 | $Zr^{+4}$, 0,80150 | $Hf^{+4}$, 0,78297 | $Th^{+4}$, 1,03411 | $Ce^{+4}$, 0,96920 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $A$ | 47,880 | 91,224 | 178,490 | 232,038 | 140,120 |
| 2 | $S^0(Me^0, k, 298)$ | 30,600 | 39,000 | 43,95 | 53,42 | 71,47 |
| 3 | $-\Delta_r S(Me^{4+})$ | 756,609 | 573,89 | 586,946 | 482,617 | 583,834 |

Из данных табл. 1—4 следует, что энтропия гидратации является функцией в первую очередь зарядности ионов.

**Список литетатуры**

1. Мелвин–Хьюз Э.А.. Физическая химия. Пер. с англ. — М.: Изд–во иностр. литературы. Кн. 1, 1962. — С. 334.
2. Рябухин А.Г. Стандартная энтропия катионов ($s^2p^6$) в водном растворе. — Челябинск: Изв. УНЦ УрО РАН. — 2000. — № 2. — С. 32—35.
3. Ryabuchin A.G. Effective Ionic Radii. Челябинск: Высокотемпературные расплавы. — 1996. — № 1. — С. 33—38,
4. Рябухин А.Г. *P*–потенциал. — Челябинск: Изв. УНЦ УрО РАН. — 1999. — № 3. — С. 23—25.