

УДК 541.8

## СПОСОБ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТАЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ НА ОСНОВЕ СВОЙСТВ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II) И ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(III) ИОНОВ

© 2008 Рубцов В. И.<sup>1</sup>, Непокупная Т. А.

Предложен новый способ экспериментального определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов делением суммарных величин. Метод основан на допущении о близости свойств гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов.

Невозможность прямого экспериментального определения термодинамических характеристик сольватации ( $\Delta_s G_T^\circ$ ,  $\Delta_s H_T^\circ$ ,  $\Delta_s S_T^\circ$ ) индивидуальных ионов и несовершенство известных методов теоретического расчета оставляет актуальной задачу деления экспериментальных суммарных величин стехиометрических смесей ионов на ионные составляющие [1]. Каждый из предложенных способов деления [2–5] не лишен ряда известных недостатков и данный подход, основанный на ином принципе, представляет альтернативу существующим.

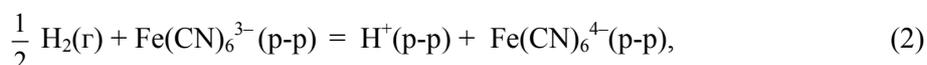
В качестве модельной пары выбраны ионы с одинаковым знаком заряда – гексацианоферрат(II),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и гексацианоферрат(III),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Примечательным для них являются совершенно одинаковые химический состав и геометрическое строение, соответствующему правильному октаэдру, что в значительной степени приближает ионы к сферическим. Указанные особенности обеспечивают идентичность строения сольватных оболочек ионов в ближнем окружении – одинаковые ориентацию координированных ионами молекул растворителя и характер ион-молекулярных взаимодействий. Выбранные анионы имеют практически одинаковые кристаллографические радиусы (0,45 и 0,44 нм для гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов, соответственно [6,7]), что позволяет предположить изоэнергетичность образования полости при переносе ионов из вакуума в раствор. Таким образом, различие гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов в процессе их сольватации предположительно проявляется только в характере электростатических кулоновских взаимодействий в соответствии с их зарядными числами.

### Теоретическая часть

По значениям стандартного потенциала гексацианоферрат (II)-гексацианоферрат (III) окислительно-восстановительного электрода  $E^{\circ(I)}$  и его температурного коэффициента в соответствии с известными термодинамическими соотношениями

$$\Delta_r G_T^\circ = -z \cdot F \cdot E_T^{\circ(I)}, \quad \Delta_r S_T^\circ = z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial E_T^{\circ(I)}}{\partial T} \right)_{p,T}, \quad \Delta_r H_T^\circ = \Delta_r G_T^\circ + T \cdot \Delta_r S_T^\circ \quad (1)$$

экспериментально определяются стандартные термодинамические характеристики реакции  $\Delta_r \Phi^\circ$  ( $\Delta_r \Phi^\circ = \Delta_r G_T^\circ$ ,  $\Delta_r H_T^\circ$ ,  $\Delta_r S_T^\circ$ )



лежащей в основе обратимой работы гальванического элемента



Алгебраическая сумма энтропий ионов в стандартном растворе  $S_T^{\circ(I)}$  в реакции (2) при температуре  $T$  определяется соотношением

$$S_T^{\circ(I)} = S_T^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}) + S_T^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{p-p}) - S_T^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{p-p}) = \Delta_r S_T^{\circ(I)} + \frac{1}{2} S_T^\circ(\text{H}_2, \text{г}) \quad (3)$$

<sup>1</sup> [V.Rubtsov@univer.kharkov.ua](mailto:V.Rubtsov@univer.kharkov.ua)

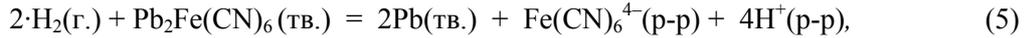
По значениям стандартного потенциала и температурного коэффициента обратимого к гексацианоферрат (II) ионам электрода второго рода, например, гексацианоферрат (II) свинцового электрода  $E^{\circ(\text{II})}$  в гальваническом элементе



экспериментально определяется иная алгебраическая сумма термодинамических характеристик ионов в растворе. Так, алгебраическая сумма энтропии ионов  $S_T^{\circ(\text{II})} = 4 \cdot S_T^{\circ}(\text{H}^+, \text{p-p}) + S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{p-p})$  определяется соотношением

$$S_T^{\circ(\text{II})} = \Delta_r S_T^{\circ(\text{II})} + 2 \cdot S_T^{\circ}(\text{H}_2, \text{г.}) - 2 \cdot S_T^{\circ}(\text{Pb}, \text{кр.}) + S_T^{\circ}(\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{кр.}). \quad (4)$$

в соответствии с реакцией, обратимо протекающей в гальваническом элементе (II)



Совместное решение уравнений (3) и (4) позволяет исключить энтропию иона водорода в растворе  $S_T^{\circ}(\text{H}^+, \text{p-p})$  и получить экспериментальную оценку соотношения между энтропиями  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ионов в растворе  $\Delta S_T'$ :

$$\Delta S_T' = 3 \cdot S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{p-p}) - 4 \cdot S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{p-p}) = 4 \cdot S_T^{\circ(\text{I})} - S_T^{\circ(\text{II})}. \quad (6)$$

Изменение энтропии ионов при сольватации  $\Delta_s S_T^{\circ}$  определяется разностью энтропии в стандартном растворе  $S_T^{\circ}(\text{p})$  и в газовой фазе  $S_T^{\circ}(\text{г})$

$$\Delta_s S_T^{\circ} = S_T^{\circ}(\text{p-p}) - S_T^{\circ}(\text{г}). \quad (7)$$

С учетом уравнения (7), соотношение (6) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta S_T'' &= 3 \cdot \Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) - 4 \cdot \Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = \\ &= \Delta S_T' - 3 \cdot S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{г}) + 4 \cdot S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{г}). \end{aligned} \quad (8)$$

Значения энтропий гексацианоферрат(II) и гексацианоферрат(III) ионов в газовой фазе  $S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{г.})$  и  $S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{г.})$  рассчитываются известными методами статистической термодинамики по молекулярным и спектральным данным [8-12].

В соответствии с известными представлениями [9, 13, 14], общее изменение термодинамических характеристик сольватации ионов  $\Delta_s \Phi_T^{\circ}$  ( $\Delta_r \Phi^{\circ} = \Delta_s G_T^{\circ}, \Delta_s H_T^{\circ}, \Delta_s S_T^{\circ}$ ) представляется суммой вкладов взаимодействий электростатического (el) и неэлектростатического (ch) характера

$$\Delta_s \Phi_T^{\circ} = \Delta_s \Phi_T^{\circ, \text{el}} + \Delta_s \Phi_T^{\circ, \text{ch}}. \quad (9)$$

Определим электростатический вклад в рамках континуальных теорий, например, теории Борна [15,16]. В наиболее простой форме для энергии Гиббса и энтропии сольватации имеем известные уравнения

$$\Delta_s G_T^{\circ, \text{el}} = - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_T} \right), \quad \Delta_s S_T^{\circ, \text{el}} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 r_i} \frac{1}{\epsilon_T^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T, \quad (10)$$

которые, не давая полного количественного согласия с экспериментом, адекватно описывают взаимосвязь параметров, в частности – влияние заряда иона  $z_i$ , радиуса  $r_i$  и диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon_T$ . С учетом близости размеров рассматриваемых анионов, электростатическая составляющая принимает вид

$$\Delta_s G_T^{\circ, \text{el}} = - z_i^2 K \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_T} \right), \quad \Delta_s S_T^{\circ, \text{el}} = z_i^2 K \frac{1}{\epsilon_T^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T, \quad (11)$$

а уравнение (8) запишется в виде

$$\Delta S_T'' = (3 \cdot z_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^2 - 4 \cdot z_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}^2) K \cdot \frac{1}{\epsilon_T^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T - \Delta_s S_T^{\circ, \text{ch}} = 12 K f_{\epsilon}(T) - \Delta_s S_T^{\circ, \text{ch}}, \quad (12)$$

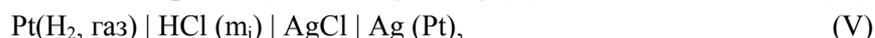
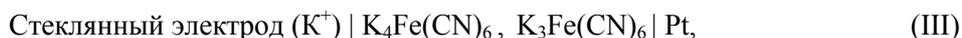
где  $K$  – некоторая постоянная одинаковая для гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов, а  $f_\varepsilon(T) = \frac{1}{\varepsilon_T^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_T$ . В предположении независимости  $\Delta_s S_T^{\circ(\text{ch})}$  от температуры, значения  $\Delta_s S_T^{\circ(\text{ch})}$  и  $K$  определяются как параметры линейного уравнения (12). Это позволяет в соответствии с принятой моделью рассчитать энтропии сольватации индивидуальных  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ионов

$$\Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 16 \cdot K + \Delta_s S_T^{\circ(\text{ch})} \quad \text{и} \quad \Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 9 \cdot K + \Delta_s S_T^{\circ(\text{ch})}. \quad (13)$$

Для энтропий сольватации ионов предложенная схема расчета реализуется полностью; для оценки энергий Гиббса и энтальпий сольватации необходимо располагать данными об энтальпиях образования данных ионов в газовой фазе.

### Экспериментальная часть

Стандартные потенциалы гексацианоферрат (II)-гексацианоферрат (III), и гексацианоферрат (II) свинцового электродов получены комбинацией стандартных ЭДС гальванических элементов без жидкостного соединения с калиевым стеклянным электродом в растворах калиевых солей. Для гексацианоферрат(II)-гексацианоферрат(III), электрода – комбинацией стандартных ЭДС гальванических элементов



для гексацианоферрат (II) свинцового электрода – комбинацией стандартных ЭДС цепи



и значений стандартных ЭДС цепей (IV) и (V) по уравнениям

$$E_T^{\circ(\text{I})} = E_T^{\circ(\text{V})} - E_T^{\circ(\text{IV})} + E_T^{\circ(\text{III})}, \quad E_T^{\circ(\text{II})} = E_T^{\circ(\text{V})} - E_T^{\circ(\text{IV})} - E_T^{\circ(\text{VI})}. \quad (13,14)$$

Измерения ЭДС в цепях (III-VI) проведены в интервале температур 278.15-333.15 К. В работе использованы стеклянные электроды с калиевой функцией марки ЭСЛ-91-07, обратимость которых проверялась в цепи (IV) в разбавленных растворах хлорида калия (<0,01 моль/кг) с использованием литературных значений коэффициентов активности хлорида калия [10]. Хлор-серебряные электроды термоэлектролитического типа [17], проверены против водородного электрода по методике [18], стандартные потенциалы взяты в [19]. Гексацианоферрат (II) свинцовые электроды, представляли собой амальгамированный свинцовый стержень (содержание свинца 99.99%), погруженный в пасту гексацианоферрата (II) свинца, полученного осаждением из подкисленного раствора ацетата свинца (II) раствором гексацианоферрата (II) калия. Все реактивы марки "ХЧ" дополнительно очищались двойной перекристаллизацией из водных растворов [20]. Вода использовалась дважды перегнанная и деаэрированная кипячением. Измерительная ячейка термостатировалась в жидкостном термостате с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Сходимость значений ЭДС составила  $\pm 0.05$ – $0.15$  мВ. Все растворы готовили весовым методом и использовались свежеприготовленными. Концентрации компонентов изучаемых растворов брались в интервале 0.00005–0.01 моль/кг, определение стандартных потенциалов гексацианоферрат (II) - гексацианоферрат (III), и гексацианоферрат (II) свинцового электродов проводилось по методике аналогичной приведенной в [21]. Значения стандартных потенциалов электродов приведены в таблице 1.

Для проведения расчетов термодинамические характеристики простых веществ взяты в [10], энтропии кристаллического гексацианоферрата (II) свинца в [22], диэлектрическая проницаемость воды в [17].

Статистическая обработка зависимости  $\Delta S_T^{\circ}$  от  $f_\varepsilon(T)$  показала линейность связи параметров уравнения (12)

$$\Delta S_T^{\circ} = (5,0495 \pm 0,0001) \cdot 10^6 - (3,92 \pm 0,03) \cdot f_\varepsilon(T), \quad (15)$$

с коэффициентом множественной корреляции 0,99998, что подтверждает справедливость предположения о независимости  $\Delta_s S^{\circ(\text{ch})}$  от температуры в изученном температурном интервале. Рассчитанные значения энтропий гидратации гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов и значения энтропии иона водорода в водных растворах при различных температурах приведены в таблице.

**Таблица 1.** Стандартные потенциалы гексацианоферрат (II)-гексацианоферрат (III),  $E^{\circ(I)}$  и гексацианоферрат (II) свинцового  $E^{\circ(II)}$  электродов и энтропии сольватации гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III), ионов в водных растворах при различных температурах

T, K	$E^{\circ(I)}$ , мВ	$-E^{\circ(II)}$ , мВ	$-\Delta_s S_T^{\circ}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$-\Delta_s S_T^{\circ}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$-S_T^{\circ}(\text{H}^+, \text{p.})$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
278.15	412,8±0,1	349,2±0,1	203	358	3
283.15	400,6±0,1	355,4±0,1	209	368	4
288.15	387,7±0,1	361,9±0,1	214	377	4
298.15	361,8±0,1	375,9±0,1	224	395	6
308.15	335,0±0,1	390,8±0,1	234	413	7
318.15	306,5±0,1	406,3±0,1	245	432	9
323.15	292,6±0,1	415,0±0,1	250	441	9
328.15	277,6±0,1	423,7±0,1	255	450	10
333.15	262,6±0,1	430,8±0,1	260	459	11

### Обсуждение результатов

Значения стандартных потенциалов гексацианоферрат (II) свинцового и гексацианоферрат (II)-гексацианоферрат (III) электродов в водных растворах при 298 К, находятся в хорошем согласии с известными литературными данными [23,24]. Рассчитанные нами энтропии гидратации индивидуальных ионов, несколько отличаются от приведенных в [25], так при 298 К для гексацианоферрат (II) иона  $-394$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $-375$  в [25]), для гексацианоферрат (III) иона  $-224$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $-212$  в [25]), соответственно. Однако данные [25] не могут считаться самосогласованными. Так, согласно приведенным в [25] энтропиям гидратации и энтропиями ионов в газовой фазе, значения  $\partial E^{\circ(I)} / \partial T$  должны быть равными  $-2,49$  мВ·К<sup>-1</sup>, что значительно отличается от большинства известных значений [26,27].

Рассчитанные нами энтропии иона водорода в водных растворах при 298,15 К подтверждаются данными Крестова [9] и являются косвенным подтверждением правильности полученных значений  $\Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ ,  $\Delta_s S_T^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$  во всем интервале температур. Эти оценки энтропий гидратации ионов могут лечь в основу расчета энтропий гидратации других ионов в интервале температур 278 - 333 К.

Описанный подход легко перенести на способ расчета термодинамических характеристик переноса  $\Delta_r \Phi_T^{\circ}$  индивидуальных гексацианоферрат (II) и гексацианоферрат (III) ионов на основе изучения температурных изменений приведенных выше гальванических элементов. В этом случае расчет реализуется для полного набора термодинамических характеристик ионов ( $\Delta_r \Phi_T^{\circ} = \Delta_r G_T^{\circ}, \Delta_r S_T^{\circ}, \Delta_r H_T^{\circ}$ ), так как не включает термодинамические характеристики частиц в газовой фазе, а определяется лишь изменением состояния ионов, связанным с изменением среды.

### Литература

1. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно- термодинамические аспекты /В.К.Абросимов, А.Г. Крестов, Г.А. Альпер и др. – М.: Наука. 1998. –247 с.
2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. –Л.: Химия. 1976.–328 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. –М.: Химия. 1976. – 488 с.

4. Marcus Y. Ion solvation. –Chichester etc., Wiley: 1985. –306 p.
5. Marcus Y. J. //Chem. Soc. Faraday Trans., 1987, v.83, N 9, p. 2985-2992.
6. Abraham M.H., Marcus Y. //J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1986, v.82, p. 3255-3274.
7. Becke A.D.// J. Chem. Phys. –1992, –v.98, p.1372-1376.
8. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. –М.: ГИТТЛ. 1956. –420 с.
9. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. –Л.: Химия, 1984. –272 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин //Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия. 1983. – 232 с.
11. Химия ферроцианидов. /И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов и др. –М.: Наука. 1971. – 320 с.
12. Marcus Y. Loewenschuss A. //Chem. Rev., 1984. v.84. p. 89-115.
13. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. –Л.: Химия. 1990. – 240 с.
14. Ионная сольватация. /Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин и др.. –М.: 1987. – 320 с.
15. Abraham M.N., Liszi J., Meszaros L. //J. Chem. Phys., 1979. v.70. p.2491-2496.
16. Bucher M., Porter T.L. //J. Phys. Chem., 1986, v.90. p.3406-3416.
17. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. –Л.: Химия. 1972. 400 с.
18. Bates R.G., Robinson R.A. //J. Solut. Chem., 1980. v. 9. N 7. p.455-456.
19. Bates R.G., Bower V.E. //J. Res. NBS., 1954. v.53. N 5. p.283-290.
20. Карякин Ю.В., Ангелов Н.Н. Чистые химические вещества. –М.: Химия. 1974. –408 с.
21. Рубцов В.И., Непокупная Т.А., Дигавцова Л.Е. //Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 573. Химия. Вып. 9(32). с.130-138.
22. Рубцов В.И., Непокупная Т.А. //Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 574. Химия. Вып. 10(33). с. 163-165.
23. Murray R.C.Jr., Rock P.A. //Electrochim. Acta. 1968. v.13. p.969-975.
24. Rock P.A. //J. Phys. Chem., 1966, v.70. N 8, p.576-580.
25. Marcus Y. Loewenschuss A. //Ann. Rep. Prog. Chem., 1984. v.81. p.81-135.
26. Nanania G.I.H., Irvine D.H., Eaton W., George P. //J. Phys. Chem., 1967. v. 71, N 7. p. 2022-2030.
27. Lin J., Breek W.G. //Canadian J. Chem. 1965. v. 43. p.766-771.

*Поступила в редакцию 25 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Rubtsov V. I., Nepokupnaya T. A. The method of the estimation of the thermodynamics of individual ions on the base of properties of hexacyanoferrate (II) and hexacyanoferrate (III) ions.

The method has been suggested for experimental determination of the thermodynamics of salvation of individual ions by division of total characteristics. The method is based on the assumption of the proximity of the properties of hexacyanoferrate (II) and hexacyanoferrate (III) ions.