

А. С. МОНАЕНКОВА, Е. Б. ПАШЛОВА, А. Ф. ВОРОБЬЕВ

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА  $Mg^{2+}$   
И АССОЦИАТА  $MgCl^+$  В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 9 II 1971)

Наиболее целесообразны два пути определения энтальпии образования иона  $Mg^{2+}$  в бесконечно разбавленном водном растворе: 1) на основе энтальпии реакции металлического магния с кислотами и 2) на основе энтальпии образования окиси магния и энтальпии реакции ее с кислотами. Однако при проведении этих измерений и расчетов следует помнить о принципиальной возможности образования в растворах ассоциатов катионами  $Mg^{2+}$  и анионами некоторых кислот.

В литературе наиболее многочисленны измерения энтальпий реакций магния и окиси магния с галогеноводородными кислотами, и прежде всего с HCl. Эти измерения выполнялись при различных концентрациях растворов и соотношениях ингредиентов реакций; результаты их довольно разноречивы, что можно объяснить как различным качеством выполненных исследований, так и образованием ассоциатов (в разных количествах) в этой системе. Следовательно, чтобы использовать указанные данные для расчета энтальпии образования иона  $Mg^{2+}$ , необходимо располагать сведениями о наличии или отсутствии в исследуемых растворах ассоциатов, образованных ионами  $Mg^{2+}$  и  $Cl^-$ . К сожалению, в литературе <sup>(1)</sup> имеются прямо противоположные точки зрения по вопросу о существовании в растворах таких ассоциатов и лишь в единственной работе <sup>(2)</sup> не только утверждается, что эти ассоциаты существуют, но и приводится константа устойчивости ассоциата  $MgCl^+$  ( $\lg K = 0,91$  при ионной силе  $\mu = 0$ ). Сведения об энтальпии образования такого ассоциата в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы было решение вопроса о существовании в растворе ассоциата  $MgCl^+$ , определение энтальпии образования иона  $Mg^{2+}$  и определение, если это окажется возможным, энтальпии образования этого ассоциата.

Поставленная задача была решена путем измерения энтальпии реакции магния с соляной и хлорной кислотами в идентичных условиях. Поскольку перхлорат-ион, как следует из измерений коэффициентов активности <sup>(3)</sup>, не является комплексообразующим аддендом и не образует с ионом  $Mg^{2+}$  ассоциатов, эти измерения позволяют найти как энтальпию образования иона  $Mg^{2+}$ , так и энтальпию образования ассоциата  $MgCl^+$ . Энтальпия образования иона  $Mg^{2+}$  может быть, кроме того, рассчитана независимым путем из результатов измерений энтальпий реакций  $MgO$  с  $HClO_4$ , проведенных нами ранее <sup>(4)</sup>. Измерения энтальпий реакций металлического магния с растворами кислот проводили в описанном в <sup>(5)</sup> герметичном серебряном калориметре объемом  $\sim 30$  мл. Образец магния помещали в калориметр, наполненный 20,000 г кислоты, в тонкостенной стеклянной ампуле, герметично закрытой пробкой из сплава пизцена с парафином. Подъем температуры в опыте и разность температур между калориметром и оболочкой измеряли с точностью не менее  $0,001^\circ$ . Продолжительность главного периода была равна 40–60 мин. Поправка на неадиабатичность и ход составляла  $\sim 0,003^\circ$ . Тепловое значение калори-

метра определяли электрическим способом. Количество поданной в калориметр электрической энергии измеряли с точностью 0,01—0,02%.

В работе использовали образец магния, чистота которого по данным спектрального анализа была не менее 99,9%. Количество активного металла в образце магния найдено нами равным  $99,96 \pm 0,05\%$  (путем измерения количества водорода, выделяющегося при реакции магния с соляной кислотой).

Использованные в работе растворы соляной кислоты приготовлены из концентрированной кислоты марки о.ч., хлорной кислоты из  $\text{HClO}_4$  марки х.ч. Количество примесей в этих растворах пренебрежимо мало.

При проведении измерений образец магния был защищен тонкой тефлоновой пленкой от контакта с серебряным дном калориметрического сосуда во избежание образования электрохимических цепей и искажения результатов измерений.

При расчете результатов опытов было учтено, что вес стеклянной ампулы и пробки в разных опытах несколько различный. Поэтому при расчете вводили поправку на разность теплового значения калориметрической системы в данном опыте и в той серии опытов, в которой определяли среднюю величину теплового значения.

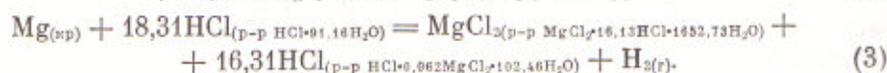
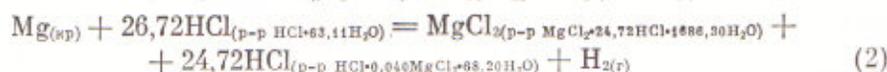
Были оценены, кроме того, величины поправок на тепловой эффект растворения водорода в конечном растворе, на изменение внутренней энергии водорода с давлением ( $\partial u / \partial p$ ), на тепловой эффект испарения воды до давления насыщенных паров (за счет несколько различного конечного состояния в опытах по определению теплового значения и по измерению энтальпии реакции), и на тепловой эффект испарения воды в свободное пространство при разбивании ампулы. Величины всех этих поправок лежали в пределах погрешности измерений.

При определении  $\Delta H$  реакции  $\text{Mg}$  с раствором  $\text{HClO}_4$  был проведен анализ конечного раствора на возможное присутствие в нем  $\text{Cl}^-$ -иона (за счет восстановления иона  $\text{ClO}_4^-$ ). Анализ проведен по методу Мора и показал отсутствие  $\text{Cl}^-$ -иона.

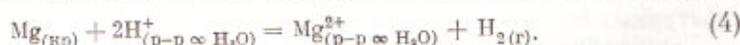
Результаты измерений энтальпий реакций магния с хлорной кислотой и с соляной кислотой двух концентраций приведены в табл. 1.

Приведенные в предпоследней графе таблицы величины энтальпий относятся к реальным растворам конечных концентраций, имеющим место в каждом из опытов. Уравнения реакций, к которым относятся эти величины, естественно, несколько различаются от опыта к опыту внутри каждой серии из-за некоторого различия в величинах навесок магния.

Ниже приведены уравнения реакций, относящиеся к одному из опытов в каждой из серий:



В последней графе табл. 1 (для  $\text{HClO}_4$ ) приведены результаты, относящиеся к уравнению реакции при бесконечном разбавлении растворов:



Необходимые для пересчета величины  $\Delta H$  разбавления растворов  $\text{HClO}_4$  взяты из (6), а  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  из работы Джонгенбургера и Вуда (7).

Аналогичный пересчет  $\Delta H$  реакций (2) и (3) на бесконечное разбавление (без учета энтальпии возможной ассоциации ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в растворе) привел к результатам, представленным в последней графе

табл. 1. Сравнение этих результатов дает основание сделать вывод о наличии ассоциатов в системе  $Mg^{2+} - Cl^- - H_2O$ . Величины энтальпии ассоциации могут быть получены как разность приведенных в таблице результатов. Эти величины равны  $0,68 \pm 0,25$  ккал/моль находящегося в растворе  $MgCl_2$  (в условиях конечного состояния реакции (2)) и  $0,99 \pm 0,25$  ккал на моль  $MgCl_2$  в условиях конечного раствора в реакции (3).

Для расчета энтальпии ассоциации (в килокалориях на 1 моль ассоциата) необходимо знать количество ассоциатов в конечных растворах

Таблица 1

Результаты измерений энтальпии

Начальная температура главного периода опыта, °C	Исправленный подъем температуры $\Delta t$ , °C	Навеска Mg, г	Количество теплоты измеренное в опыте, кал.	$\Delta H$ реакции в условиях опыта, ккал/моль	$-\Delta H$ реакции $\infty$ , ккал/моль	$-(\Delta H_{\text{расс}} + \Delta H_{\text{асс}})$ ккал/моль
--	---	---------------	---	--	--	---

Реакция Mg с  $HClO_4$ -85,71  $H_2O$

22,420	2,741	0,01507	69,449	111,44	111,90	—
22,490	2,111	0,01162	53,622	111,61	112,06	—
22,481	2,671 <sub>s</sub>	0,01468	67,864	111,81	112,26	—
22,449	2,362 <sub>s</sub>	0,01305	60,090	111,35	111,80	—
22,470	2,899	0,01609	74,182 <sub>s</sub>	111,50	111,95	—
22,455	2,620	0,01447	66,964	111,92	112,36	—

Ср.  $-112,06 \pm 0,18$

Реакция Mg с  $HCl$ -63,11  $H_2O$

22,544	2,528	0,01389	64,426	112,18	—	111,48
22,530	3,034	0,01669	77,382	112,13	—	111,38
22,456 <sub>s</sub>	2,961	0,01623	75,381	112,32	—	111,57
22,516	2,828	0,01552	71,987	112,17	—	111,39
22,432	2,808	0,01545	71,450	111,84	—	111,09
22,490 <sub>s</sub>	2,499	0,01391	64,664	112,44	—	111,64
22,502	2,777	0,01547	71,813	112,27	—	111,52
22,484	2,861	0,01573	73,033	112,29	—	111,55
22,434	2,715	0,01501	69,251	111,58	—	110,81

Ср.  $-111,38 \pm 0,18$

Реакция Mg с  $HCl$ -91,16  $H_2O$

22,446	2,828	0,01583	73,256	111,92	—	111,28
22,474	2,907 <sub>s</sub>	0,01628	75,299	111,86	—	111,22
22,480	2,235	0,01253	57,893	111,74	—	110,96
22,440	2,844	0,01598	73,642	111,45	—	110,80

Ср.  $-111,07 \pm 0,18$

после реакций (2) и (3) (т. е. соответственно при  $\mu = 0,642$  и  $0,908$ ). Эти величины получены с использованием приведенного выше значения константы устойчивости ассоциата  $MgCl^+$ . При этом предварительно были рассчитаны по уравнению Дэвиса константы устойчивости ассоциатов при указанных величинах ионной силы, а затем и степень ассоциации  $\alpha$ , равная соответственно  $0,411$  и  $0,479$ . Средняя величина  $\Delta H_{\text{асс}}$  на 1 моль ассоциата рассчитана равной  $1,9$  ккал/моль. Эту величину мы приводим без указания погрешности, поскольку невозможно оценить погрешность литературных данных для константы устойчивости  $MgCl^+$ .

Таким образом, ввиду наличия ассоциатов в системе  $Mg^{2+} - Cl^- - H_2O$ , при расчете энтальпии образования иона  $Mg^{2+}$  на основе энтальпий реакций Mg с  $HCl$  необходимо учитывать поправки на энтальпию образования ассоциатов в конечных растворах. Поскольку константа устойчивости ассоциата  $MgCl^+$  измерена в единственной работе, причем погрешность этой величины трудно оценить, представляется целесообразным для расчета

$\Delta H$  образования иона  $Mg^{2+}$  использовать энтальпию реакций с некомплексобразующими кислотами (прежде всего с хлорной).

В результате выполненных в настоящей работе измерений стандартная энтальпия образования иона  $Mg^{2+}$  (численно равная энтальпии реакции (4)) равна  $-112,06 \pm 0,18$  ккал/моль. Кроме того,  $\Delta H_{обр}Mg^{2+}_{(p-r \infty H_2O)}$  может быть рассчитана на основе полученной нами ранее (4) энтальпии реакции  $MgO$  с раствором  $HClO_4$  ( $HClO_4 \cdot 450 H_2O$ ), равной  $-36,11 \pm 0,12$  ккал/моль. При этом расчете использовалась величина  $\Delta H_{обр}MgO_{(кр)} = -143,77 \pm 0,1$  ккал/моль, средняя из представляющихся наиболее надежными результатов работ (8, 9). Среднее из этих двух определений:  $\Delta H_{обр}Mg^{2+}_{(p-r \infty H_2O)} = -111,87 \pm 0,15$  ккал/моль. Используя эту величину, энтальпию ассоциации и энтальпию образования  $Cl^-$  (9), получаем

$$\Delta H_{обр}MgCl^+_{(p-r \infty H_2O, \text{ гип. недис})} = -149,9 \text{ ккал/моль.}$$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
4 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Y. Sillen, Stability Constants of Metal-ion Complexes, London, 1964.  
<sup>2</sup> J. Kenttämä, Suomen Kem., 32, 68 (1959). <sup>3</sup> Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., 1952. <sup>4</sup> А. Ф. Воробьев, Н. М. Привалова и др., ДАН, 135, № 6 (1960). <sup>5</sup> А. Ф. Воробьев, Набилъ Ахмед Ибрагим, С. М. Скуратов, Вести. Московск. унив., сер. хим., № 5, 3 (1965). <sup>6</sup> Термические константы веществ. Справочник под редакцией В. П. Глушко, в. 1, 1965.  
<sup>7</sup> H. Jöngenburg, R. Wood, J. Phys. Chem., 12, 4231 (1965). <sup>8</sup> C. Shomate, E. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 65, 1625 (1943). <sup>9</sup> E. Hofley, J. Huber, J. Am. Chem. Soc., 73, 5577 (1951).