

О. Н. КОМШИЛОВА, Г. П. ДУДЧИК,
Г. И. НОВИКОВ, О. Г. ПОЛЯЧЕНКО
(Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ДИМЕРИЗАЦИИ В ПАРЕ ХЛОРИДОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Из всех состояний вещества парообразное принято считать наиболее простым, так как именно в этом состоянии отдельные частицы менее всего взаимодействуют между собой. Однако это не означает, что в парообразном состоянии исчезает то многообразие форм и свойств соединений, которое характерно для конденсированной фазы. В последние годы предметом широкого обсуждения в литературе являются вопросы комплексообразования веществ в паровой фазе, а полимеризация в парах рассматривается как свойство общее для всех элементов и их соединений [1—4]. Таким образом, для расчета термодинамических характеристик газообразных хлоридов металлов недостаточно знания общего давления насыщенного пара, а требуются также данные по равновесию процессов диссоциации более сложных молекул на мономерные.

Имеющиеся в литературе немногочисленные экспериментальные данные [1—10], а также расчеты отдельных авторов [5—11] относительно димеризации хлоридов рубидия и цезия в паре заметно различаются и не могут считаться достаточно надежными. Поэтому нами было проведено тензиметрическое исследование процессов в насыщенном и ненасыщенном парах хлоридов рубидия и цезия с целью получения количественных термодинамических характеристик процессов их испарения.

Измерения молекулярного веса в ненасыщенном парах проводились в строго статических условиях с использованием мембранного нуля-манометра [12], изготовленного из оптического кварца. Давление насыщенного пара измерялось двумя методами: «точки кипения» [13] в интервале температур 800—1220°С и статическим методом с кварцевым мембранным нуля-манометром при температурах до 1000°С. Результаты измерения давления насыщенного пара хлоридов рубидия и цезия свидетельствуют о практически полном совпадении данных обоих методов и хорошо согласуются с табличными данными [14]. Эти результаты могут быть представлены в виде уравнений (1) и (2)

$$\lg P_{\text{RbCl}} \text{ (мм рт. ст.)} = 8,342 - \frac{8891}{T} \text{ (900—1220°С)}, \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{CsCl}} \text{ (мм рт. ст.)} = 8,180 - \frac{8228}{T} \text{ (830—1220°С)}, \quad (2)$$

коэффициенты которых не имеют реального физического смысла ввиду сложности состава пара. Поэтому для расчета теплот испарения мы учитывали данные по равновесию диссоциации димерных молекул на мономерные, полученные в процессе изучения ненасыщенного пара этих хлоридов.

Результаты измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре соответствуют масс-спектрометрическим данным о наличии значительного количества димерных молекул в паре [1—4]. Состав пара рассчитывался по уравнениям:

$$P_1 + P_2 = P;$$

$$M_1 P_1 + M_2 P_2 = MP,$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления; M_1 и M_2 — молекулярный вес мономера и димера; P — общее давление; M — измеренный средний молекулярный вес.

На основании значений констант диссоциации димерных молекул на мономерные и значения энтропии этого процесса, равного 30 э. е., получены значения энтальпии процессов диссоциации, которые приведены в табл. 1. Эти данные и результаты измерения для насыщенного пара позволили рассчитать термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации мономерных и димерных молекул хлоридов рубидия и цезия (табл. 1).

Результаты исследований позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики хлоридов рубидия и цезия. Используя $\Delta H^\circ_{298}[\text{RbCl}] = -102,9$ ккал/моль и $\Delta H^\circ_{298}[\text{CsCl}] = -103,5$ ккал/моль [15], находим:

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{RbCl}) = -50,0 \pm 1,3 \text{ ккал/моль}; \Delta H^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{Cl}_2) = -151,1 \pm 1,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{CsCl}) = -56,6 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}; \Delta H^\circ_{298}(\text{Cs}_2\text{Cl}_2) = -158,3 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}.$$

Имеющиеся в литературе оценочные значения $S^\circ_{298}[\text{RbCl}]$ и $S^\circ_{298}[\text{CsCl}]$ колеблются в пределах, соответственно 21,2—23,1 э. е. и 23,3—25,1 э. е. [16]. Используя значение $S^\circ_{298}(\text{RbCl}) = 59,3$ э. е. и $S^\circ_{298}(\text{CsCl}) = 60,8$ э. е., рассчитанные в работе [17], определяем:

$$S^\circ_{298}[\text{RbCl}] = 22,4 \pm 1,1 \text{ э. е.}; S^\circ_{298}(\text{Rb}_2\text{Cl}_2) = 85,9 \pm 1,2 \text{ э. е.};$$

$$S^\circ_{298}[\text{CsCl}] = 24,9 \pm 0,7 \text{ э. е.}; S^\circ_{298}(\text{Cs}_2\text{Cl}_2) = 86,8 \pm 1,5 \text{ э. е.}$$

На рис. 1 представлены значения энтальпии диссоциации димерных молекул на мономерные в зависимости от ионного радиуса щелочного металла. Полученная нами величина ΔH°_0 диссоциации Rb_2Cl_2 , равная 51 ккал/моль, практически совпадает с данными Миллера и Каша [5] (50,6 ккал/моль).

В отличие от распространенной точки зрения в ряду хлоридов щелочных металлов наблюдается немонотонное изменение прочности димерных молекул (рис. 1). Косвенным подтверждением этих результатов можно считать то обстоятельство, что энергия диссоциации мономерных молекул MCl на газообразные атомы [11] также изменяется немонотонно. По существу, в ряду хлоридов щелочных металлов наблюдаются две зависимости — одна для лития, натрия и, частично, калия; другая — для рубидия и цезия. В пределах этих групп прочность димерных и двухатомных молекул монотонно уменьшается с увеличением размера атома щелочного металла, а при переходе от К к Rb, по-видимому, про-

исходит упрочнение этих молекул за счет возможного участия *d*-орбиталей в образовании химической связи.

Полученные результаты позволяют рассмотреть еще один интересный вопрос — о степени полимеризации вещества в насыщенном паре, т. е. о зависимости молекулярного веса насыщенного пара от температуры. Согласно общепринятой точке зрения Брюэра [8] степень полимеризации в насыщенном паре, как правило, возрастает с увеличением температуры.

В табл. 2 представлены рассчитанные на основании результатов данной работы значения среднего молекулярного веса для насыщенного пара хлоридов рубидия и цезия. Видно, что для процессов сублимации этих хлоридов средний молекулярный вес в насыщенном паре с ростом температуры, действительно, возрастает. Однако после плавления вещества для процесса испарения наблюдается обратная зависимость — средний молекулярный вес падает, т. е. с ростом температуры степень ассоциации в насыщенном паре уменьшается. Представляется целесообразным, говоря об изменении молекулярного веса в насыщенном паре, рассматривать процессы сублимации и испарения отдельно. Для процессов сублимации средний молекулярный вес в насыщенном паре, действительно, как правило, возрастает. Однако процесс плавления существенно (и по-

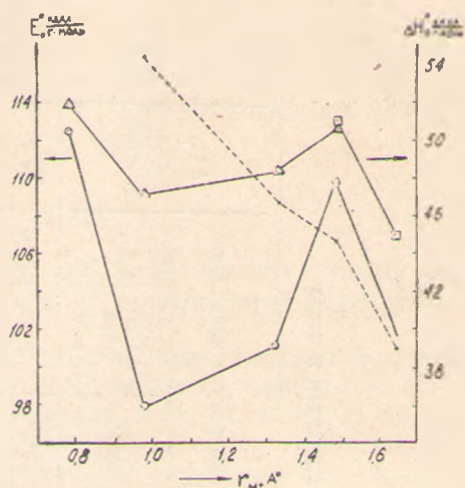


Рис. 1. Зависимость энергии диссоциации M_2Cl_2 и MCl от ионного радиуса щелочного металла:

- — данные Веденева и др.,
- △ — данные Миллера и Каша,
- — данные Датца,
- — данные настоящей работы.

Таблица 2

Молекулярный вес насыщенного пара хлоридов рубидия и цезия

Процесс	Хлористый рубидий		Хлористый цезий	
	t, °C	M	t, °C	M
Сублимация	425	197,3	425	229,3
	625	200,8	550	233,5
Температура плавления	715	203,6	642	235,3
Испарение	1050	183,5	956	217,1
	1150	179,3	966	216,3
Температура кипения	1365	169,3	1290	202,0

разному) сказывается на процессах испарения мономерных и димерных (в общем случае полимерных) молекул, так что в насыщенном паре над расплавленными хлоридами степень ассоциации с увеличением температуры, как правило, уменьшается.

Таким образом, можно сделать очень существенное для экспериментального исследования процессов в газовой фазе предположение о том, что во многих случаях степень полимеризации и средний молекулярный вес в насыщенном паре достигают максимального значения в точке плавления вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Milne T. A., Klein H. M., Cubicciotti D. J. *Chem. Phys.* 28, 718 (1958).
2. Milne T. A., Klein H. M. *J. Phys. Chem.*, 33, 1628 (1960).
3. Акишин П. А., Горохов Л. Н., Сидоров Л. Н. *Ж. физ. химии*, 33, 2822 (1959).
4. Тарасов А. В. Термодинамическое исследование парообразных двойных соединений в системах $MCl - CsCl$ ($M = Li, Na, K$). Диссертация. Л., 1967.
5. Miller R. C., Kusch P. *J. Chem. Phys.*, 25, 860 (1956).
6. Datz S., Smith W. T., Taylor E. H. *J. Chem. Phys.* 34, 558 (1961).
7. Rice S. A., Klemperer W. *J. Chem. Phys.*, 27, 643 (1957).
8. Breuer L., Brackett E. *Chem. Rev.*, 61, 425 (1961).
9. Bawer S. H., Diner R. M., Porter R. F. *J. Chem. Phys.*, 29, 991 (1958).
10. Milne T. A., Cubicciotti D. J. *Chem. Phys.*, 29, 846 (1958).
11. Веденеев В. И., Гурвич А. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., АН СССР, 1962.
12. Новиков Г. И., Суворов А. В. *Заводская лаборатория*, 25, 750 (1959).
13. Стэлл Д. Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., ГИИЛ, 1949.
14. Новиков Г. И., Поляченко О. Г. *Ж. неорган. химии*, 6, 1951 (1961).
15. Справочник химика. 2-е изд., т. I, Л.—М., 1962.
16. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., 1961.
17. Васильев В. П., Васильева В. Н. *Ж. физ. химии*, 37, 1089 (1963).