

УДК 539.194

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ В ПАРАХ НАД БРОМИДОМ И ИОДИДОМ НАТРИЯ© 2010 Т.П. Погребная^{1*}, А.М. Погребной², Л.С. Кудин²¹Кигальский институт науки и технологии, Руанда²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 25 марта 2008 г.

С доработки — 10 декабря 2008 г.

Неэмпирическими методами рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и термодинамические характеристики ионов, существующих в насыщенных парах над бромидом и иодидом натрия: Na_2X^+ , NaX_2^- , Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Трехатомные ионы Na_2X^+ и NaX_2^- , согласно расчетам, имеют линейную равновесную конфигурацию симметрии $D_{\infty h}$. Пятиатомные ионы могут существовать в форме трех изомеров: линейного симметрии $D_{\infty h}$, плоского циклического симметрии C_{2v} и бипирамидальной симметрии D_{3h} . Показано, что при температуре ~ 1000 К пятиатомные ионы Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- присутствуют в паре преимущественно в форме линейных изомеров. Вычислены энергия и энтальпия ионно-молекулярных реакций с участием перечисленных ионов и определена энтальпия образования ионов $\Delta_f H^0(0 \text{ K})$: 293 ± 2 (Na_2Br^+), 354 ± 2 (Na_2I^+), -536 ± 2 (NaBr_2^-), -458 ± 2 (NaI_2^-), 24 ± 5 (Na_3Br_2^+), 143 ± 5 (Na_3I_2^+), -810 ± 5 (Na_2Br_3^-) и -675 ± 5 кДж/моль (Na_2I_3^-).

Ключевые слова: ионные ассоциаты в парах над бромидом и иодидом натрия, неэмпирический расчет, геометрическая конфигурация, изомеры, геометрические параметры, колебательные спектры, ионно-молекулярные реакции, энтальпия образования ионов.

Ионные ассоциаты M_2X^+ , M_3X_2^+ , MX_2^- , M_2X_3^- , где М — щелочной металл, X — галоген, экспериментально были обнаружены в насыщенных парах над галогенидами щелочных металлов методом высокотемпературной масс-спектрометрии (см., например, [1, 2]). Для обработки результатов масс-спектрометрического эксперимента с целью определения термодинамических характеристик ионов необходима информация об их структуре и частотах колебаний. Экспериментальные данные о строении и спектрах таких ионов отсутствуют.

В продолжение выполненных нами ранее неэмпирических исследований [3, 4] ионов в парах над фторидом и хлоридом натрия в данной работе изучены свойства ионных ассоциатов, существующих в парах над бромидом и иодидом натрия: Na_2X^+ , NaX_2^- , Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Определены геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и энтальпии диссоциации перечисленных ионов с отрывом молекулы NaX . Проведена обработка экспериментальных данных, полученных в масс-спектрометрических исследованиях бромида и иодида натрия [5, 6], и определены энтальпии образования ионов.

* E-mail: pgamtp@mail.ru

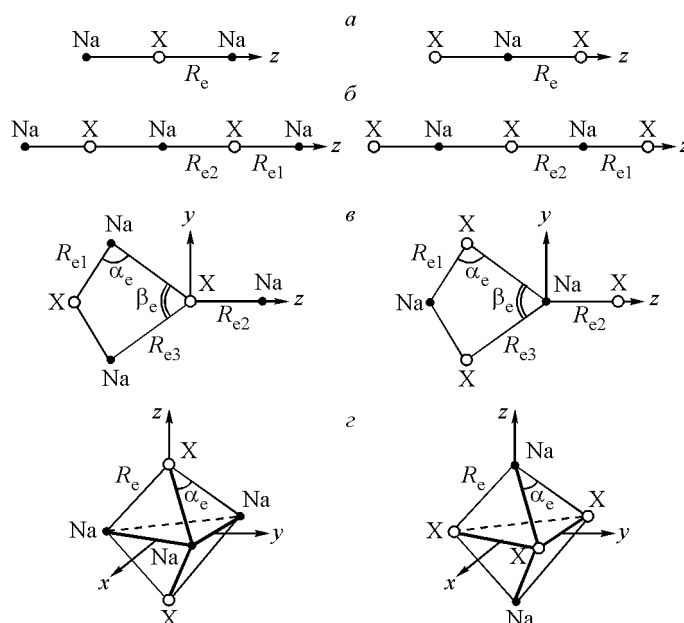
ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены по программе GAMESS [7] (версия PC GAMESS [8]) с использованием следующих методов: теории функционала электронной плотности с функционалом Беке—Ли—Янга—Парра B3LYP5 (DFT), теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и четвертого порядка (MP4). Параметры псевдопотенциалов и базисов взяты из библиотеки [9]. Для описания остовных электронных оболочек атомов галогенов применялись релятивистские эффективные потенциалы [10]. Валентные оболочки атомов галогенов описаны корреляционно согласованными базисными наборами $ss\text{-}p\text{VTZ}$ [11]: $(14s10p2d1f) \rightarrow [3s3p2d1f]$ на Br и $(14s10p3d1f) \rightarrow [3s3p2d1f]$ на I, дополненные диффузными функциями s - и p -типа [11]. Для атома Na использован базис $ss\text{-}p\text{VTZ}$ $(16s10p2d1f) \rightarrow [5s4p2d1f]$. В расчетах методами MP2, MP4 были заморожены $1s$ -орбитали Na. Оптимизацию геометрических параметров ионов и расчеты частот колебаний в гармоническом приближении выполняли методами, реализованными в программе GAMESS.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трехатомные ионы Na_2X^+ и NaX_2^- . Теоретические значения характеристик ионов, полученные в приближениях DFT и MP2, в целом согласуются между собой. Наилучшее согласие наблюдается для отрицательных ионов. Однако для положительных ионов деформационные частоты колебаний, рассчитанные методом DFT, существенно отличаются от результатов расчета MP2. Так, для иона Na_2Br^+ частота ω_3 , полученная в приближении DFT, в 2 раза ниже, чем в приближении MP2, а для иона Na_2I^+ частота ω_3 , по данным DFT расчетов, является мнимой. Мы отдаем предпочтение результатам MP2 расчетов, опираясь на опыт наших предыдущих исследований [4]. Параметры ионов Na_2Cl^+ и NaCl_2^- , полученные методом MP2, лучше согласовывались с результатами расчетов в более высоком теоретическом приближении конфигурационного взаимодействия CISD, чем данные расчета методом DFT [4]. В табл. 1 представлены результаты расчетов характеристик трехатомных ионов Na_2Br^+ , Na_2I^+ , NaBr_2^- и NaI_2^- , полученные в приближении MP2.

Пятиатомные ионы Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- . Для пятиатомных ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) было рассмотрено несколько вероятных геометрических конфигураций ядер: линейная симметрии $D_{\infty h}$, плоская циклическая симметрии C_{2v} и бипирамидальная симметрии D_{3h} (см. рисунок). Для каждой конфи-



Т а б л и ц а 1

Равновесное межъядерное расстояние $R_e(\text{Na—X})$, Å и частоты нормальных колебаний ω_i , cm^{-1} ионов Na_2X^+ и NaX_2^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

I) симметрии $D_{\infty h}$

Параметр	Na_2Br^+	Na_2I^+	NaBr_2^-	NaI_2^-
$R_e(\text{Na—X})$	2,643	2,862	2,669	2,890
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	212	189	109	80
$\omega_2 (\Sigma_u^+)$	253	212	290	262
$\omega_3 (\Pi_u)$	44	26	73	68

Геометрические конфигурации трехатомных ионов Na_2X^+ и NaX_2^- симметрии $D_{\infty h}$ (a) и пятиатомных ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) симметрии $D_{\infty h}$ (б), C_{2v} (в) и D_{3h} (г)

Т а б л и ц а 2

Равновесные межъядерные расстояния, Å и частоты нормальных колебаний ω_i , см^{-1}
ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- (X = Br, I) симметрии $D_{\infty h}$

Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-	Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-
$R_{e1}(\text{Na—X})$	2,606	2,827	2,629	2,842	$\omega_3 (\Sigma_u^+)$	283	237	300	261
$R_{e2}(\text{Na—X})$	2,676	2,917	2,690	2,933	$\omega_4 (\Sigma_u^+)$	243	211	133	94
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	257	217	292	253	$\omega_5 (\Pi_g)$	40	18	68	62
$\omega_2 (\Sigma_g^+)$	85	65	72	50	$\omega_6 (\Pi_u)$	85	51	86	69
					$\omega_7 (\Pi_u)$	24	15	14	5

гурации оптимизировали геометрические параметры и рассчитывали частоты нормальных колебаний. Теоретические значения равновесных межъядерных расстояний и частот валентных колебаний, полученные в приближениях DFT и MP2, согласуются между собой. Однако для линейной конфигурации симметрии $D_{\infty h}$ частоты деформационных колебаний, рассчитанные методом DFT, оказались существенно ниже, чем в расчетах методом MP2. Более того, метод DFT дает мнимые величины частот $\omega_6 (\Pi_u)$ для ионов Na_3I_2^+ , Na_2Br_3^- и Na_2I_3^- и $\omega_7 (\Pi_g)$ для иона Na_3I_2^+ , что приводит к выводу о неустойчивости линейной конфигурации этих ионов. Согласно расчетам в приближении MP2, все частоты действительны, следовательно, линейная структура является изомером для всех рассмотренных пятиатомных ионов. Как и в случае трехатомных ионов, мы отдаем предпочтение результатам расчетов методом MP2 (табл. 2).

Две другие структуры — циклическая (C_{2v}) и бипирамидальная (D_{3h}) — также отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). В табл. 3 и 4 представлены характеристики для этих двух структур, рассчитанные методом MP2. Для всех ионов, кроме Na_3I_2^+ , относительная энергия циклического изомера $h_1 = E(C_{2v}) - E(D_{\infty h})$ положительна, т.е. этот изомер имеет более высокую энергию, чем линейный. Циклический изомер иона Na_3I_2^+ лежит по энергии ниже на 7,5 кДж/моль, чем линейный.

Относительная энергия $h_2 = E(D_{3h}) - E(D_{\infty h})$ бипирамидального изомера отрицательна для всех ионов. Следовательно, бипирамидальные изомеры ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- (X = Br, I) являются энергетически более устойчивыми, чем линейные.

Т а б л и ц а 3

Характеристики ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- (X = Br, I) симметрии C_{2v}

Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-	Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-
$R_{e1}(\text{Na—X})$	2,652	2,874	2,632	2,849	$\omega_3 (A_1)$	125	108	82	61
$R_{e2}(\text{Na—X})$	2,672	2,893	2,679	2,895	$\omega_4 (A_1)$	80	53	67	50
$R_{e3}(\text{Na—X})$	2,888	3,124	2,958	3,194	$\omega_5 (B_1)$	66	48	97	82
α_e	98,3	100,6	73,5	71,1	$\omega_6 (B_1)$	26	17	42	35
β_e	77,5	75,4	97,6	99,8	$\omega_7 (B_2)$	226	195	277	245
h_1	0,8	-7,5	7,3	2,6	$\omega_8 (B_2)$	224	189	127	113
$\omega_1 (A_1)$	258	218	244	221	$\omega_9 (B_2)$	39	25	39	26
$\omega_2 (A_1)$	155	136	205	170	μ_e	16,0	17,4	10,3	10,0

Примечание. Приведены равновесные геометрические параметры $R_{e1}(\text{Na—X})$, $R_{e2}(\text{Na—X})$ и $R_{e3}(\text{Na—X})$ в Å, α_e и β_e в град. (см. рисунок); относительная энергия циклического изомера $h_1 = E(C_{2v}) - E(D_{\infty h})$ в кДж/моль; дипольный момент μ_e в Д.

Т а б л и ц а 4

Характеристики ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) симметрии D_{3h}

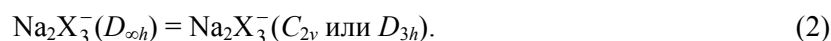
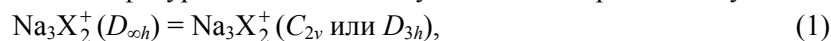
Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-	Параметр	Na_3Br_2^+	Na_3I_2^+	Na_2Br_3^-	Na_2I_3^-
$R_e(\text{Na}-\text{X})$	2,802	3,027	2,796	3,036	$\omega_3 (A_2'')$	192	173	158	136
α_e	79,4	76,5	99,4	100,0	$\omega_4 (E')$	177	152	200	171
h_2	-21,7	-35,1	-6,8	-10,0	$\omega_5 (E')$	101	86	59	42
$\omega_1 (A_1')$	207	178	215	175	$\omega_6 (E'')$	144	131	148	130
$\omega_2 (A_1')$	106	77	107	76					

Примечание. Приведены геометрические параметры $R_e(\text{Na}-\text{X})$ в Å, α_e в град (см. рисунок); относительная энергия бипирамидального изомера $h_2 = E(D_{3h}) - E(D_{\infty h})$ в кДж/моль; частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} .

Валентный угол α_e при вершине бипирамиды у положительных ионов острый, а у отрицательных — тупой, т.е. бипирамида Na_3X_2^+ несколько вытянута вдоль оси C_3 , а бипирамида Na_2X_3^- , наоборот, сжата. При переходе от брома к иоду угол α_e в положительных ионах уменьшается, а в отрицательных увеличивается; т.е. бипирамида у положительного иона становится более вытянутой, а у отрицательного — более сплюснутой.

Таким образом, согласно выполненным расчетам, из трех рассмотренных конфигураций пятиатомных ионных ассоциатов — линейной, циклической и бипирамидальной — наиболее низкую энергию имеют ионы с бипирамидальной структурой симметрии D_{3h} .

Чтобы сделать окончательный вывод об основном изомере пятиатомных ионов в равновесном паре, необходимо учесть влияние энтропийного фактора. С этой целью были рассмотрены реакции изомеризации из линейной конфигурации в циклическую или в бипирамидальную:



Энтальпии реакций изомеризации $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ получены на основании относительных энергий изомеров h_1 или h_2 , а также поправки на энергию нулевых колебаний $\Delta \epsilon$: $\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = h_1 + \Delta \epsilon$ (для ионов симметрии C_{2v}) и $\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = h_2 + \Delta \epsilon$ (для ионов симметрии D_{3h}). Значения приведенной энергии Гиббса рассчитаны в приближении "жесткий ротатор—гармонический осциллятор" по молекулярным постоянным, полученным методом MP2.

Расчет относительного содержания изомеров в равновесном паре выполнен с использованием соотношения

$$\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = -RT \ln(p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}) + T \Delta_r \Phi^0(T),$$

где $p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$ — отношение давления ионов с симметрией C_{2v} или D_{3h} к давлению ионов с линейной геометрической конфигурацией симметрии $D_{\infty h}$; $\Delta_r \Phi^0(T)$ — изменение приведенной энергии Гиббса реакции изомеризации. Результаты расчетов относительных давлений $p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$ для температур 800—1200 К, соответствующих масс-спектрометрическому эксперименту, представлены в табл. 5.

Для реакций изомеризации из линейной конфигурации в бипирамидальную изменение приведенной энергии Гиббса $\Delta_r \Phi^0(T)$ отрицательно и велико по модулю, так как энтропия линейного изомера существенно больше, чем бипирамидального. Поэтому влияние энтропийного фактора здесь велико, что приводит к более высокой концентрации линейных изомеров, чем бипирамидальных, несмотря на большую энергетическую устойчивость последних. Наибольшая величина $p_{\text{из}}(D_{3h})/p_{\text{лин}}$ при 1000 К наблюдается у Na_3Br_2^+ (~10 %) и не превышает 4 % у других пятиатомных ионов.

Относительное содержание изомерных форм ионов Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

Реакция изомеризации	$\Delta_r H^0(0 \text{ K})$, кДж/моль	T , К	$-\Delta_r \Phi^0(T)$, Дж/моль·К	$p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$
$\text{Na}_3\text{Br}_2^+(D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{Br}_2^+(C_{2v})$	2,659	800	1,036	0,592
		1000	2,017	0,570
		1200	2,810	0,546
$\text{Na}_3\text{Br}_2^+(D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{Br}_2^+(D_{3h})$	-18,931	800	36,016	0,226
		1000	37,224	0,111
		1200	38,168	0,068
$\text{Na}_2\text{Br}_3^-(D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{Br}_3^-(C_{2v})$	9,395	800	3,181	0,166
		1000	4,181	0,195
		1200	4,985	0,214
$\text{Na}_2\text{Br}_3^-(D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{Br}_3^-(D_{3h})$	-4,001	800	31,463	0,041
		1000	32,635	0,032
		1200	33,555	0,026
$\text{Na}_3\text{I}_2^+(D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{I}_2^+(C_{2v})$	-5,582	800	15,870	0,343
		1000	16,934	0,255
		1200	17,782	0,206
$\text{Na}_3\text{I}_2^+(D_{\infty h}) = \text{Na}_3\text{I}_2^+(D_{3h})$	-32,051	800	57,883	0,117
		1000	59,209	0,038
		1200	60,233	0,018
$\text{Na}_2\text{I}_3^-(D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{I}_3^-(C_{2v})$	4,567	800	15,655	0,077
		1000	16,691	0,077
		1200	17,520	0,077
$\text{Na}_2\text{I}_3^-(D_{\infty h}) = \text{Na}_2\text{I}_3^-(D_{3h})$	-7,553	800	43,383	0,017
		1000	44,529	0,012
		1200	45,431	0,009

Содержание циклических изомеров в парах также меньше, чем линейных. Здесь $\Delta_r \Phi^0(T)$ хотя и отрицательно, но не столь велико, как для бипирамидальных изомеров, и в совокупности с небольшой величиной энтальпии реакции изомеризации приводит к относительно высокому содержанию циклических изомеров: Na_3Br_2^+ (~57 %), Na_3I_2^+ (~25 %) и Na_2Br_3^- (~20 %) при 1000 К.

Таким образом, для всех пятиатомных ионов основным является линейный изомер симметрии $D_{\infty h}$. С ростом температуры (в интервале 800—1200 К) относительное содержание изомеров изменяется слабо.

Энтальпия ионно-молекулярных реакций и энтальпия образования ионов. Энергия диссоциации ионов с отрывом молекулы NaX была рассчитана в приближении многочастичной теории возмущений четвертого порядка с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений (метод MP4). Для пятиатомных ионов расчет энергии реакций проводили для линейных изомеров. Кроме того, были выполнены расчеты энергии диссоциации ионов с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (ОСПБ) методом противовеса [12] по схеме, предложенной Соломоником с сотр. [13]. В табл. 6 представлены результаты расчетов энергии реакций диссоциации, полученные как без учета, так и с учетом ОСПБ (величины ΔE и ΔE_c соответственно). Компенсационная поправка ОСПБ, представляющая собой разность величин ΔE и ΔE_c , лежит в пределах от 6 до 14 кДж/моль. Энтальпия реакций диссоциации $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ вычислена с учетом величин энергии нулевых колебаний $\Delta \epsilon$:

$$\Delta_r H^0(0 \text{ K}) = \Delta E_c + \Delta \epsilon.$$

Т а б л и ц а 6

Энергия и энтальпия реакций диссоциации, энтальпия образования ионов, полученные в приближении МР4, и литературные данные (кДж/моль)

Реакция	ΔE	ΔE_c ^б	$\Delta_f H^0$ (0 К)		$\Delta_f H^0$ (0 К) ^а	
			Наши данные ^б	Литературные данные	Наши данные ^б	Литературные данные
$\text{Na}_2\text{Br}^+ = \text{Na}^+ + \text{NaBr}$	189	175	$173,4 \pm 2$	$173,6 \pm 7$ ^г 176 ± 5 ^д	293 ± 2	293 ± 7 ^г 290 ± 5 ^д 288 ^е
$\text{Na}_2\text{I}^+ = \text{Na}^+ + \text{NaI}$	169	163	162 ± 2	156 ± 7 ^ж 162 ± 5 ^з	354 ± 2	360 ± 7 ^ж 354 ± 5 ^з 356 ^е
$\text{NaBr}_2^- = \text{Br}^- + \text{NaBr}$	207	194	192 ± 2		-536 ± 2	-523 ^е
$\text{NaI}_2^- = \text{I}^- + \text{NaI}$	192	184	182 ± 2		-458 ± 2	-436 ^е
$\text{Na}_3\text{Br}_2^+ = \text{Na}_2\text{Br}^+ + \text{NaBr}$	148	134	132 ± 5	124 ± 13 ^г 145 ± 8 ^д	24 ± 5	11 ± 8 ^д 16 ^е
$\text{Na}_3\text{I}_2^+ = \text{Na}_2\text{I}^+ + \text{NaI}$	131	124	123 ± 5	124 ± 8 ^з	143 ± 5	142 ± 8 ^з 149 ^е
$\text{Na}_2\text{Br}_3^- = \text{NaBr}_2^- + \text{NaBr}$	152	139	137 ± 5		-810 ± 5	-794 ^е
$\text{Na}_2\text{I}_3^- = \text{NaI}_2^- + \text{NaI}$	136	130	129 ± 5		-675 ± 5	-643 ^е

^а Энтальпия образования иона, приведенного в левой части уравнения реакции.

^б ΔE_c энергии ионно-молекулярных реакций, рассчитанные с учетом ОСПБ.

^в Погрешности теоретических значений энтальпий реакций оценены из сопоставления величин ΔE , рассчитанных в приближениях МР2 и МР4.

^г Результат обработки экспериментальных данных [5] по методике второго закона термодинамики.

^д Результат обработки экспериментальных данных [5] по методике третьего закона термодинамики.

^е Оценка [2], основанная на расчете по ионной модели.

^ж Результат обработки экспериментальных данных [6] по методике второго закона термодинамики.

^з Результат обработки экспериментальных данных [6] по методике третьего закона термодинамики.

Сравним энтальпию реакций отрыва молекулы NaX для положительных и отрицательных ионов. Энтальпия диссоциации положительных трехатомных ионов Na_2X^+ на 19—20 кДж/моль меньше, чем у отрицательных NaX_2^- , а энтальпия диссоциации ионов Na_3X_2^+ на 5—6 кДж/моль меньше, чем у ионов Na_2X_3^- . Следовательно, положительные ионы, как трех-, так и пятиатомные, энергетически менее стабильны, чем соответствующие отрицательные. Трехатомные ионы энергетически более стабильны, чем пятиатомные ионные ассоциаты: величины $\Delta_f H^0(0 \text{ К})$ у ионов Na_2X^+ на 40 кДж/моль больше, чем у ионов Na_3X_2^+ ; а у ионов NaX_2^- на ~50 кДж/моль больше, чем у ионов Na_2X_3^- . Энтальпия реакций отрыва молекулы NaX от ионных ассоциатов в случае бромида натрия на 8—11 кДж/моль выше, чем для иодида.

Полученные нами величины энтальпии реакций $\Delta_f H^0(0 \text{ К})$ сопоставлены с литературными данными (см. табл. 6). В масс-спектрометрическом исследовании [5, 6] были определены константы равновесия гетерофазных реакций



где NaX (X = Br, I) находится в кристаллическом состоянии. Мы провели обработку экспери-

ментальных данных [5, 6] по методике второго и третьего закона термодинамики и определили энтальпию реакций (3) и (4). Термодинамические функции ионов Na_2X^+ и Na_3X_2^+ рассчитаны по молекулярным постоянным, полученным в приближении MP2. Термодинамические функции и значения энтальпии образования Na^+ и NaX в кристаллическом состоянии взяты из [14]. Для пересчета энтальпии гетерофазных реакций на энтальпию газофазных реакций использованы значения энтальпии сублимации иодида и бромида натрия из [14]. Полученные таким образом по второму и третьему закону термодинамики величины $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ в пределах погрешностей согласуются как между собой, так и с результатами неэмпирических расчетов.

На основании вычисленных нами значений энтальпии реакций диссоциации ионных ассоциатов $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ была рассчитана энтальпия образования ионов Na_2X^+ , NaX_2^- , Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- (см. табл. 6). Значения энтальпии образования Na^+ , X^- , NaX взяты из [14]. Для всех галогенидов щелочных металлов имеются оценки энтальпии образования ионов M_2X^+ , MX_2^- , M_3X_2^+ и M_2X_3^- , выполненные Гусаровым [2] на основе расчетов по ионной модели. Полученные нами величины энтальпии образования ионов Na_2X^+ , NaX_2^- , Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- в целом не противоречат приведенным в [2] величинам.

В заключение кратко обобщим данные, полученные в этой работе, и результаты аналогичных исследований ионных ассоциатов в парах над фторидом и хлоридом натрия [3, 4]. Равновесной конфигурацией всех трехатомных ионов Na_2X^+ и NaX_2^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) является линейная конфигурация симметрии $D_{\infty h}$. Все пятиатомные ионные ассоциаты Na_3X_2^+ и Na_2X_3^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) могут существовать в виде трех изомеров: линейного симметрии $D_{\infty h}$, плоского циклического симметрии C_{2v} и бипирамидального симметрии D_{3h} . Согласно расчетам, пятиатомные ионы присутствуют в паре преимущественно в виде линейных изомеров. Энтальпия реакций изомеризации из линейной конфигурации в бипирамидальную или циклическую уменьшается в ряду $\text{F}—\text{Cl}—\text{Br}—\text{I}$, что свидетельствует об увеличении энергетической стабильности нелинейных форм при переходе от фтора к йоду. Энтальпия реакций распада ионных ассоциатов с отрывом молекулы NaX $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ у трехатомных ионов выше, чем у соответствующих пятиатомных ионов. Величины $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ уменьшается при переходе от фтора к йоду как для положительных, так и для отрицательных ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chupka W.A.* // J. Chem. Phys. – 1959. – **10**, N 1. – P. 458 – 465.
2. *Гусаров А.В.* Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дисс. ... докт. хим. наук. – М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
3. *Погребная Т.П., Погребной А.М., Кудин Л.С.* // Журн. физич. химии. – 2008. – **82**, № 1. – С. 84 – 92.
4. *Погребная Т.П., Погребной А.М., Кудин Л.С.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1053 – 1061.
5. *Ivanov D.A., Kudin L.S., Vorobiev D.E. et al.* Experimental and Theoretical Study of the Structure and Thermodynamic properties of saturated vapor constituents in the system $\text{NaBr}—\text{LaBr}_3$. XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts, vol. 1. Suzdal, July 1—6, 2007. 2S/116 – 117.
6. *Воробьев Д.Е.* Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств молекулярных и ионных ассоциатов в парах галогенидов лантанидов и систем на их основе: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2005. 16 с.
7. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
8. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
9. *EMSL Basis Set Library.* www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html.
10. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al.* // Mol. Phys. – 1993. – **80**. – P. 1431.
11. *Martin J.M.L., Sundermann A.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 8. – P. 3408.
12. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. – 1970. – **19**. – P. 533.
13. *Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 3. – С. 218 – 228.
14. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ:* Справочное изд. в 4-х т. // Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. – 3-е изд. перераб. и расшир. – М.: Наука, 1978—1984.