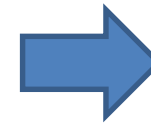


Термодинамические свойства нитрат-иона

Моделирование воды озера Байкал

	$\Delta_f G^0$, кал/моль	
	NO_3^-	HNO_3^0
Справочные данные	-26507	-24730
[Карпов и др.]	-10402	-8452



pH 0.71

Карпов И.К., Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии, Новосибирск, Наука, 1981, стр. 157-159.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Доклады академии наук, 1966, том 346, № 3, стр. 383-386.

Чудненко К.В., Термодинамическое моделирование в геохимии, Новосибирск, ГЕО, 2010, стр. 233-234.

Проблема понятия «термодинамические свойства» отдельного иона

Парциальных мольных свойств отдельных ионов не существует, так как не выполняется *условие электронейтральности*

Выход:

Для полностью диссоциированного электролита в стандартном водном растворе выполняется **условие аддитивности**

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0(A_m B_n, p - p, H_2O, \text{ст. сост.}) \\ = m \Delta_f G^0(A^{n+}, p - p, H_2O, \text{ст. сост.}) + n \Delta_f G^0(B^{m+}, p - p, H_2O, \text{ст. сост.}) \end{aligned}$$

Договоренность:

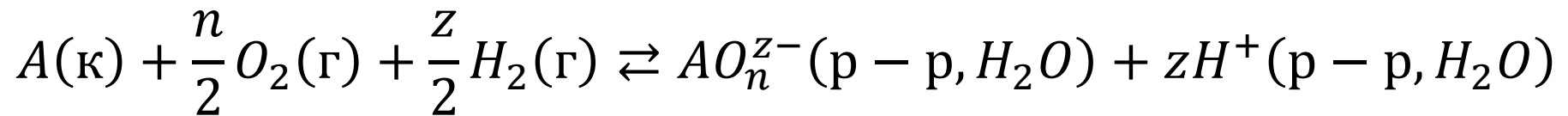
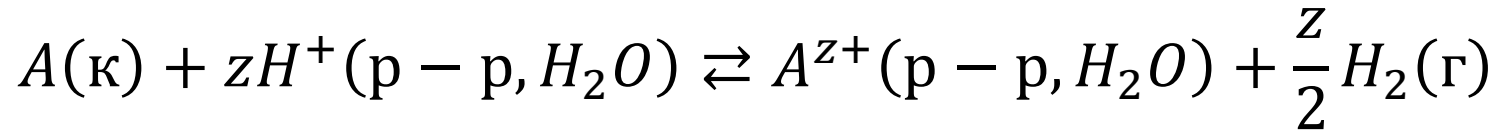
$$\Delta_f G^0(H^+, \text{ст. сост.}, 298.15 K) = \Delta_f H^0(H^+, \text{ст. сост.}, 298.15 K) = 0$$

Дополнительные сложности

- концентрационные шкалы (x , m , C)
- системы отсчета свойств (симметричная, асимметричная)

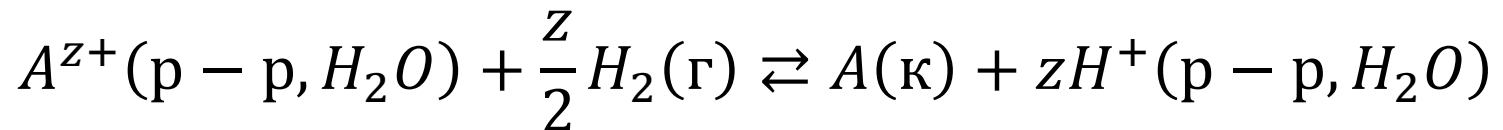
Стандартное состояние для электролитов в водных растворах – гипотетический идеальный **бесконечно разбавленный** раствор с $m_{\pm} = 1$ моль/кг.

Экспериментальное определение термодинамических свойств ионов



$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{ion})$$

Потенциометрический метод определения:



$$\Delta_r G^0 = -zFE_{A^{z+}/A}^0 \quad \Delta_r S^0 = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$$

Экспериментальное определение термодинамических свойств ионов

- Ионизация воды $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_w, K_w(298.15 K) = 10^{-14}$$

- Калориметрия растворения

$$\Delta_f H^0(A_m B_n, \kappa) = \Delta_f H^0(A_m B_n, p - p, H_2O, \text{ст. сост.}) - \Delta_{sol} H^\infty,$$

где $\Delta_{sol} H^\infty$ – первая интегральная теплота растворения

- Изучение комплексообразования $M^{z_1^+} + nL^{z_2^-} \rightleftharpoons ML_n^{z_1 - nz_2}$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln \beta$, где β – константа устойчивости комплекса

Термодинамические свойства нитрат–иона

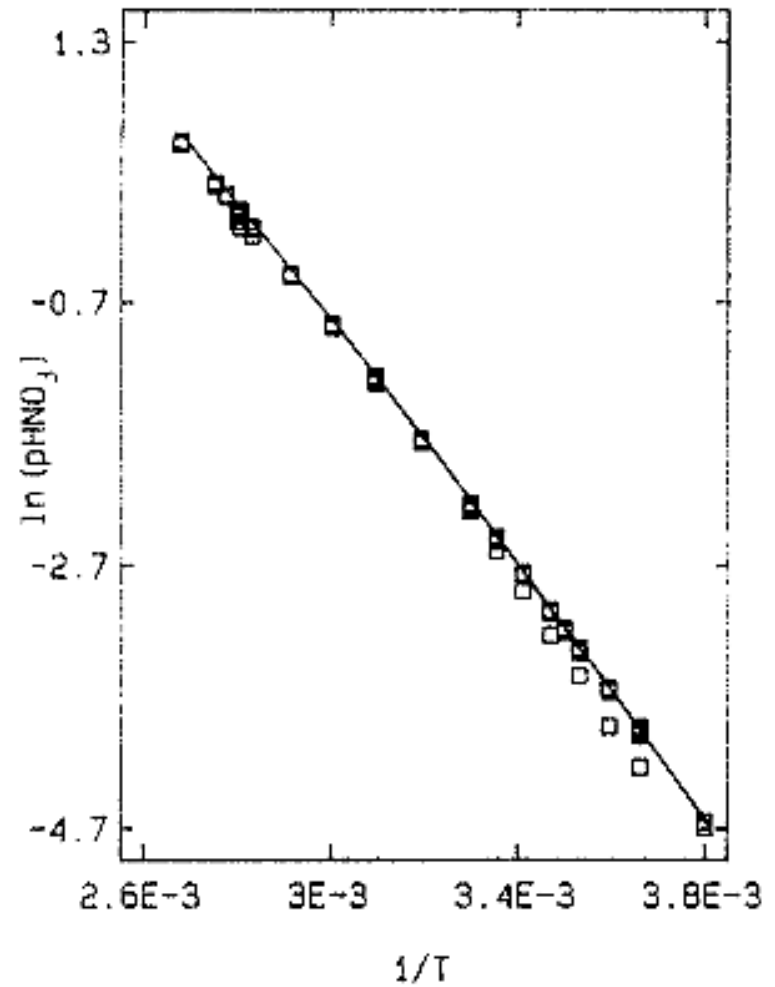
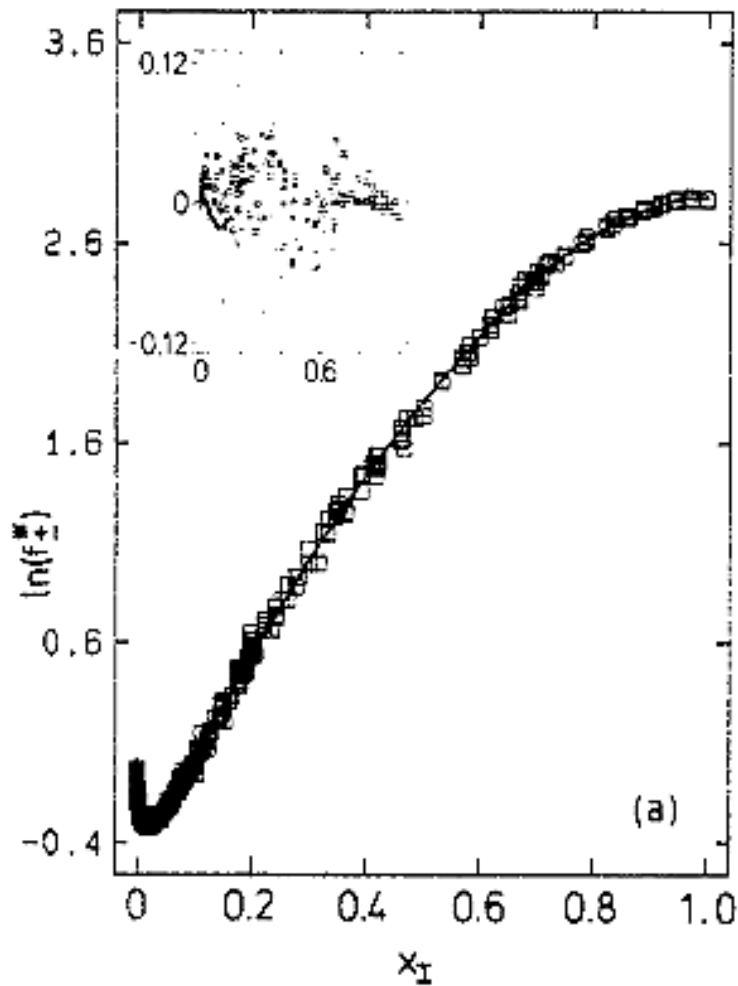
Аргументы в пользу верности справочных данных:

- большое количество независимых определений;
- самосогласованные данные [1];
- получение аналогичных величин из ТД модели системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ по [2];
- отсутствие упоминаний о проблеме другими авторами;

[1] The NBS tables of chemical thermodynamic properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, vol. 11, suppl. 2.

[2] Clegg, Brimblecombe; *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 5369-5380;

Термодинамическая модель системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$



Термодинамические свойства нитрат–иона

- отсутствие упоминаний о проблеме другими авторами;
- отсутствие схожих проблем при решении других задач группой Карпова;
- рассмотрение данных по энтропии образования нитрат–иона как надежных, а энтальпии и энергии Гиббса образования, как ненадежных;
- отсутствие упоминаний о большой ошибке в определении константы диссоциации азотной кислоты ($\Delta \lg K = 0.13$);

Термодинамические свойства нитрат–иона

Выводы:

- нельзя точно сказать, в какой из работ содержатся ошибки;
- справочные данные кажутся более надежными;
- для однозначного ответа необходимо проведение полностью независимого эксперимента;

Благодарю за внимание!