

ХИМИЯ

П.Б.Шибяев, Р.О.Сироткин,
О.С.Сироткин

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТ ГОМОЯДЕРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА ЭНЕРГИЮ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ГАЛОГЕНОВ

На примере галогенов показано влияние характера химической связи (степени ковалентности и металличности) на ее жесткость и прочность, а также энергию межмолекулярного взаимодействия (ММВ) и получена соответствующая зависимость. Установлена прямая взаимосвязь между степенью металличности гомоядерной связи и энергией дисперсионного вандер-ваальсового взаимодействия. В результате на качественном и количественном уровнях подтверждена правильность трактовки ММВ как остаточного (или вторичного) от химического взаимодействия. Показано, что через анализ характера химической связи в молекулярных соединениях возможно прогнозирование не только величины энергии ММВ, но и последующая оценка их физико-химических свойств, включая определение агрегатного состояния веществ на их основе.

Введение

Расчет энергии ММВ является сложной квантово-химической задачей и реально доступен лишь для простейших систем [1-7]. Полную энергию ММВ [8-10], представляющую собой сумму энергии универсального взаимодействия (дисперсионного, ориентационного и индукционного) и энергии специфических сил (обменное отталкивание и взаимодействие с переносом заряда) можно получить, определив энергию когезии [11-13]. В свою очередь мерой энергии когезии для низкомолекулярных жидкостей служат температура и энтальпия испарения [11-13].

Известно, что ММВ иногда рассматривается как остаточное или вторичное от химического взаимодействия [14, 15]. Об этом, например, упоминается еще в 1940 году "Опыт показывает, что даже после насыщения первичных валентностей внутри образующихся молекул остаются действующие силы, которые обычно известны как остаточные или вторичные валентности" [16].

В связи с этим особый интерес представляет вопрос о том, как и в какой степени на энергию ММВ оказывает влияние характер химической связи, а также ее прочность и жесткость в конкретном химическом соединении.

Целью данной работы является определение влияния соотношения компонент химической гомоядерной связи (степеней ковалентности и металличности) на энергию ММВ на примере гомоядерных соединений типа галогенов.

1. Методика расчетов

1.1. Методика расчета основных компонент химической связи

Предполагая, что все реальные гомоядерные химические связи являются промежуточными между двумя предельными, их следует рассматривать как наложение на ковалентную компоненту металлической составляющей [17-19]. Таким образом, под ковалентностью следует понимать достижение максимальной локализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве на оси, соединяющей центры ядер [17-23], а под металличностью – смещение обобществленной электронной плотности в направлении, перпендикулярном оси, соединяющей центры ядер [17-24].

В настоящей работе степень ковалентности гомоядерных химических связей определялась по формуле [17-19]:

$$C_K = 25 \cdot X, \% \quad (1)$$

где X – электроотрицательность (ЭО) элемента.

Соответственно степень металличности связи рассчитывалась как

$$C_M = 100 - C_K, \% \quad (2)$$

1.2. Методика расчета энергии ММВ

В нашем случае для оценки энергии универсального ван-дер-ваальсового (ВДВ) ММВ достаточно рассчитать только ее дисперсионную компоненту E^D , так как в рассматриваемых в работе гомоядерных соединениях две его другие компоненты (ориентационная и индукционная) отсутствуют. Для расчета дисперсионной компоненты использовали приближение Слейтера-Кирквуда для одинаковых молекул [2, 25, 26]:

$$E^D = \frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_1}{(\alpha_1/N_1)^{0.5} + (\alpha_1/N_1)^{0.5}} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (3)$$

где r – расстояние между молекулами, которое обычно варьируется от 3 до 4 А [2, 8, 27] и в настоящей работе принято равным 3,6 А, так как это значение позволяет получить интервал изменения энергии, характерный для ММВ; α_1 – поляризуемость молекул (Табл. 1), N_1 – число валентных электронов.

2. Результаты исследования

Известно [28], что мерой жесткости химической связи является ее силовая константа k . Анализ изменения значений силовой константы гомоядерной химической связи в рассматриваемых в настоящей работе галогенах показывает, что увеличение C_K связи в ряду от I_2 к F_2 приводит к ее росту (рис. 1).

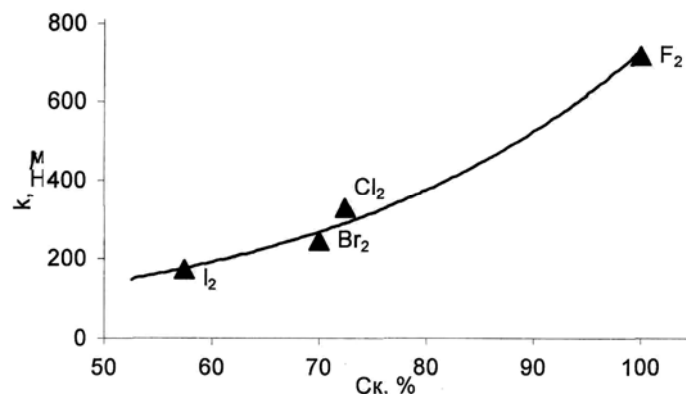


Рис.1. Силовая константа химической связи k как функция ее степени ковалентности C_k для галогенов

Это представляется логичным, так как увеличение локализации обобществленных электронов, обеспечивающих химическую связь, в межъядерном пространстве (что и подразумевает увеличение C_k) должно приводить к росту ее жесткости. При этом увеличение доли металлической составляющей химической связи сопровождается соответствующим снижением силовой константы химической связи в рассматриваемом ряду галогенов от F_2 к I_2 .

Кроме того, было бы логичным ожидать увеличения значений энергии химической связи с ростом ее C_k в ряду от I_2 к F_2 (также вследствие увеличения локализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве). Анализ соответствующих данных (Табл.1) показывает, что это действительно так. Исключением является молекула F_2 , которая характеризуется максимальным значением C_k в данном ряду, при этом энергия химической связи в ней меньше, чем в молекулах других галогенов. Однако это явление имеет вполне логичное объяснение. В данном случае это связано с образованием в молекулах Cl_2 , Br_2 и I_2 дативной связи, при этом химическая связь образуется не только за счет спаривания p -электронов, но и за счет уже имеющихся спаренных p -электронов одного атома и вакантной d -орбитали другого атома [29].

Кроме того, в ряду от фтора к йоду реакционная способность рассматриваемых гомоядерных соединений уменьшается, что связано с уменьшением их окислительных и ростом восстановительных свойств [29]. Последнее, в свою очередь, может быть объяснено соответствующим увеличением степени металличности связи.

Как было показано выше, температура кипения $T_{кип}$ и энтальпия испарения $\Delta H_{исп}$ могут служить мерой энергии ММВ [8, 11]. Приведенные в таблице 1 данные показывают, что в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 температура кипения и энтальпия испарения растут, что свидетельствует об увеличении энергии ММВ [8-12]. Это также подтверждается данными расчетов последней (Табл.1).

Увеличение энергии ММВ в ряду веществ, образованных молекулами F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 способствует повышению вероятности ассоциации и агрегации молекул, влекущей за собой изменение агрегатного состояния веществ, их свойств и структуры (Табл.1) при н.у. [28].

Рассмотрение характера изменения соотношения компонент химической связи и энергии ММВ в ряду веществ $F_2 > Cl_2, Br_2, I_2$ показывает, что существует корреляция между C_M и энергией дисперсионной компоненты ММВ. Увеличение доли металлической составляющей сопровождается соответствующим увеличением энергии ММВ в рассматриваемом ряду галогенов (Рис.2).

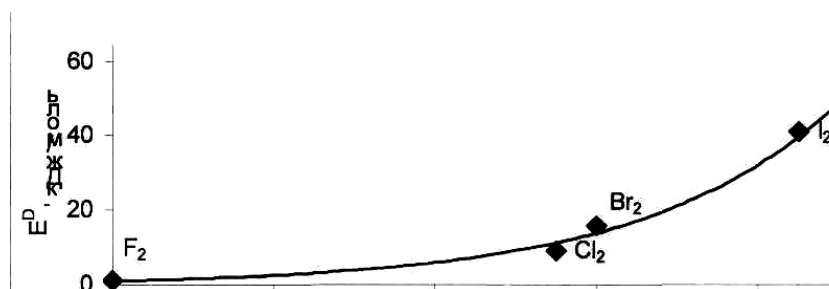


Рис. 2. Влияние степени металличности C_M химической связи на энергию ВДВ взаимодействия E^D для галогенов

Известно [17-24], что увеличение степени металличности обуславливается ростом степени отклонения обобществленных (валентных) электронов в молекуле по оси, перпендикулярной линии, соединяющей центры ядер – атомных остовов (ось металличности). Из этого следует, что должна существовать корреляция между металличностью и поляризуемостью. Действительно, возрастание степени отклонения обобществленных электронов в молекуле по оси металличности (приводящее к уменьшению электронной плотности между химически связанными ядрами) должно обеспечивать более легкую поляризуемость молекул при помещении их во внешнее электрическое поле. Таким образом, с ростом степени металличности следует ожидать увеличение значений энергии дисперсионного ВДВ взаимодействия между молекулами, так как обобществленные электроны в большей степени делокализуются по оси металличности, обеспечивая возможность роста поляризуемости молекул и абсолютных значений образующихся мгновенных диполей, определяющих величину дисперсионной компоненты ВДВ. Анализ формулы (3) также показывает, что изменение поляризуемости должно сопровождаться симбатным изменением энергии ММВ.

Как было показано выше, в отличие от изменения энергии химической связи, изменение силовой константы связи однозначно определяется характером химической связи (соотношением степеней ковалентности и металличности). Было также показано, что и энергия ВДВ ММВ определяется характером химической связи. Поэтому представляется целесообразным определение непосредственного влияния силовой константы химической связи на

энергию ВДВ ММЗ. На рис.3 приведена зависимость энергии ВДВ ММВ от силовой константы химической связи, из которого следует что между силовой константой (k) гомосвязей галогенов и энергией их ВДВ ММВ (E^D) существует следующая функциональная зависимость:

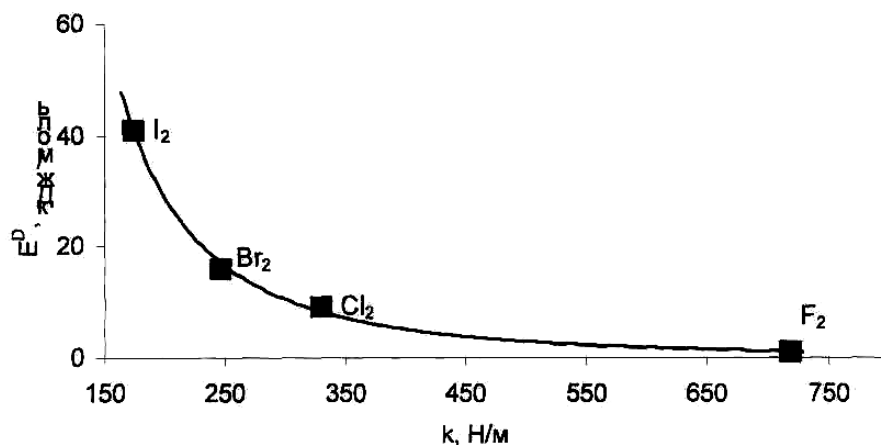


Рис.3. Энергия ВДВ ММВ E^D как функция силовой константы химической связи k .

Выводы

На примере гомосоединений р-элементов, составляющих главную подгруппу VII группы периодической системы (галогены), продемонстрировано влияние характера химической связи (соотношение C_k и C_m) на такие ее характеристики как прочность (энергия связи) и жесткость (силовая константа связи). При этом было показано, что силовая константа однозначно определяется характером химической связи, в то время как на ее энергию дополнительно влияет специфика электронного строения элементов галогенов.

При рассмотрении влияния характера химической связи на энергию ММВ была выявлена прямая взаимосвязь между степенью металличности гомоядерной связи и энергией дисперсионного ВДВ ММВ. В результате, на качественном и количественном уровнях была подтверждена возможность трактовки ММВ как остаточного, или вторичного, от химического взаимодействия.

Полученные нами данные позволили показать принципиальную возможность прогнозирования величины энергии ММВ в молекулярных соединениях на основе анализа характера химической связи с последующим определением физико-химических свойств веществ на их основе, включая оценку их агрегатного состояния.

Таблица 1

**Характеристики химических и межмолекулярных связей
в галогенах и их свойства**

Молекулярные соединения	ЭО [24]	С _к , %	С _м , %	Энергия хим. связи, кДж/моль [30]	E ^D , кДж/моль	a, Å ³ [31, 32]	ΔH _{исп} [*] , кДж/моль [31]	T _{кип.} [*] , °С [31]	Агрегатное состояние веществ при н.у. [31]
F-F	4	100	0	138,9	1,14	1,15	6,54	-188,2	газ
Cl-Cl	2,9	72,5	27,5	243,6	9,12	4,61	22,43	-33,97	газ
Br-Br	2,8	70	30	193,2	15,98	6,7	30,86	59,2	жидкость
I-I	2,3	57,5	42,5	151,2	41,06	12,57	41,96	184,35	твердое вещество

Примечание: * для I₂ даны его возгонки.

Литература

- [1] Литинский Г.Б. // Журн. Физ. Химии. 1996. Т. 70. №3. С.392.
- [2] Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы, М., 1989. С.15-20.
- [3] Гурьянова Е.Н. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. С.26-27.
- [4] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М., 1988. С.9-19.
- [5] Клаверье П. // Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров /Под ред. Б.Пюльман. М., 1981. С.25-38.
- [6] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. С.38-45.
- [7] Starkschall G., Gordon R.G. // J.Chem. Phys. 1971. V.54. P.663.
- [8] Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М., 1978. С.37-40.
- [9] Хименко М.Т., Карпушина С.А. Межмолекулярные взаимодействия в жидкостях // Проблемы межмолекулярных взаимодействий. Харьков, Харьковский гос. ун-т. 1993. С.3.
- [10] Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. Пер. с англ. М., 1998. Ч.1. С.104.
- [11] Николаев А.Ф. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах, Л., 1986. С.6-19.
- [12] Полинг Л. Общая химия, М., 1974. С.246.
- [13] Полинг Л., Полинг Н. Химия. М., 1978. С.248-249.
- [14] Ван Флек, Лоренс Х. Теоретическое и прикладное материаловедение. М., 1975. С.25-48.
- [15] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М., 1987. С.76.
- [16] Mark H. Physical Chemistry of High Polymeric Systems. Interscience Publishers, Inc., New York, 1940. С.91.
- [17] Сироткин О.С. Начала единой химии, Казань, АН РТФЭН, 2003. С.164-174.
- [18] Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Об оценке степени ковалентности (металличности) связи в металлоковалентных моно- и полимерных соединениях // Межвуз. тематич. сб. науч. трудов "Строительные материалы на основе полимеров и неорганических вяжущих". Казань, 1992. С.36.
- [19] Сироткин О.С. Единство и различие химических связей и соединений // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т.40. в.5. С.13.
- [20] Сироткин О.С. Введение в материаловедение (начала общего материаловедения), Казань, 2002. С.50-70.

- [21] Сироткин О.С. Неорганические полимерные вещества и материалы (Безуглеродные макромолекулы и полимеры). Казань, 2002. С.60-64.
- [22] Сироткин О.С. Система химических соединений (фундаментальные основы современной химии и единой теории строения химических веществ) // Вестник Казанского технологического университета. 2000. №1-2. С.190.
- [23] Сироткин О.С. Химия на пороге XXI века (О месте химии в современном мире, индивидуальности и единстве ее фундаментальных начал). Казань, 1998. С.99-110.
- [24] Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Трубачева А.М. О необходимости и методике учета металлической компоненты гетероядерной связи. // Журнал неорганической химии, 2005. Т. 50. №1. С.71.
- [25] Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М., 1988. С.202-208.
- [26] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. С.41.
- [27] Соколов Н.Д. Химическая энциклопедия. М., 1992. С.16.
- [28] Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М., 2002. С.457-458.
- [29] Долгов В.П. Соловьева Е.В. Химия. Справочник абитуриента. М.: Слово, Астрахань. 1997. С.218.
- [30] Слета Л.А. Химия. Справочник для абитуриентов и студентов. Харьков, М., 2000. С.47-49.
- [31] Справочник химика Т. 1. 1963. С.329-332, 386-388, 788, 796.
- [32] Татевский В.М. Строение молекул. М., 1977. С.168-175.