

Г. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АТОМОВ

Вопрос о полимеризации атомов различных элементов Периодической системы не является новым ни в экспериментальном, ни в теоретическом отношении. Решению его посвящено много работ, проводились и продолжают проводиться экспериментальные исследования. Итогом явилось установление численных значений энергии ассоциации атомов всех *s*- и *p*-элементов, а также небольшого числа *d*-элементов, главным образом первой вставной декады. Эти результаты обобщены в справочной [1] и монографической [2, 3] литературе.

Известные факты указывают на определенную всеобщность тенденции атомов к ассоциации в парообразном состоянии [4], причем в ряде случаев эта тенденция проявляется в образовании таких сложных молекул, как C_7 , S_8 , P_4 и т. д. Не останавливаясь, однако, на высоких ступенях ассоциации, рассмотрим значительно более общее явление димеризации.

В табл. 1 приведены наиболее точно установленные значения энергий атомизации (сублимации в виде атомов) и диссоциации димерных молекул по схеме

$$(\mathcal{E}_2) = 2(\mathcal{E}).$$

Из таблицы видно, что экспериментальные значения энергии атомизации (в ккал/моль) известны для большинства элементов Периодической системы, тогда как данные по димеризации в паре до сих пор неизвестны для значительного числа элементов вставных декад, для всех лантаноидов и актиноидов. Совершенно очевидно, что при такой недостаточности данных ни о какой сравнительной характеристике тех или иных процессов с участием димерных молекул элементов не может быть и речи. Поэтому в качестве первой следует решить задачу оценки недостающих значений энергии димеризации элементов в парообразном состоянии.

С этой точки зрения представляет интерес работа [5], в которой авторы попытались оценить эти величины. Они обратили внимание на то, что энергия атомизации элементов с металлической или атомной решеткой больше энергии димеризации их. В случае же решетки молекулярного типа соотношение получается обратным.

Учитывая это, авторы [5] классифицировали все элементы по величине отношения.

$$\alpha = \frac{\Delta H_0^\circ (M)}{D_0^\circ (M_2)}$$

Таблица 1

Периоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H — 1042									
2	Li 38,4 264	Be 77,7 (16)	B 128 69	C 171 143	N 113 226	O 60 119	F 20 38			
3	Na 25,8 17,8	Mg 35,2 8	Al 76 46	Si 112 75	P 76 117	S 57 100	Cl 32 58			
4	K 21,5 12,4	Ca 42,1 6,4	Sc 91,0 25,9	Ti 113 —	V 123 —	Cr 95 <41	Mn 67 <32	Fe 97 —	Co 100 —	Ni 101 55
	Cu 81 46	Zn 31,3 7	Ga 59 36	Ge 91 65	As 69 91	Se 49 66	Br 27 45			
5	Rb 19,5 9,9	Sr 39,1 —	Y 101,5 37,3	Zr 146 —	Nb 173 —	Mo 158 —	Tc 155 —	Ru 160 —	Rh 132 —	Rd 91 <34
	Ag 68 37	Cd 26,8 3	In 57 23	Sn 72 47	Sb 63 71	Te 47 53	I 26 36			
6	Cs 18,4 10,2	Ba 42 —	La 103,0 57,6	Hf 168 —	Ta 187 —	W 202 —	Re 185 —	Os 174 —	Ir 160 —	Rt 135 —
	Au 88 51	Hg 14,7 2	Tl 43 15	Pb 47 24	Bi 50 43	Po 34 37	At 22 (18)			
7	Fr 16,5 —	Ra 39 —	Ac 92 —							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y	Lu
111,6	82,8	78,3	—	48,6	44,9	95,8	93,7	70,9	70	81,8	58	36,3	102,2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Обозначения:

C	Элемент
171	Энергия атомизации (ккал.) [C] = (C)
143	Энергия дис. димера (ккал.) (C ₂) = 2(C)

(т. е. энергии атомизации к энергии диссоциации димера), значения которого были разбиты ими на три интервала: α — от 0,5 до 1,0, от 1,2 до 2,5 и, наконец, α больше или равно 5. Соответственно на три категории были разбиты и элементы. К первой категории отнесены элементы главных подгрупп V, VI и VII групп, ко второй—более труднотлетучие элементы и, наконец, к третьей—высококипящие металлы. Авторы не оценили численных значений энергии димеризации. Вместо этого они привели таблицу температур, при которых $P_{\alpha_2}/P_{\alpha} = 10^5$, а также давление P при этих температурах для двух значений α , равных 2 и 5. Эти данные вычислены ими для элементов вставных декад, а также кальция, стронция и бария.

Из сказанного следует, что способ оценки [5] не определен, поскольку неизвестно, какое значение α следует предпочесть при оценке недостающих характеристик d -элементов и тем более f -элементов, а само отношение α не имеет никакого физического смысла. Именно поэтому нами предпринята работа по отысканию более эффективного способа оценок интересующих величин.

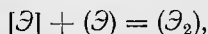
Мы использовали не отношение, а разность

$$\Delta H_{\text{ат}(\alpha)}^{\circ} - \Delta H_{\text{дисс}(\alpha_2)}^{\circ}, \quad (1)$$

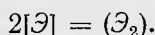
которая, согласно [6], определяет степень ассоциации (димеризации)

$$\beta = \frac{1}{1 + 0,5 \exp \left[-\frac{\Delta S_{\text{ат}(\alpha)}^{\circ} - \Delta S_{\text{дисс}(\alpha_2)}^{\circ}}{R} \right] \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{ат}(\alpha)}^{\circ} - \Delta H_{\text{дисс}(\alpha_2)}^{\circ}}{RT} \right]}.$$

Эта разность (1) является характеристикой равновесия



являющегося результатом сравнения двух моновариантных равновесий:



Процессы сублимации мономера и димера имеют, по-видимому, близкую природу, если решетка металлическая или атомная, и различную, если решетка молекулярная. Особенностью реакции является то, что она изомолярна, поскольку получается как разность двух моновариантных равновесий, а поэтому должна характеризоваться значением ΔS° , близким к нулю. Это означает, что величина ΔH° будет одновременно характеристикой свободной энергии.

На рис. 1 приведены значения разности (1) для s - и p -элементов первых пяти групп системы. Из рисунка видно, что s -элементы I группы характеризуются близкими значениями этой величины и только литий на 3—4 ккал лежит выше точки, общей для Na, K, Rb и Cs. Среди s -элементов II группы особое место занимает бериллий, в меньшей степени — магний, а для элементов 4-го, 5-го и 6-го периодов—стронций и барий. Эти значения представлены практически одной общей точкой. При переходе к p -элементам III и IV групп наблюдается та же картина: удаленность точки для бора, значительно более близкое расположение точек для угле-

рода, алюминия, кремния и практическое слияние данных для галлия, индия, таллия в III группе и германия, олова, свинца в IV.

Особенность рассмотренных данных заключается в том, что для первых четырех групп они являются характеристиками эндотермических процессов (энтальпия сублимации димера больше энтальпии сублимации мономера). Для элементов следующей группы энергия атомизации меньше энергии димеризации в паре, в силу чего имеет место соотношение

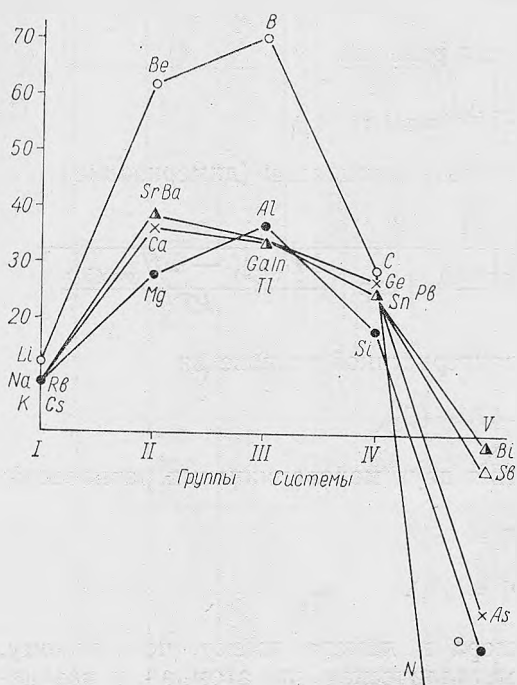
$$[\Delta H_{\text{ат(Э)}}^{\circ} - \Delta H_{\text{дисс. димер(Э}_2)}^{\circ}] < 0,$$

причем для азота это большая величина (—113 ккал.), для фосфора и мышьяка несколько меньше (—37 и —31 ккал.), для сурьмы и висмута еще меньше (—6 и —2 ккал.). Такой характер величин свидетельствует об уменьшении молекулярности типа решеток, увеличении атомности.

Обращает на себя внимание экстремальность рассматриваемой характеристики (1), что свидетельствует о наличии каких-то конкурирующих факторов, «удельный вес» которых различен в группах *s*-, *p*-элементов первой и второй половин системы. Попытка разобраться в этом вопросе и объяснить различие в способности элементов полимеризоваться делается в работе [7].

С целью перейти к оценке значений энергии димеризации элементов вставных декад, а также редкоземельных элементов остановимся подробнее на данных для элементов 4-го, 5-го и 6-го периодов системы, главным образом в промежутке между II и III группами. Именно для *s*-, *p*-элементов этих групп, относящихся к 4—6 периодам системы, значения разности (1) совпадают между собой. Поскольку *d*-элементы располагаются как раз в этом промежутке, можно ожидать, что и

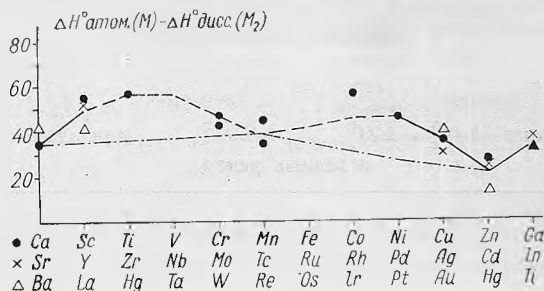
Рис. 1. Сравнительный ход значений $\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}(M) - \Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}(M_2)$ для элементов главных подгрупп.



для них в вертикальных столбцах соответственные значения величины (1) будут также близки между собой. Поскольку значения (1) уменьшаются в промежутке от II до IV группы системы, можно ожидать, что и в декадах *d*-элементов будет наблюдаться снижение значений этой характеристики.

На рис. 2 приведены значения указанной величины (1), определенной по всем имеющимся в литературе данным для энергии димеризации элементов дополнительных подгрупп, включая приближенные значения для хрома и марганца, а также граничащих с ними элементов главных подгрупп Ca, Sr, Ba, Ga, In и Tl. Из рисунка видно, что при переходе от эле-

ментов одной вставной декады к другой (по вертикали) точки располагаются друг к другу близко, но без какой-либо системы, что больше похоже на экспериментальный разброс. Поэтому в тех случаях, когда для элементов данной подгруппы указанные характеристики известны более

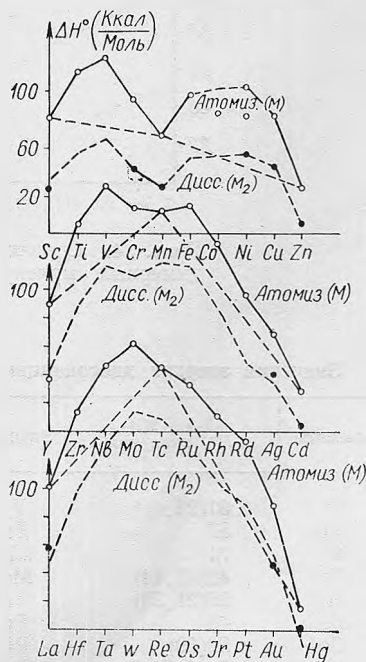


Р и с. 2. Сравнительный ход значений $\Delta H^\circ_{\text{атом}}(M) - \Delta H^\circ_{\text{дисс}}(M_2)$ для элементов вставных декад.

чем для одного из них, рассчитывалось среднее значение, и оно принималось за характеристику для всех элементов этой подгруппы. Последовательность же таких точек в семействах элементов вставных декад позволяет провести по ним извилистую линию с двумя характерными небольшими фестонами, которые практически всегда присутствуют на графиках, отражающих изменение тех или иных энергетических характеристик элементов вставных декад и их соединений. Таким образом, систематизация известного из литературы экспериментального материала позволяет в первом приближении считать, что в дополнительных подгруппах значения (1) постоянны, а изменения при переходе от одной подгруппы к другой подчиняются зависимости, приведенной на рис. 2.

Поскольку редкоземельные элементы еще ближе по свойствам между собой, а экспериментальные данные по димеризации в парах известны только для Sc, Y и La ($\Delta H^\circ_{\text{дисс}}(Э_2) \approx 50$ ккал), для всех их в первом приближении можно принять указанную в скобках величину. Значения оцененной таким образом характеристики (1), обозначенной $H^\circ_{\text{д}}$, приведены в табл. 2.

Исходя из принятого для Sc, Y и La значения $\Delta H^\circ_x = 50$ ккал, полагаем, что оно остается без изменения и для всех остальных редкоземельных элементов.



Р и с. 3. Сравнительный ход энергий диссоциации димерных молекул и атомизации элементов вставных декад.

Используя приведенные в табл. 1 и 2 данные, по уравнению

$$\Delta H_{\text{дисс}(\mathcal{E}_2)}^0 = \Delta H_{\text{атом}(\mathcal{E})}^0 - \Delta H_x^0$$

находим значения ΔH^0 диссоциации паробразных димерных молекул элементов вставных декад и редкоземельных элементов. Результаты таких расчетов приведены в табл. 3 и 4, а также на рис. 3 и 4.

Таблица 2

Значения $\Delta H_x^0 = \Delta H_{\text{атом}(\mathcal{E})}^0 - \Delta H_{\text{дисс}(\mathcal{E}_2)}^0$ для элементов вставных декад

Элементы	ΔH_x^0 , ккал/моль	Элементы	ΔH_x^0 , ккал/моль
Sc, Y, La	50	Fe, Ru, Os	51
Ti, Zr, Hf	55	Co, Rh, Ir	50
V, Nb, Ta	52	Ni, Pd, Pt	46
Cr, Mo, W	50	Cu, Ag, Au	35
Mn, Tc, Re	41	Zn, Cd, Hg	22

Таким образом, сделанное нами предположение о наличии корреляции между процессами атомизации и ассоциации в парах атомов дало возможность оценить важные термодинамические характеристики.

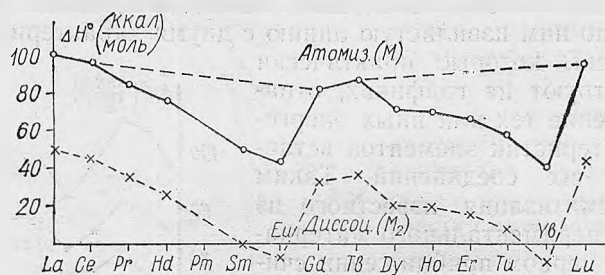


Рис. 4. Сравнительный ход энергий диссоциации димерных молекул и атомизации редкоземельных элементов.

Таблица 3

Значения энергии диссоциации димерных молекул элементов вставных декад

Элементы	$(\mathcal{E}_2) = 2(\mathcal{E})$ ΔH^0 , ккал/моль	Элементы	$(\mathcal{E}_2) = 2(\mathcal{E})$ ΔH^0 , ккал/моль	Элементы	$(\mathcal{E}_2) = 2(\mathcal{E})$ ΔH^0 , ккал/моль
Sc	31(25,6)*	Y	40(37,3)	La	50(57,6)
Ti	57	Zr	90	Hf	99
V	71	Nb	121	Ta	134
Cr	42(41,44)	Mo	107	W	152
Mn	26(21,32)	Tc	114	Re	144
Fe	46	Ru	108	Os	123
Co	50(39)	Rh	82	Ir	101
Ni	54,5(54,5)	Pd	49	Pt	87
Cu	46(46)	Ag	33(37,5)	Au	53(50,2)
Zn	9(5,8)	Cd	5(2,0)	Hg	-7(1,4)

* В скобках приведены экспериментальные данные из литературы.

Это предположение подтверждено достаточно большим числом экспериментальных данных и в равной мере относится и к элементам, и к соединениям.

Таблица 4

Значения энергии диссоциации димерных молекул
редкоземельных элементов

Элементы	$(\mathcal{E}_2)=2(\mathcal{E})$ ΔH° , ккал/моль	Элементы	$(\mathcal{E}_2)=2(\mathcal{E})$ ΔH° , ккал/моль	Элементы	$(\mathcal{E}_2)=2(\mathcal{E})$ ΔH° , ккал/моль
La	50(57,6)*	Sm	0	Ho	20
Ce	46	Eu	-7	Er	16
Pr	35	Gd	33	Tu	8
Nd	26	Tb	37	Yb	10
Pm	—	Dy	21	Lu	45

* Экспериментальные данные из литературы.

Л и т е р а т у р а

[1] В. Н. Веденев и др. Справочник «Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону». М., 1962. [2] А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., 1961. [3] М. Инграм, Дж. Дроуарт. Исследования при высоких температурах, М., 1962. [4] U. Brexler, G. Somoyayula, E. Brakett. Chem. Revs., 63, 111 (1963). [5] G. Verhaegen, F. Stafford, P. Goldinger, M. Ackerman. Trans. Farad. Soc., 58, 1926 (1962). [6] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л., 1965. [7] Р. Б. Добротин. ЖСХ, 4, 881 (1963).