

研究简报

离子水化模型和水化能的计算

杨世辉

吴根华

(吉林师院化学系)

(安庆师院化学系)

本文根据静电理论和晶体场理论将金属离子的水化分为水合和水溶剂化两个过程, 水化能主要决定于这两个过程的能量变化, 并由此推得水化能的计算公式。计算结果与实验值基本相符, 从而证明这一模型是合理的。

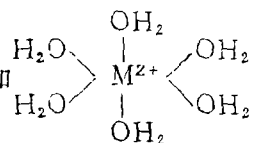
关键词: 离子水化 水化能

对于金属离子水化过程能量的计算, 前人有过不少论述。温元凯、周志华曾用离子极化模型计算了金属离子的水化能, 较前人的要好^[1,2]。本文依据静电理论和晶体场理论将金属离子的水化分为水合和水溶剂化两个过程^[3], 用金属离子的本性——离子电荷 Z , 离子半径 r , 离子电子层结构 M 、 I^N 来描述这两个过程的能量变化, 并由此推得水化能的计算公式。

一、离子水化模型

气态金属离子溶于大量水中成为无限稀释溶液的过程称水化过程, 释放的能量为水化能 $\Delta H_{\text{hyd.}}$ 。这一过程及其能量变化由水合和水溶剂化两部分组成。

气态金属离子 M^{Z+} 溶于水时与一定数目的水分子形成 σ 配键, 构成水合层, 也叫内配位层。这个过程称为水合, 释放的能量为水合能 $\Delta H_{\text{hydr.}}$ 。水合金属离子 $M(\text{H}_2\text{O})_n^{Z+}$

具有特定的立体构型, 如  (4, 5)。非过渡金属离子水合能主要是静

电能 $U_{\text{静}}$, 过渡金属离子水合能不仅是静电能, 还包括晶体场稳定化能 $CFSE$, 即

$$\Delta H_{\text{hydr.}} = U_{\text{静}} + CFSE \quad (1)$$

水合金属离子尚剩余部分静电力, 仍可吸引若干数目的水分子形成氢键, 构成水化层, 也叫外配位层, 如图1。这一过程为水合金属离子的水溶剂化。释放的能量为水溶剂化能 $\Delta H_{\text{sol.}}$ 。

整个水化过程用Born-Haber循环表示为:

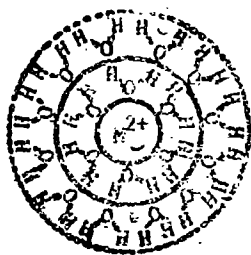
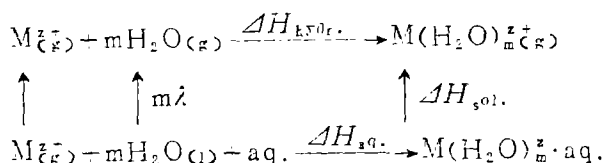


图1 水化离子模型图

Fig. 1 Model of hydrate ion



二、计算公式及结果

基于上述分析, 本文提出求算金属离子水化能的公式:

$$\Delta H_{aq.} = \Delta H_{hydr.} + \Delta H_{sol.} + m\lambda \quad (2)$$

$$\text{即} \quad \Delta H_{aq.} = U_{静} + CFSE + \Delta H_{sol.} + m\lambda \quad (3)$$

式中 $U_{静}$ 可根据Basolo关于六配位水合离子静电能理论公式计算⁽⁶⁾。非过渡金属离子水合能 $\Delta H_{hydr.}$ (即 $U_{静}$)与离子的静电场势 $\frac{Z^2}{r}$ 呈很好的线性关系。过渡金属离子由于晶体场中 $d(f)$ 轨道的能级分裂及其电子填充产生的 $CFSE$, $\Delta H_{hydr.}$ 与 $\frac{Z^2}{r}$ 和 $(N_1 - N_2)M$ 线性相关 (N_1 、 N_2 分别为 d 过渡金属的 t_{2g} 、 e_g 轨道电子填充数, M 为周期数。 f 过渡金属 $\Delta H_{hydr.}$ 与 $\frac{Z^2}{r}$ 和 $(n_1 + n_2 - n_3)$ 相关, n_1 、 n_2 、 n_3 分别为 a_{2u} 、 f_{2u} 、 f_{1u} 轨道 f 电子填充数)。水溶剂化能 $\Delta H_{sol.}$ 与 $\frac{Z \cdot M}{r^{1/2}}$ 线性相关。因此总水化能 $\Delta H_{aq.}$ 与 $\frac{Z^2}{r}$ 、 $(N_1 - N_2)M$ 或 $(n_1 + n_2 - n_3)$ 、 $\frac{Z \cdot M}{r^{1/2}}$ 呈线性关系。由于金属离子的水化能是由水合和水溶剂化两个过程所贡献, 因此由实验测得的水化热数据减去Basolo公式计算的 $U_{静}$ 理论值, 其差即为水溶剂化热。本文利用电子计算机对这部分数据进行线性拟合, 将(3)式具体化为:

$$\Delta H_{aq.} = A' \left(\frac{Z^2}{r} \right) + C(M \cdot N) + B \left(\frac{Z \cdot M}{r^{1/2}} \right) + D \quad (4)$$

A、B、C、D为经验常数, D中包括汽化热 $m\lambda$ 等校正因素。有关常数取值列于表1。

本文应用公式(4)计算了48种金属离子的水化能, 结果列于表2。

为了便于比较, 温元凯和周志华的计算值也一并列出。从表中可知, 本文的计算结果较好。48种离子总绝对误差为179, 温元凯的为307(只计算28种), 周志华的为281。本文平均误差为3.7, 温、周分别为10和5.8。

为取得公式的一致, 本文按六配位计算了全部离子的 $U_{\text{配}}$, 因此出现了 Li^+ 、 Na^+ 的 $\Delta H_{\text{sol.}}$ 是负值, K^+ 的为零。这是不合理的, 说明其水合离子应取低配位, X-射线衍射实验也证实了这一点^[5]。而 d 过渡的 $\text{Ti}^{3+} \sim \text{Co}^{3+}$ 误差偏高, 是由于这些离子电荷高、半径小, 易发生水解, 而水解反应是吸热的, 本文拟合时不考虑水解反应的热效应, 故由经验式得出的结果与实验值比较差别较大。有关水解问题将另文说明。

表1 经验常数表
Table 1 Values of Constant

seat of period	outer electron configuration	metal ion	coefficient A	coefficient B	C	D	correlation coefficient of formula
non- transition	s^2, s^1p^6	M^+	115	6.14	O	-28	0.9294~0.9999
		M^{2+}	64.3	8.91		47	
		M^{3+}	49.5	17.6		145	
d transition	$d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, d^6, d^7, d^8, d^9, d^{10}$	M^+	86.4	108.5	O	-466	0.9945~0.9990
		M^{2+}	61.2	16.3		8.6	
	$d^x(x:1 \sim 9)$ $x \neq 5$	M^{2+}	56.6	9.12	$1.45(\text{N}_1 - \text{N}_2)\text{M}$	90	0.9700~0.9999
		M^{3+}	43.2	50.2	$-0.92(\text{N}_1 - \text{N}_2)\text{M}$	-278	
f transition	$f^x s^2 p^6$	M^{3+}	57.1	-5.38	$-0.46(\text{n}_1 + \text{n}_2 - \text{n}_3)$	424	0.9800~0.9999

三、结论

从文中论述和计算结果可知, 金属离子的水化能($\Delta H_{\text{aq.}}$)与水合能($\Delta H_{\text{hydr.}}$)是不相等同的两个概念, 水化能是大概概念, 包含水合能, 水合能仅是水化能的一部分, 对两者不加区分是不严格的。

同时, 理论分析及计算结果与实验值的比较, 也说明本文依据的模型和提出的计算公式是合理的。

表2 参 数 和 计 算 结 果

Table2 Parameters and Calculated Results

ion	radius r(Å)	period number M	$\frac{Z^2}{r}$ (Å ⁻¹)	$\frac{Z \cdot M}{r^{1/2}}$	$\frac{(N_1 - N_2)M}{n_1 + n_2 - n_3}$	experimental value		our calculated value			Wen Yuankai's value		Zhou Zhihua's value	
						$\Delta H_{aq.}$	$\Delta H_{hyd.}$	$\Delta H_{solv.}$	$\Delta H_{aq.}$	Δ	$\Delta H_{aq.}$	Δ	$\Delta H_{aq.}$	Δ
Li ⁺	0.86	2	1.16	2.16		125	127	-9	118	-7			123	-2
Na ⁺	1.02	3	0.98	2.97		100	107	-4	103	+3			102	+2
K ⁺	1.33	4	0.75	3.47		80	80	0	80	0			80	0
Rb ⁺	1.52	5	0.66	4.06		73	70	3	73	0			73	0
Cs ⁺	1.67	6	0.60	4.64		67	63	6	69	+2			68	+1
Tl ⁺	1.50	6	0.67	4.90		80	71	8	79	+1	92	+12	74	-6
Mg ²⁺	0.72	3	5.56	7.07		470	367	100	468	-2			467	-3
Ca ²⁺	1.0	4	4.0	8.0		370	267	108	375	+5			380	+10
Sr ²⁺	1.18	5	3.39	9.21		341	228	119	347	+6			341	0
Ba ²⁺	1.35	6	2.96	8.61		314	201	113	314	0			318	+4
Sn ²⁺	1.10	5	3.64	9.53		374	244	122	366	-8	384	+10	379	-5
Pb ²⁺	1.19	6	3.36	11.0		359	226	135	361	+2	368	+9	357	-2
Ga ³⁺	0.625	4	14.4	15.18		1124	765	359	1125	+1	1144	+20	1124	0
In ³⁺	0.80	5	11.25	16.77		995	609	387	997	+2	1014	+19	1001	+6
Tl ³⁺	0.885	6	10.17	19.13		984	556	428	985	+1	996	-18	978	-6
Cu ⁺	0.77	4	1.3	4.56		139	127	13	141	-2	134	-5	143	+4
Ag ⁺	1.15	5	0.87	4.66		116	91	24	115	-1	120	+4	116	+30
Au ⁺	1.37	6	0.73	5.13		154	78	76	154	0	155	+1	152	-2
Mn ²⁺	0.83	4	4.82	8.78		445	322	125	447	+2	442	-3	442	-3
Zn ²⁺	0.74	4	5.41	9.3		492	358	133	491	-1	488	-4	479	-13
Cd ²⁺	0.95	5	4.21	10.26		427	285	149	434	-3	437	0	437	0
Hg ²⁺	1.02	6	3.92	11.88		441	267	175	442	+1	455	+14	439	-2
Ti ²⁺	0.86	4	4.65	8.63	8	446	314	129	444	-2	442	-4	440	-6
V ²⁺	0.79	4	5.06	6.75	12	453	338	118	455	+2	452	-1	458	+5
Cr ²⁺	0.80	4	5.0	8.24	8	460	334	132	466	+6	463	+3	461	+1

续表2

ion	radius	period	Z^+	Z^+	$(N_0 - N_0)M$	experimental	our calculated value				Wen Yuankai's		Zhou Zhihua's	
	$r(\text{\AA})$	M	$r(\text{\AA}^{-1})$	$\frac{Z^+ \cdot M}{r^{1/2}}$	or $\frac{n - \frac{1}{n}}{n}$	$\Delta H_{\text{aq.}}$	$\Delta H_{\text{aq.}}$	$\Delta H_{\text{aq.}}$	$\Delta H_{\text{aq.}}$	Δ	$\Delta H_{\text{aq.}}$	Δ	$\Delta H_{\text{aq.}}$	Δ
Fe^{2+}	0.78	4	5.13	9.93	8	168	342	133	175	+ 7	171	+ 3	175	+ 7
Co^{2+}	0.745	4	5.37	9.27	12	197	355	111	196	+ 1	182	+ 15	186	+ 11
Ni^{2+}	0.69	4	5.8	7.22	16	307	370	128	307	0	303	+ 4	309	+ 2
Cu^{2+}	0.73	4	5.47	9.36	12	307	361	112	302	+ 5	307	0	300	+ 7
ΔRh^{2+}	0.86	5	4.65	10.78	15	486	314	159	473	+ 13	188	+ 2	172	+ 14
ΔPd^{2+}	0.80	5	5.0	11.18	20	305	334	170	304	+ 1	489	+ 16	510	+ 5
Pt^{2+}	0.80	6	5.0	13.12	24	523	334	186	330	+ 7			322	+ 1
Ti^{3+}	0.67	4	13.34	14.66	4	1027	717	317	1031	+ 4	1047	+ 20	1024	+ 3
V^{3+}	0.66	4	13.64	14.77	8	1053	726	319	1045	+ 8	1036	+ 17	1074	+ 21
Cr^{3+}	0.615	4	14.63	15.30	12	1105	769	341	1111	+ 6	1060	+ 45	1097	+ 8
Mn^{3+}	0.645	4	13.95	14.94	8	1098	740	327	1067	+ 31	1040	+ 58	1088	+ 10
Fe^{3+}	0.645	4	13.95	14.94	4	1072	740	331	1071	+ 1	1072	0	1087	+ 15
Co^{3+}	0.61	4	14.95	15.36	8	1126	774	348	1132	+ 6	1127	+ 1	1131	+ 5
La^{3+}	1.032	6	8.72	17.72	0	895	471	338	869	+ 4			798	+ 7
Ce^{3+}	1.01	6	8.91	17.91	1	819	482	336	818	+ 1			813	+ 6
Pr^{3+}	0.99	6	9.09	18.09	2	825	482	334	827	+ 2			821	+ 4
Nd^{3+}	0.983	6	9.16	18.15	3	829	496	333	830	+ 1			826	+ 3
Gd^{3+}	0.938	6	9.39	18.59	1	862	521	332	853	+ 9			844	+ 18
Dy^{3+}	0.912	6	9.87	18.85	3	866	537	329	866	0			873	+ 7
Ho^{3+}	0.901	6	9.99	18.96	4	875	514	328	872	+ 3			873	+ 2
Er^{3+}	0.89	6	10.11	19.08	5	878	551	327	878	0			878	0
Tm^{3+}	0.88	6	10.23	19.19	4	878	557	326	884	+ 6			878	0
Lu^{3+}	0.861	6	10.45	19.40	0	891	570	327	897	+ 3			906	+ 12
discrepancies of all ions Δ							179				307		281	

$r(\text{\AA})$ values take from Shannon's effective ionic radius⁽¹⁾

* values take from Ladd radius

Δ values take from Goldschmidt radius

致谢: 本文承秦子斌副教授指导和审阅, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 温元凯、邵俊, 科学通报, 2, 84(1976).
- [2] 周志华, 化学通报, 5, 35(1978).
- [3] 秦子斌, 配位化合物化学(二), 武汉大学, 209(1986).
- [4] H.L. 施莱弗、G. 格里曼, 配位场理论基本原理, 江苏科技出版社, (1982).
- [5] Cotton, F.A., Wilknsn, G., Advanced Inorganic Chemistry, (1972).
- [6] Fred Basolo, Mechanism of Inorganic reactions, 2nd, New York(1967).
- [7] Shannon, R.D., *Acta.Cryst.*, A32, 751(1976).

MODEL OF IONIC HYDRATE AND CALCULATION OF HYDRATION ENERGY

Yang Shihui

(*Department of Chemistry, Jilin Teachers' college*)

Wu Genhua

(*Department of Chemistry, Anqing Teachers College*)

When an ion of metal is hydrated, the process can be divided into two steps: the hydration and solvation according to the static electricity theory and the crystal field theory. The hydration energy is mainly depended on the change of energy in these two steps. As a consequence its formula calculated can be derived. The results obtained are in agreement with the experimental values, thus the rationality of this model is proved.

Keywords ion hydration hydration energy