

УДК 541.5:54-134.162

Г. И. НОВИКОВ

УПРОЧНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ВЕЩЕСТВ ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В ПАР

Процессы парообразования, как известно, эндотермичны, т. е. для перехода любого вещества из кристаллического или расплавленного состояния в пар требуется затрата энергии, чем эндотермичнее этот процесс, тем естественней сложившийся вывод о разупрочнении парообразных соединений. Этим обстоятельством обычно объясняли меньшее число и более простой состав парообразных соединений по сравнению с кристаллическими.

Однако возросший в 60-е годы интерес к высокотемпературной химии парообразного состояния и процессам парообразования привел к необходимости сделать вывод о том, что число и разнообразие форм в высокотемпературном паре и конденсированных средах сравнимо [1]. Это означает, что представления о пониженной стабильности парообразных молекул не очевидны и требуют обсуждения.

Рассмотрим в качестве примера достаточно простое и хорошо изученное, а также термически прочное и малолетучее соединение NaCl, которое в кристаллическом состоянии характеризуется кубической, гранецентрированной решеткой, так что координационное число атомов натрия в нем относительно ближайших атомов хлора равно шести.

При температуре 1081 К кристаллы NaCl плавятся, расплав при 1740 К закипает, а пар в этих условиях частично полимеризован (на 74% — мономерные молекулы, на 25% — димеры и на 1% — тримеры).

Известные значения стандартных энтальпий образования $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, парообразных (NaCl, Na₂Cl₂, Na₃Cl₃) [2, 3] и кристаллической [4] форм приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Стабилизация связей Na — Cl при переходе кристаллического хлорида натрия в пар

Соединение, структура кристалла, температура кипения, К	Состояние, межъядерное расстояние r (Na — Cl), Å	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж	Энергия атомизации E , кДж	Координационное число натрия N	Энергия разрыва единичной связи E/N , кДж	Энергия стабилизации $\Delta = (E/N)_{\text{пар}} - E/N _{\text{крист}}$, кДж
NaCl, кубическая, октаэдр, 1740	Кристаллическое, 2,81	- 411	641	6	107	
	пар 1/3 Na ₃ Cl ₃ , 2,6	- 308	538	3	179	279 — 107 = 172
	пар 1/2 Na ₂ Cl ₂ , 2,45	- 288	518	2	259	259 — 107 = 152
	пар NaCl, 2,36	- 182	412	1	412	412 — 107 = 305
Na, металл	Кристаллическое	0	109			
2 Cl ₂ , Газ	Газ	0	121			

Из рисунка и таблицы видно, что полимерные молекулы занимают промежуточное положение между мономерным и кристаллическим состоянием, т. е. в последовательности усложнения структуры и увеличения координационного числа (N). Эта последовательность естественна, закономерна, поэтому наблюдается и в других системах, в том числе и в тех, которые будут рассматриваться в настоящей статье.

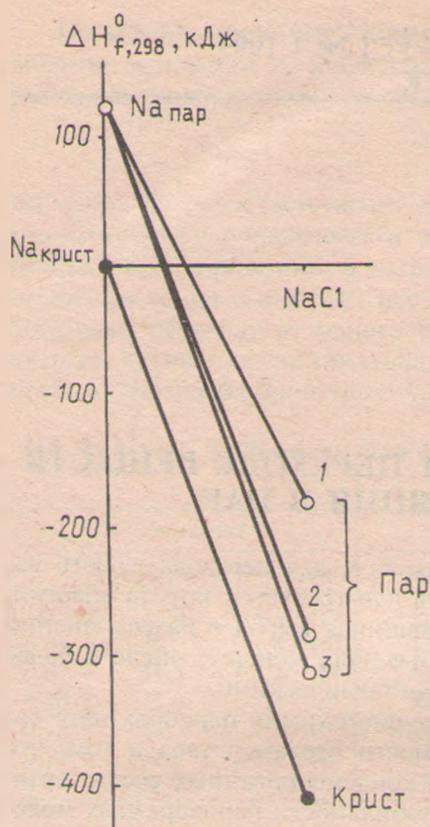


Рис. 1. Коррелятивная взаимосвязь между $\Delta H_{f,298}^0$ и формой NaCl. Для парообразного хлорида натрия: 1 — мономерного NaCl; 2 — димерного $1/2 \text{Na}_2\text{Cl}_2$; 3 — тримерного $1/3 \text{Na}_3\text{Cl}_3$

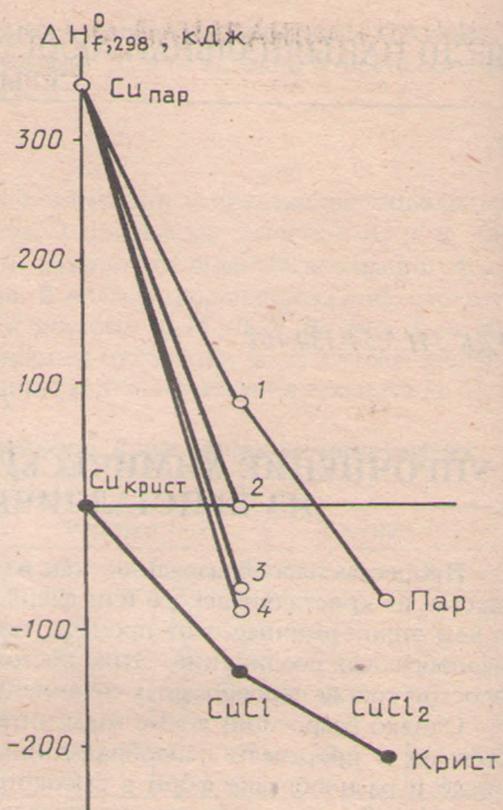


Рис. 2. Коррелятивная взаимосвязь между $\Delta H_{f,298}^0$ и формой хлоридов меди. Для парообразного CuCl: 1 — мономерного CuCl; 2 — димерного $1/2 \text{Cu}_2\text{Cl}_2$; 3 — тримерного $1/3 \text{Cu}_3\text{Cl}_3$; 4 — тетрамерного $1/4 \text{Cu}_4\text{Cl}_4$

В табл. 1 приведены значения атомизации E кристаллического хлорида натрия и парообразных молекул, которая является суммарной энергией разрыва связей, а отнесение ее к N (по Na) дает энергию разрыва единичной связи E/N . Последовательность значений E/N для ряда $1/6 [\text{NaCl}]_{\text{кр}} - 1/3 (\text{Na}_3\text{Cl}_3) - 1/2 (\text{Na}_2\text{Cl}_2) - (\text{NaCl})$ монотонно возрастает, свидетельствуя об увеличении прочности связей в таком ряду. Это возрастание, которое обозначим символом Δ , и может служить количественной мерой упрочнения или стабилизации связей при переходе из кристаллического состояния в пар:

$$-\Delta = (E/N)_{\text{пар}} - E/N_{\text{крист}}, \text{ кДж.}$$

Из приведенных значений следует, что стабильность связей увеличивается, удваиваясь на каждой молекулярной ступени — тример, димер, мономер, а в кристаллах NaCl имеет место самый высокий уровень рассеяния энергии связи каждого атома натрия с шестью ближайшими атомами хлора (диссипация энергии связи). Несколько меньший уровень этой диссипации энергии связей в молекулах тримера Na_3Cl_3 , еще меньше в Na_2Cl_2 , т. е. максимальная стабилизация имеет место в двухатомных молекулах NaCl. Эта картина полностью симбатна изменению межъядерных расстояний. Так, разветвленные по шести октаэдрическим направлениям связи в кубическом кристалле по величине межъядерных расстояний Na — Cl достаточно длинные (2,81 Å), а у мономерных молекул (единичная связь) — более короткие (2,36 Å). Менее прочные и более длинные связи в кристалле [NaCl] соответствуют его ионности, тогда как более прочные и короткие связи в парообразных молекулах (NaCl) характеризуются 25%-ной степенью ковалентности. Именно поэтому молекулы, ставшие в парообразном состоянии более ковалентными, при высоких температурах легче термически распадаются на атомы (ΔH^0 диссоциации = 414 кДж/моль), чем на ионы ($\Delta H^0 = 550$ кДж/моль).

Если бы при переходе хлорида натрия в пар энергия единичной связи не возрастала на $112 - 107 = 305$ кДж/моль, то высокая температура разложения парообразного (NaCl) на ионы существенно бы снизилась.

Рассмотрим еще один пример, в котором явление стабилизации химических связей при переходе из кристаллического состояния в пар прослеживается не на одном конкретном соединении, а на свойствах достаточно представительной группы родственных форм монотонно изменяющегося состава, например на группе хлоридов меди.

Известны и хорошо изучены хлориды CuCl и CuCl₂, для которых определены значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ в кристаллическом и парообразном состояниях (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2. Стабилизация связей Cu — Cl в группе хлоридов меди

Соединение, структура кристалла, температура кипения, К	Состояние, межъядерное расстояние r (Cu — Cl), Å	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж	Энергия атомизации E , кДж	Координационное число меди N	Энергия разрыва единичной связи E/N , кДж	Энергия стабилизации $\Delta = (E/N)_{\text{пар}} - E/N _{\text{крист}}$, кДж
CuCl ₂ , моноклинная, октаэдр, $T_{\text{кип}} = 778$	Кристаллическое	- 206	790	6	132	332 - 132 = 200
	CuCl ₂ пар $r = 2,09$	- 75	663	2	332	
CuCl, кубическая, $T_{\text{кип}} = 1632$	Кристаллическое	- 135	602	6	100	140 - 100 = 40
	пар 1/4 Cu ₄ Cl ₄	- 91	558	4	140	
	пар 1/3 Cu ₃ Cl ₃	- 70	540	3	180	180 - 100 = 80
	$r = 2,16$					
Св. металл	1/2 Cu ₂ Cl ₂	- 3	470	2	235	235 - 100 = 135
	пар CuCl $r = 2,051$	77	390	1	390	390 - 100 = 290
Cl ₂ (Cl ₂)	Кристаллическое	0	346			
		0	121			

Монохлорид меди CuCl — термически устойчивое соединение, которое плавится при 703 К и кипит при 1632 К без разложения, а пар его состоит не только из мономерных (CuCl), но и полимерных (Cu₂Cl₂, Cu₃Cl₃, Cu₄Cl₄) молекул.

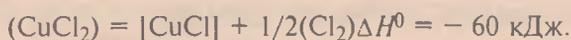
В парообразном мономере (CuCl) межъядерное расстояние (r) равно 2,051 Å, а энергия разрыва связи составляет 390 кДж. В парообразном тримере (Cu₃Cl₃), каждый атом меди которого связан с тремя атомами хлора ($N = 3$, $r = 2,16$ Å), диссипация энергии связи больше ($E/N = 180$ кДж), т. е. связи разупрочняются и с повышением температуры доля мономерных молекул в паре растет.

Кристаллы [CuCl] имеют кубическую сингонию типа сфалерита, ZnS, координационное число атомов меди в кристаллической решетке можно принять равным шести.

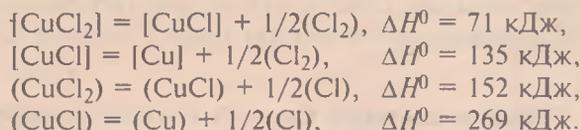
Кристаллы [CuCl₂] в отличие от [CuCl] сублимируют при 780 К, частично разлагаясь с выделением хлора. Строение кристаллов CuCl₂ характеризуется моноклинной сингонией, а окружение атомов меди атомами хлора представляет собой искаженный октаэдр, что позволяет принять для этого соединения $N = 6$.

В парообразной молекуле (CuCl₂) межъядерное расстояние равно 2,09 Å, т. е. больше, чем в молекуле (CuCl) ($r = 2,051$ Å). В соответствии с этим энергия единичной связи в молекулах CuCl₂ меньше, чем в молекулах CuCl (332 и 390 кДж соответственно, табл. 2).

Следует еще раз отметить, что в рассматриваемом примере речь идет о группе форм хлоридов — высшей, CuCl₂, и низшей, CuCl, что дает возможность проследить влияние изменения состава соединения на закономерность стабилизации химических связей при переходе от соединений с большей диссипацией энергии (кристаллические вещества, полимерные молекулы, продукты высоких степеней окисления) к соединениям достаточно простым, например к двухатомным молекулам. Так, из табл. 2 видно, что CuCl₂ характеризуется меньшей энергией стабилизации связей ($\Delta = 200$ кДж), чем CuCl ($\Delta = 290$ кДж) и этому соответствует факт достаточно низкотемпературной диссоциации (CuCl₂):



Нагляднее всего видны различные возможности термических переходов, анализируя рис. 2, на котором сопоставлены энергетические характеристики всех форм хлоридов меди в кристаллическом и парообразном состояниях. Этот график интересен тем, что ход линий, проведенных по точкам для кристаллических форм, более полог, а для парообразных — более крут. Из этого следует, что ступенчатые диссоциативные переходы для кристаллических форм менее эндотермичны, чем для парообразных:



Следовательно, с этих позиций парообразные формы более устойчивы, чем кристаллические, что также указывает на стабилизацию этих соединений при переходе в пар.

Однако NaCl и хлориды меди в своей основе содержат соединения, относящиеся к одному и тому же классу, что может сделать подход к проблеме тенденциозным. Поэтому в качестве третьего примера рассмотрим с позиций стабилизации связей группу оксидов вольфрама (табл. 3). В этой группе известны и изучены кристаллические и некоторые парообразные оксиды состава WO_3 , W_3O_8 , W_4O_{11} , WO_2 , а низший оксид WO в кристаллическом состоянии существует лишь в широкой области гомогенности и в индивидуальном состоянии не выделен.

Высший оксид WO_3 — соединение лимонно-желтого (или оранжево-желтого) цвета, имеет температуру плавления около 1740 К, частично переходит в пар в виде мономерной (WO_3) и полимерных форм (W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12}). Форма W_4O_{11} (ярко-синяя) в пар не переходит. Наиболее устойчивым низшим оксидом является WO_2 — шоколадно-коричневый порошок, плавящийся около 1540 К и кипящий около 1970 К, в пар предположительно переходит только в форме мономера WO_2 . И, наконец, гипотетический оксид состава WO предположительно имеет определенную форму только в паре в виде двухатомной молекулы. Для нее по частотным характеристикам рассчитаны $\Delta H_{f,298}^0 = 428$ кДж [2], а также межъядерное расстояние $r = 1,70$ Å. Все известные из литературы табличные данные использованы при составлении табл. 3 и рис. 3. Методом интерполирования оценено значение $\Delta H_{f,298}^0$ кристаллического WO

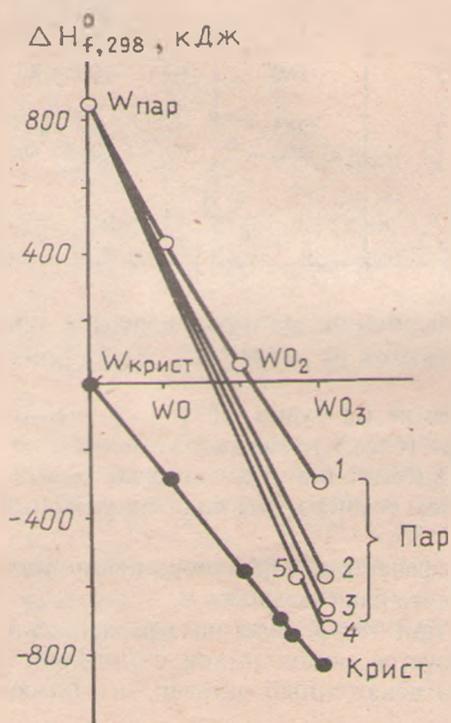


Рис. 3. Коррелятивная взаимосвязь между $\Delta H_{f,298}^0$ и формой оксида вольфрама. Для парообразного WO_3 : 1 — мономерного WO_3 ; 2 — димерного $1/2 \text{W}_2\text{O}_6$; 3 — тримерного $1/3 \text{W}_3\text{O}_9$; 4 — тетрамерного $1/4 \text{W}_4\text{O}_{12}$; 5 — молекулы $1/3 \text{W}_3\text{O}_8$

(гипотетически индивидуального). Эта оцененная величина внесена в таблицу, а данные, относящиеся к описанному в литературе парообразному оксиду W_3O_8 , отсутствуют (такая форма в парах должна по свойствам быть похожей на полимеры WO_3). Данные, относящиеся к парообразным полимерам (W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12}), также приведены в таблице и для них рассчитаны все энергетические характеристики, необходимые для выявления эффекта стабилизации связей $\text{W}-\text{O}$ при переходе оксидов WO_3 , WO_2 и WO (условно) из кристаллического состояния в пар.

Для хорошо изученных кристаллических WO_3 (ромбическая сингония, структура типа пировскита, CaTiO_3) и WO_2 (тетрагональная сингония кристаллов типа рутила TiO_2) принимается $N = 6$. Такое же значение N принимается для неизвестного в кристаллическом состоянии $[\text{WO}]$. Значение $\Delta H_{f,298}^0$ для $[\text{WO}]$ оценено по графику (рис. 3), на котором точки, отвечающие табличным данным для $\Delta H_{f,298}^0$ всех изученных кристаллических и парообразных форм, ложатся почти на прямые линии. Это дало возможность оценить значение $\Delta H_{f,298}^0$ $[\text{WO}] = -290$ кДж и использовать его в последующем анализе.

Таблица 3. Стабилизация связей W—O в оксидах вольфрама при переходе из кристаллического состояния в пар

Соединение, структура кристалла	Состояние, парообразная форма	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж () * - оценка	Энергия атомизации E , кДж	Координационное число вольфрама N	Энергия разрыва единичной связи E/N , кДж	Энергия стабилизации $\Delta = (E/N)_{\text{пар}} - [E/N]_{\text{крист}}$, кДж
WO ₃ , тригональная сингония, тип CaTiO ₃ перовскита	Кристаллическое пар	— 838	2422	6	404	
	$1/4$ W ₄ O ₁₂	— 700	2284	5	457	457 — 404 = 53
	пар $1/3$ W ₃ O ₉	— 675	2259	5	452	452 — 404 = 48
	пар $1/2$ W ₂ O ₆	— 585	2169	4	542	542 — 404 = 138
σ -WO ₂ , тетрагональная сингония тип TiO ₂ рутила	пар WO ₃	— 300	1184	3	628	628 — 404 = 224
	Кристаллическое пар WO ₂	— 570	1907	6	318	
		76	1261	2	630	630 — 318 = 312
WO, твердый раствор W, металл	Кристаллическое пар WO	(— 290)*	1380	6	230	
	Кристаллическое пар WO	428	662	1	662	662 — 230 = 432
1/2 (O ₂)	Кристаллическое Газ	0	843			
		0	247			

Значения энергии стабилизации $\Delta = (E/N)_{\text{пар}} - [E/N]_{\text{крист}}$ (табл. 3) для последовательности форм WO₃ — WO₂ — WO возрастают так же, как в рассмотренной ранее модели (224, 312, 432 кДж соответственно), поэтому в группе оксидов вольфрама наблюдается эффект стабилизации, аналогичный эффекту, показанному на примере группы хлоридов меди и связанный с большей диссипацией энергии в кристаллах WO₃ и с меньшей в WO. Такой же вывод следует и из наблюдаемого роста значений Δ в ряду полимерных форм парообразного WO₃:

$$\begin{aligned} 1/4(W_4O_{12})_{\text{пар}} & - 53 \text{ кДж,} \\ 1/3(W_3O_9)_{\text{пар}} & - 48 \text{ кДж,} \\ 1/2(W_2O_6)_{\text{пар}} & - 138 \text{ кДж,} \\ (WO_3)_{\text{пар}} & - 224 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Небольшое нарушение монотонности в этом ряду на форме W₃O₉ может быть связано или с недостаточной точностью определения использованных энергетических характеристик полимеров, или с ошибками при оценке N .

Таким образом, на примере весьма представительной группы оксидов вольфрама удалось возможным проследить явление стабилизации связей при переходе из кристаллического состояния в пар, а также и в самих парогазовых реакциях при переходе от более сложных молекул к более простым (например, Cu₂Cl₂ — CuCl, Cu₃Cl₃ — CuCl, W₄O₁₂ — WO₃ и т. д.) за счет эффекта уменьшения диссипации энергии связи при таком переходе. На этом можно было бы и закончить статью, поскольку рассматриваемое явление наиболее отчетливо проявляется у веществ с прочной кристаллической решеткой, которые характеризуются высокими температурами кипения (сублимации) и широким набором парообразных форм разной природы. Но оно достаточно отчетливо наблюдается и у веществ с молекулярным типом кристаллической решетки и соответственно с невысокой температурой кипения. Примером таких соединений может служить вода. Как известно, в элементарной ячейке льда каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода, но с двумя — прочными, валентными связями (445 кДж, длина связи 0,99 Å), а с двумя другими (принадлежащими соседним молекулам воды) — слабыми «водородными» (21 кДж, длина связи 1,77 Å [2]). Таким образом, каждая из четырех линий связи имеет длину 2,76 Å (0,99 + 1,77) и прочность 466 кДж (445 + 21), а все валентные углы H — O — H равны между собой и составляют 109,5° (угол между центром и двумя вершинами правильного тетраэдра).

При переходе в пар льда (сублимация) энергетическая неоднородность связей $O \cdots H - O$ определяет главную линию разрыва — рвется «водородная» связь, прочность которой составляет 21 кДж. Поскольку на каждую молекулу воды в кристалле H_2O приходится четыре водородные связи, то из энергии атомизации одного моля кристаллов льда $[H_2O] = 2(H) + (O)$, $\Delta H_1^0 = 974$ кДж следует вычесть энергию четырех водородных связей, равную $21 \cdot 4 = 84$ кДж ($974 - 84 = 890$ кДж). Половину этой величины (445 кДж) необходимо отнести к энергии единичной валентной связи $O - H$ в молекуле воды, входящей в состав кристалла льда.

Водяной пар состоит из отдельных молекул H_2O , энергия атомизации одного моля которого равна: $(H_2O) = 2(H) + (O)$, $\Delta H_{II}^0 = 924$ кДж. Водородных связей пар не содержит, поэтому энергия единичной валентной связи в одном моле водяного пара равна 462 кДж.

Из сравнения полученных результатов видно, что энергия связи молекул H_2O в паре больше, чем в кристаллах, на $462 - 445 = 17$ кДж. Таким образом, этот факт свидетельствует об упрочнении (хотя и меньшем, чем в ранее приведенных примерах) химических связей H_2O при переходе из кристаллического состояния в пар. С этим явлением связано также изменение валентных углов $H - O - H$ ($109,5^\circ$ в тетраэдрических ячейках кристаллов и $104,5^\circ$ в парообразных угольковых молекулах) и уменьшение межъядерных расстояний связей $O - H$ (в кристаллах — $0,99 \text{ \AA}$, в молекулах пара — $0,96 \text{ \AA}$).

Подобных примеров можно привести сколько угодно, но при этом общая тенденция одинака: чем менее летучим является вещество и чем выше температура перехода в пар, тем рельефнее проявляется эффект стабилизации связей.

В заключение к изложенному выше следует отметить, что подобный анализ можно найти в работе С. А. Щукарева [5], который ввел понятие «диссипации электронов», объясняя им энергетическую выгодность химических превращений, связанных с рассредоточением избыточного числа отрицательных зарядов (условно-электронов) исходной формы на электроотрицательных атомах другой, более сложной, например, $Li_2O + CO_2 \rightarrow 226 \text{ кДж} = Li_2CO_3$ или $O^{2-} + CO_2 = CO_3^{2-}$.

Известно, что такой экзотермический процесс, идущий самопроизвольно при низких температурах, связан не только с диссипацией электронов, но и с увеличением $N CO_3^{2-}$ по сравнению с CO_2 . Следовательно, здесь уместнее было бы говорить о диссипативном разупрочнении связей. Обратное ему термическое разложение Li_2CO_3 , которое реально идет в области высоких температур порядка 1000 К (в вакууме), может служить примером стабилизации связей при переходе из кристаллического состояния в газообразное.

Приведенные примеры и их анализ свидетельствуют о том, что с повышением температуры и связанным с этим увеличением флюидности состояния вещества (сублимация, испарение) наблюдаемая стабилизация связей создает дополнительный энергетический барьер разрушительному термическому распаду вещества, т. е. как бы продлевает жизнь данной формы соединения ценой ее упрощения и укорочения межъядерных расстояний.

Summary

Strengthening of chemical bonds in $NaCl$, $CuCl$, $CuCl_2$, WO_3 , H_2O in a sublimation process has been established based on the comparative analysis of thermodynamic and structural characteristics of these substances both in vapour (monomer and dimer) and crystal states.

Литература

1. Новиков Г. И. Исследование в области химии хлоридов и оксихлоридов некоторых редких металлов при высоких температурах: Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1965.
2. Краснов К. С., Тимошин В. С., Данилова Т. Г., Хандожко С. В. Молекулярные постоянные неорганических соединений (справочник). Л., 1968.
3. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
4. Термические константы веществ (таблицы принятых значений). М., 1965. Вып. 16. С. 18, 46; 1974. Вып. VIII. С. 156.
5. Щукарев С. А. Лекции по общему курсу химии. Л., 1964. С. 128—136.