

Born 方程的应用和改进*

郑 清 郑事慎

(盐城工学院化学工程系, 盐城, 224003)

摘 要 在保持 Born 方程原形式的基础上对半径和介电常数进行修正, 提出了 Born 方程新的表示方法。

关键词 离子溶剂 热力学 自由能

分类号 O642

离子在不同溶剂中溶剂化的热力学常为人们所关注, 其中离子溶剂化自由能 ΔG_s^0 的测定或计算尤为重要。由于单个离子的 ΔG_s^0 值不能直接用实验测定, Born 于 1920 年根据静电模型提出的方程一直受到重视。该方程简单明确, 使用方便, 只是计算值显著偏大, 已有多人提出修改意见, 然而仍不能令人满意。

1 前人的工作及局限性

按 Born 方程, 离子溶剂化自由能为:

$$\Delta G_s^0 = \frac{e^2 N Z_i^2}{2r_i} \left(\frac{1}{D} - 1 \right) \quad (1)$$

式中 e 为电子电量, N 为阿佛加德罗常数, Z_i 为离子电荷数 (即价数), r_i 为离子的晶体半径, D 为溶剂的介电常数。显然 e 、 N 、 Z_i 都有恒定值, 而 r_i 和 D 的物理含义及取值则成为人们所研究的焦点, 对 Born 方程的修正一般也集中在这两个量上。

近期对 Born 方程修正具有代表性的是 Abe T^[1] 和 Qureshi P M, Varshney R K^[2] 的工作。前者考虑离子周围溶剂的介电常数发生变化, 利用关系式 $D(r) = D \exp(-k/r)$ 得到改进的方程:

$$\Delta G_s^0 = \frac{e^2 N Z_i^2}{2r_i} \left(\frac{1}{\ln D} - \frac{1}{D \ln D} - 1 \right) \quad (2)$$

但是在该工作中只对 1 价离子进行了计算。后者找到碱金属离子的 ΔG_s^0 实验值与 $1/\sqrt{E_N}$ 呈线性关系, E_N 为离子的电负性, 于是提出对 Born 方程的修正式:

$$\Delta G_s^0 = \frac{e^2 N Z_i^2}{2r_i \sqrt{E_N}} \left(\frac{1}{D} - 1 \right) \quad (3)$$

他们对 16 种溶剂分别用方程 (1)、(2)、(3) 进行了计算, 得到较好的结果。但方程 (3) 只用于 +1 价离子。李春英和何会新^[3] 把用方程 (3) 计算的 ΔG_s^0 和实测的 ΔG_s^0 分别对 $1/\sqrt{E_N}$ 进行线性回归, 再用逐步逼近法得到碱金属离子在水中和硝基苯中溶剂化自由能公式分别为:

$$\Delta G_s^0 = \frac{1.076e^2 N Z_i^2}{2r_i \sqrt{E_N}} \left(\frac{1}{D} - 1 \right) - 81 \quad (4)$$

$$\Delta G_i^0 = \frac{0.804e^2NZ_i^2}{2r_i\sqrt{E_N}}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - 133.6 \quad (5)$$

显然,若将方程(3)用于+3价离子和负离子,难度更大。因此,引入电子电负性 E_N 对 Born 方程的修正,很难得到一个统一的公式。

在 Born 方程的早期修正中,有人提出用有效半径代替式中的晶体半径,即把晶体半径加上校正值 Δr 。Latimer 等^[4]根据水分子结构特征提出对负离子 Δr 取 0.01nm(0.1Å),对正离子取 0.085nm。由于当时实验得到的离子的 ΔG_i^0 值还少且可靠性差,他们的校正并没有得到有力的验证。

2 本文的改进

在对 Born 方程和前人工作分析研究之后,我们试着在保持 Born 方程原形式的基础上对半径和介电常数同时进行修正,半径用 $r_i + \Delta r_i$,介电常数用 $D/|Z_i|$,于是改进的方程为:

$$\Delta G_i^0 = \frac{e^2NZ_i^2}{2(r_i + \Delta r_i)}\left(\frac{|Z_i|}{D} - 1\right) \quad (6)$$

式中符号含义如常。 Δr_i 对各主族元素正离子和+1价有机离子取 0.070nm;对-1价离子取 0.085nm,对副族元素正离子,第四周期取 0.060nm,第五周期取 0.050nm,第六周期取 0.040nm。这里的 0.070 和 0.085 不是凭空想出的。考虑到碱金属的共价半径^[5]与离子晶体半径^[6]之差,对 Na、K、Rb、Cs 分别为 0.060,0.070,0.068,0.068,由此取 0.070;卤素负离子晶体半径与共价半径之差,对 Cl、Br、I 分别为 0.082,0.082,0.087,由此取 0.085。至于副族元素的 Δr_i 值,主要考虑这些离子的 d 电子层对离子电场的影响,参考共价半径和实验 ΔG_i^0 值估计的。

3 计算结果

对 20 多种正、负离子在 17 种溶剂中的 ΔG_i^0 用方程(6)进行了计算,其中有较公认的观察值可作比较的共 174 个。偏差情况是: $\leq 2.0\%$ 的 79 个, $\leq 5.0\%$ 的 140 个, $> 5.0\%$ 的 34 个, $> 10.0\%$ 的 1 个。现将计算的部分结果列表如下。

表 1 K^+ 离子 ΔG_i^0 (KJ. mol⁻¹) 不同计算值的比较

溶 剂	观察值	计 算 值				
		方程(1)	方程(2)	方程(3)	方程(6)	偏差(%)
水	-338.1	-515	-404.2	-352.5	-337.8	+0.1
甲醇	-334.3	-506	-377.0	-346.7	-331.7	+0.8
乙醇	-326.4	-502	-365.3	-343.9	-328.1	-0.5
丙醇	-322.6	-498	-357.7	-341.0	-325.4	-0.9
甲酰胺	-342.3	-519	-412.1	-355.4	-339.0	+0.9
N-甲基甲酰胺	-342.7	-519	-422.6	-355.4	-340.2	+0.7
二甲亚砜	-336.8	-510	-389.1	-349.6	-334.8	+0.6
N,N-二甲基甲酰胺	-332.7	-506	-381.2	-346.7	-332.8	0.0
硝基甲烷	-330.1	-506	-381.6	-346.7	-332.9	-0.8
乙腈	-324.7	-506	-380.7	-346.7	-332.6	-2.5
丙酮	-320.9	-498	-357.7	-341.0	-325.4	-1.4
氨	-331.0	-490	-348.5	-335.3	-321.9	+2.9
1,2-二甲氧基乙烷	-305.9	-452	-295.4	-309.5	-295.3	+3.5
四氢呋喃	-306.7	-452	-296.6	-309.5	-295.9	+3.6
1,2-二氯乙烷	-310.5	-473	-319.7	-323.8	-308.7	+0.6
1,1-二氯乙烷	-306.3	-469	-317.6	-321.0	-307.6	-0.4
硝基苯	-313.8	—	—	—	-332.3	-5.9

表中的通用常数引自[1],各溶剂的D值引自[7],各离子的晶体半径引自[6][7], ΔG° 观察值引自[7][8][9],方程(1)(2)(3)的计算值引自[2]。

离子 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Et_4N^+ 、 Cl^- 、 I^- 、 ClO_4^- 在 17 种溶剂中的 ΔG° 值从略,只列出 Me_4N^+ ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) 和 Br^- 的 ΔG° 值。

由于可作比较的观察值较缺,+2 价和+3 价离子只计算其水化自由能,列于表 3。

表 2 Me_4N^+ 和 Br^- 的 ΔG° (KJ. mol $^{-1}$) 值

溶 剂	Me_4N^+			Br^-		
	观察值	计算值	偏差(%)	观察值	计算值	偏差(%)
水	-200.8	-209.0	-4.1	-257.3	-244.0	+5.2
甲醇	-200.0	-205.3	-2.6	-244.3	-239.6	+1.9
乙醇	-192.9	-203.0	-5.3	-241.0	-237.0	+1.7
丙醇	-192.0	-201.4	-4.9	-240.2	-235.1	+2.1
甲酰胺	—	-209.8	—	-252.3	-244.9	+2.9
N-甲基甲酰胺	-199.6	-210.6	-5.5	-251.9	-245.8	+2.4
二甲亚砜	-192.9	-207.2	-7.4	-251.0	-241.9	+3.6
N,N-二甲基甲酰胺	193.3	-206.0	-6.6	-243.1	-240.4	+1.1
硝基甲烷	—	-206.0	—	-238.5	-240.5	-0.8
乙腈	-197.1	-205.9	-4.5	-236.8	-240.3	-1.5
丙酮	-188.3	-201.4	-7.0	-231.8	-235.1	-1.4
氨	—	-199.2	—	-242.7	-232.5	+4.2
1,2-二甲氧基乙烷	—	-182.7	—	—	-213.3	—
四氢呋喃	—	-183.1	—	—	-213.8	—
1,2-二氯乙烷	-183.3	-191.0	-4.2	-227.6	-223.0	+2.0
1,1-二氯乙烷	-181.2	-190.4	-5.1	-224.3	-222.2	+0.9
硝基苯	-197.2	-205.7	-4.2	-228.9	-240.1	-4.9

表 3 +2、+3 价及部分副族金属离子水化 ΔG° (KJ. mol $^{-1}$)

离 子	观察值	计算值	偏差(%)	离 子	观察值	计算值	偏差(%)
Be^{2+}	-2441.8	-2578.4	-5.6	Zn^{2+}	-2027.6	-2020.4	+0.4
Mg^{2+}	-1905.8	-1990.7	-4.5	Cd^{2+}	-1801.2	-1841.7	-2.2
Ca^{2+}	-1593.3	-1601.9	-0.5	Hg^{2+}	-1825.5	-1804.8	+1.1
Sr^{2+}	-1447.2	-1487.5	-2.8	Fe^{2+}	-1909.6	-2020.4	-5.8
Ba^{2+}	-1318.4	-1327.1	-0.7	Co^{2+}	-2006.2	-2051.0	-2.2
Al^{3+}	-4616.2	-4968.3	-7.6	Ni^{2+}	-2067.7	-2098.7	-1.5
Ga^{3+}	-4631.3	-4554.3	+1.7	Cu^{2+}	-2086.6	-2051.0	+1.7
In^{3+}	-4071.9	-3981.2	+2.2	Ti^{2+}	-1782.0	-1758.0	+1.3
Tl^{3+}	-4094.0	-3643.4	+11.0	V^{2+}	-1845.0	-1829.2	+0.9

参考文献

- 1 Abe T, J. Phys. Chem, 1986, 90: 713
- 2 Qureshi P M, Varshney R K, J. Chem. Educ, 1989, 66: 641
- 3 李春英, 何会新, 化学通报. 1991, (5): 38
- 4 Latimer W M, Pitzer K S, and Slansky C L, J. Chem. Phys., 1939, 7: 108
- 5 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科技出版社. 1985: 99
- 6 Weast R G CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd edition, 1983: F-179
- 7 Abraham M H, Liszi J, J. Chem. Soc., Faraday I 1978, 74: 1604
- 8 Noyes R M J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84: 513
- 9 Markin V S, Electrochimica Acta, 1989, 34: 93