

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ca, Sr, Ba, Ra) И МАГНИЯ

А.Г. Рябухин

На примере оксидов щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и Mg показана адекватность математической модели расчета энтальпии разрушения (образования) кристаллических решеток соединений справочным данным. Количественно подтверждена идея о том, что прочность связи в подобных соединениях определяется исключительно кулоновским межчастичным взаимодействием.

Ключевые слова: энтальпия, кристаллическая решетка, оксиды, щелочно-земельные металлы.

Введение

Исследование кристаллохимических характеристик оксидов ЩЗМ и магния по методикам, отличных от используемых сегодня (практически они являются описательными или сугубо приближенными), имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение в связи с широким промышленным использованием этих соединений.

В работе [1] впервые была высказана идея о необходимости разделения на две компоненты энтальпии разрушения кристаллической решетки (с позиции принятой в термодинамике терминологии следует говорить об энтальпии образования). Идея оформлена в простую математическую модель, результаты расчетов по ее уравнениям подтверждены многочисленными справочными данными. Для получения аналитического выражения была использована разработанная ранее математическая модель расчета эффективных ионных радиусов [2, 3], согласующаяся с лучшими рентгеновскими определениями параметров кристаллических решеток.

Основными целями предлагаемой концепции являются:

- получение на базе литературных экспериментальных данных новых сведений о свойствах веществ;
- возможность уточнения уже имеющейся, часто противоречивой информации.

Электромагнитное (кулоновское) взаимодействие между частицами (в настоящее время условно подразделяется на типы химических связей) определяет расстояние между ними (межструктурное расстояние r_p), их пространственное расположение, то есть кристаллическую структуру. Из вышесказанного следует, что для корректного определения взаимосвязей необходимо выполнение следующих условий.

1. Вещества кристаллизовались в одинаковых структурах.

2. Катионы имели одинаковое электронное строение, состав и зарядность. То же относится и к анионам.

Этим требованиям отвечают оксиды щелочно-земельных металлов и магния, кристаллизующихся в кубической структуре NaCl (Fm3m-4), имеющих электронное строение катионов s^2p^6 ($z_k = 2+$) и аниона s^2p^6 ($z_a = 2-$). Оксид бериллия не соответствует сформулированным условиям (структура ГПУ, электронное строение иона $Be^{2+} - s^2$). При расчетах энтальпия выражается в кДж·моль⁻¹, расстояние – в ангстремах (10^{-8} см).

Результаты расчетов и их обсуждение

По определению энтальпия разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{кр}$ [4, 5]

$$\Delta H_{кр}(K_xA_y) = x \Delta_f H(K^{y+}, r) + y \Delta_f H(A^{x-}, r) - \Delta_f H(K_xA_y, k). \quad (1)$$

В соответствии с моделью расчета $\Delta H_{кр}$ определяется как сумма двух составляющих:

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

ΔH_0 – энтальпия нулевого уровня (аналог первых констант в ур. М. Борна, А.Ф. Капустинского [4, 5]), являющаяся постоянной величиной для рассматриваемых рядов соединений,

$$\Delta H_0 = 114,174 z_k^2 z_a^2 f_1, \quad (3)$$

$\Delta H_{\text{вз}}$ – кулоновский вклад в $\Delta H_{\text{кр}}$, определяющий величину межчастичного взаимодействия:

$$\Delta H_{\text{вз}} = \frac{103,7074 A_M z_k z_a K}{r_p} f_2. \quad (4)$$

Коэффициенты 114,174 и 103,7074 – постоянные (для любых кристаллических структур), являющиеся комбинацией фундаментальных констант [1]; A_M – число Маделунга ($A_M(\text{NaCl}) = 1,747565$); K – координационное число катиона; f_1 и f_2 – структурные константы.

$$\text{Для рассматриваемых оксидов } f_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,408248; f_2 = \frac{3}{4} \cdot 3\sqrt{2} = 3,1811981.$$

После подстановки численных величин уравнение (2) принимает вид

$$\Delta H_{\text{кр}} = 745,781 + \frac{6920,251}{r_p}. \quad (5)$$

В расчетах использовано значение $\Delta_f H(\text{O}^{2-}, \text{г}) = 1069,128 \pm 0,116$ [1] и $r^0(\text{O}^{2-}) = 1,35806$.

В таблице приведены необходимые исходные (справочные) данные и результаты расчетов. Эти же результаты представлены на рисунке.

Сравнение данных колонок 6 и 8 таблицы говорит об их хорошем согласии. Рисунок свидетельствует о линейной зависимости $\Delta H_{\text{кр}}$ от r_p^{-1} в соответствии с уравнением (5). Линейность зависимости $\Delta H_{\text{кр}} - r_p^{-1}$ при отсутствии свободного члена говорит о том, что прочность химической связи в рассмотренных соединениях определяется только кулоновским (электромагнитным) взаимодействием.

Таблица

Энтальпии взаимодействия и разрушения кристаллической решетки оксидов щелочно-земельных металлов и магния

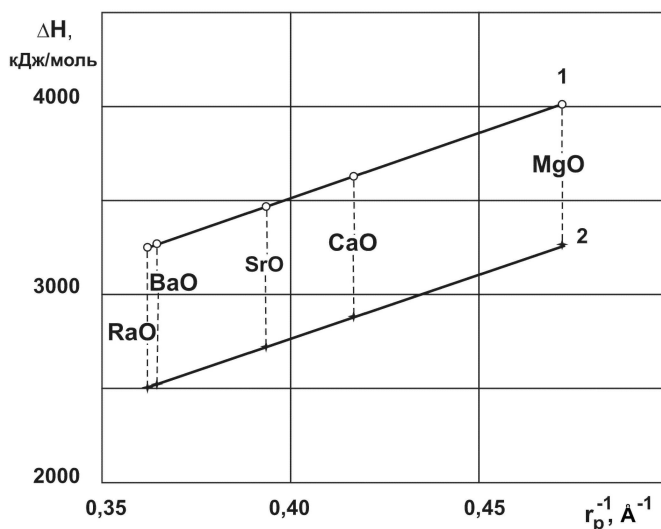
MeO	r_k^0 , [1]	r_p , [1]	$\Delta_f H^0(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [6]	$-\Delta_f H(\text{MeO}, \text{к})$, [6, 7]	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (1)	$\Delta H_{\text{вз}}$, ур. (5)	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (5)
1	2	3	4	5	6	7	8
MgO	0,72864	2,11850	2341,647± ±0,837	597,310± ±2,929	4012,209± ±3,837	3266,580	4012,361
CaO	1,01202	2,39950	1925,856± ±0,837	635,089± ±0,926	3629,079± ±1,906	2883,696	3629,477
SrO	1,15779	2,54150	1796,034± ±2,092	603,082± ±1,004	3468,244± ±3,203	2722,897	3468,678
BaO	1,36369	2,74347	1653,140± ±2,929	543,920± ±2,092	3270,314± ±5,128	2522,445	3268,226
RaO	1,38269	2,76235	1661,787± ±4,184	520,071± ±4,184	3250,985± ±4,184	2505,204	3250,985

Заключение

1. Расчеты по разработанной математической модели согласуются с экспериментальными (справочными) данными (в пределах их доверительных интервалов) для оксидов щелочно-земельных металлов и магния.

2. Подтверждена линейная зависимость энтальпии разрушения (образования) кристаллической решетки оксидов щелочно-земельных элементов и магния от обратной величины межъядерных расстояний.

3. Количественно показано влияние величины энтальпии взаимодействия кристаллической решетки на прочность связей.



Зависимость энтальпии разрушения кристаллической решетки (1) и энтальпии взаимодействия (2) оксидов ЦЗМ и магния от обратной величины межструктурного расстояния: о – справочные данные, — – результаты расчета

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. Монография / А.Г. Рябухин. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. - 115 с.
2. Ryabukhin, A.G. Effective ionic radii / A.G. Ryabukhin // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ-ЧНЦ УрО РАН. - 1996. - № 1. - С. 33-38.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы структурных составляющих шпинелей / А.Г. Рябухин // Высокотемпературные расплавы. ЧГТУ-ЧНЦ УрО РАН. - 1996. - № 1. - С. 39-41.
4. Краткая химическая энциклопедия. / под ред. И.Л. Кнунянца. - М.: СЭ. - Т. 5. - 1967. - 1184 с.
5. Измайлов, Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
6. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. - М.: АН СССР, ВИНТИ. - Вып. 9. - 1979. - 574 с.
7. Химическая энциклопедия. - М.: СЭ - БРЭ. - Т. 4. - 1995. - 693 с.

Поступила в редакцию 27 апреля 2008 г.

INTERACTION OF THE THERMAL AND CRYSTAL CONSTANTS OF THE ALKALINE-EARTH ELEMENTS OXIDES (CA, SR, BA, RA) AND MAGNESIUM

Taking the alkaline-earth elements oxides (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) and Mg as a sample the authors show the validity of the mathematical model of estimation of the enthalpy of destruction (formation) of the crystal pattern connection to the reference data. They prove the idea that bounding strength in the connections of this type is determined by coulombian interparticle interactions.

Keywords: enthalpy, lattice, oxides, alkaline earth metals.

Ryabukhin Alexander Grigorievich - Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Physical Chemistry Department, South-Ural State University.

Рябухин Александр Григорьевич - доктор химических наук, профессор, кафедра «Физическая химия», Южно-Уральский государственный университет.