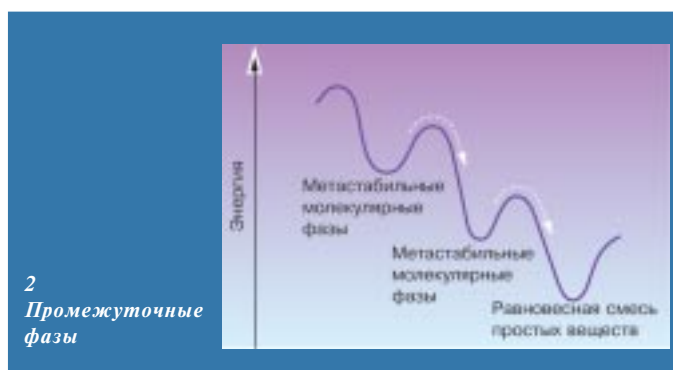


Времена жизни многих молекулярных фаз при нормальном давлении очень велики — много больше возраста Вселенной. Причина возникновения и существования таких фаз — сильное ковалентное взаимодействие внутри молекул или большой энергии кристаллической решетки для кристаллических веществ, поэтому так велик энергетический барьер для их превращений в смесь стабильных модификаций.

Возникает резонный вопрос: так ли уж важно знать о скрытой метастабильности молекулярных веществ, если она все равно себя никак не проявляет? Более того, в окружающем нас мире вещества не изолированы и находятся в непрерывном химическом взаимодействии друг с другом. Поэтому все их изменения будут скорее связаны с химическими реакциями, а не со скрытой метастабильностью. Может показаться, что весь анализ энергий образования различных молекул и расчеты свободных энергий Гиббса молекулярных фаз — это излишнее умствование и что правды о скрытой неустойчивости большинства веществ мы все равно никогда не узнаем. Однако это не так.

Высокие давления открывают правду

Тайное, как известно, всегда становится явным. Если на вещество (как, впрочем, и на существо) надавить, оно непременно «расколется» и выложит всю правду о себе и «родственниках». При сжатии молекулы сближаются, расстояния между атомами из соседних молекул становятся сравнимыми с межатомными расстояниями внутри молекул. Тогда между соседними молекулами может образоваться сильная ковалентная связь — происходит полимеризация



молекул. Давления нужны достаточно высокие — 1–10 ГПа, однако на современном экспериментальном уровне вполне достижимые.

Полимеризация молекул под давлением сопровождается понижением свободной энергии Гиббса, то есть полимерные фазы становятся более низколежащими по энергии, чем исходные молекулярные. Энергетические барьеры для трансформации полимерных фаз в смесь простых равновесных веществ по-прежнему весьма высоки, и за экспериментальные времена стабильные фазы не образуются. Таким образом, полимеризованные фазы будут метастабильными, промежуточными по энергии между исходными молекулярными фазами и равновесной смесью простых веществ (рис. 2). Дальнейший рост давления до значений порядка 100 ГПа приводит к дополнительному существенному уменьшению энергетических барьеров для превраще-

Метастабильные вещества

В статье в основном приводятся примеры эндотермических соединений (бензол, этилен, ацетилен), образование которых из простых веществ идет с затратой энергии. Известно, например, что ацетилен уже под небольшим давлением разлагается со взрывом (поэтому этот газ в баллонах хранят в растворе ацетона, нанесенного на пористый адсорбент).

Чтобы проверить неравновесность вещества относительно разных продуктов возможного разложения, следует написать соответствующую химическую реакцию и рассчитать по справочным данным значение для этой реакции энергии Гиббса при данной температуре ΔG . Если это значение меньше нуля, равновесие будет смещено вправо, в сторону продуктов разложения (константа равновесия $K = \exp(-\Delta G/RT)$ будет больше 1, и тем больше, чем более отрицательно значение ΔG). Если же ΔG больше нуля, разложение менее выгодно: равновесие смещено в сторону исходных веществ, и тем сильнее, чем больше ΔG .

Конкретные расчеты показывают, что действительно многие, казалось бы, вполне стабильные соединения термодинамически неравновесны, даже если эти соединения экзотермичны (то есть если при их образовании из простых веществ энергия выделя-

ется). Дело в том, что при разложении веществ число молекул увеличивается, следовательно, увеличивается энтропия — и особенно сильно при образовании газообразных соединений. Поэтому энтропийный фактор (величина $T\Delta S$) с повышением температуры быстро растет, так что при достаточно высокой температуре будут разлагаться практически все вещества! Именно на этом основаны, например, процессы пиролиза углеводородов. Другой известный пример: вполне стабильный карбонат кальция (мрамор, мел, известняк) при сильном нагревании становится нестабильным и разлагается: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Попробуем рассчитать значения для нескольких реакций разложения.

1) Разложение этана. Казалось бы, вполне стабильный газ (энтальпия образования $-84,7$ кДж/моль!). Однако для реакции $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C} + \text{H}_2$ ΔH реакции хотя и немного больше нуля ($+9,8$ кДж/моль), но увеличение энтропии очень велико (образуются два газа) и равно $+93$ Дж/(моль К). В результате для этой реакции при комнатной температуре (точнее, при 298 К, так как именно для этой температуры обычно приводятся значения стандартных термодинамических величин) $\Delta G = -17,9$ кДж/моль и $K \gg 1$ (больше 1000). Значит, теоретически разло-

жение этана термодинамически выгодно уже при комнатной температуре.

2) Разложение жидкой уксусной кислоты. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ $\Delta G = -55$ кДж/моль, равновесие очень сильно смещено вправо. Еще сильнее оно будет смещено в ту же сторону для реакции $\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$: $\Delta G = -84,3$ кДж/моль!

Конечно, не все соединения термодинамически нестабильны. Вот простой пример: четыреххлористый углерод. Для реакции разложения $\text{CCl}_4 = \text{C} + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ при комнатной температуре $\Delta G = +68,7$ кДж/моль, и реакция исключительно невыгодна: равновесие практически полностью смещено влево. И только при сильном нагревании пары CCl_4 начнут разлагаться на элементы.

Вполне термодинамически стабильны при обычных условиях большинство неорганических соединений (правда, они обычно имеют молекулярное строение). Например, разложение сульфида серебра $\text{Ag}_2\text{S} = 2\text{Ag} + \text{S}(\text{ромб.})$ невыгодно ни энергетически: $\Delta H = +33,2$ кДж/моль, ни энтропийно: $\Delta S = -23,3$ Дж/(моль К). Исключительно невыгодно, несмотря на выделение трех молекул газов, разложение молекул серной кислоты (молекулярное вещество!): для реакции $\Delta G_{298} = +648,6$ кДж/моль.

А вот среди органических соединений (практически все они за очень ред-

ния полимерных фаз в смесь стабильных веществ. Таким образом, воздействие давления на молекулярные вещества аналогично воздействию высокой температуры на стекла или на алмаз при нормальном давлении. Оба воздействия сильно уменьшают времена жизни метастабильных фаз.

Важно понимать, что полимеризация молекулярных веществ и дальнейшая трансформация полимеров в простые стабильные фазы при сжатии – это не фазовые переходы: в отличие от фазовых переходов данные превращения не соответствуют равенству свободных энергий Гиббса и принципиально необратимы аналогично кристаллизации стекол.

Если нагреть полученные полимеры, назад в более высокоэнергетические молекулярные состояния они не переходят. Термостойкость полимеров в твердом состоянии оказывается значительно выше температур плавления и кипения исходных молекулярных фаз. Яркий пример – обычный полиэтилен, который плавится при 80–120°С: это более чем на 200° выше температуры плавления и кипения молекулярного этилена. Полимеры на основе легких элементов не являются равновесными фазами: давление лишь уменьшает энергетический барьер для образования связей между молекулами. Поэтому возможно получение полимеров из молекулярных веществ без применения давления, например, с помощью катализаторов. Полиэтилен был сначала синтезирован из этилена при давлениях в несколько тысяч атмосфер, однако после нахождения катализаторов стало возможным массовое получение полиэтилена при меньших давлениях.

В последние годы с помощью сверхвысоких давлений получено множество необычных новых полимеров, в том

ким исключением молекулярны) действительно «истинно стабильных» мало. Кроме четыреххлористого углерода к ним относятся другие галогенозамещенные углеводороды. Например, для разложения фторбензола $2C_6H_5F(ж) = 12C + 5H_2 + F_2$ ΔG_{298} положительно (+138 кДж), несмотря на выделение шести молекул газа и большое увеличение энтропии (+513 Дж/К), поскольку реакция очень невыгодна энергетически (фторбензол – очень прочная молекула). А вот хлорбензол термодинамически уже нестабилен.

Казалось бы, все азотсодержащие соединения должны быть термодинамически нестабильны. Действительно, образование молекулы азота сопряжено с очень большим энергетическим выигрышем (945 кДж/моль). И все же есть вполне термодинамически стабильные азотсодержащие соединения. Так, для разложения кристаллической мочевины (молекулярное соединение) $CO(NH_2)_2 = CH_4 + 0,5O_2 + N_2$ $\Delta G_{298} = +146$ кДж/моль, то есть разложение абсолютно невыгодно! Причина та же – высокая стабильность (по энергии) исходного вещества, в которую входит и стабильность кристаллической решетки. Понятно, что жидкие и тем более газообразные органические соединения будут значительно менее стабильны. Так, для разложения ме-

тиламина $CH_3NH_2 = C + 2,5H_2 + 0,5N_2$ $\Delta G_{298} = -27,5$ кДж (на моль метиламина). Вообще, «поиграть» с разными веществами на предмет их термодинамической стабильности (в том числе и при низких температурах) – довольно неожиданное и любопытное занятие.

Влияние давления на химическое равновесие можно качественно оценить на основании принципа Ле Шателье – Брауна. Так, если в реакции происходит увеличение числа газообразных молекул, то повышение давления будет смещать равновесие в сторону исходных веществ. Поэтому, например, для рассмотренной гипотетической реакции разложения этана при комнатной температуре повышение давления будет смещать равновесие в сторону этана, хотя для того, чтобы константа равновесия приблизилась к единице, потребуются, вероятно, гигантские давления. А вот для реакции полимеризации число молекул (причем зачастую газообразных веществ) уменьшается. Поэтому под давлением удастся осуществить полимеризацию соединений, для которых равновесие мономер – полимер при атмосферном давлении смещено в сторону мономера. Увеличивается с давлением и скорость полимеризации. Например, константа скорости полимеризации метилметакрилата (при 40°С) при 300 МПа увеличивается

в три раза. Увеличение давления способствует также таким реакциям, как димеризация, при которых число молекул уменьшается (димеризация диоксида азота, уксусной кислоты, реакции диенового синтеза – димеризация циклопентадиена и т. д.).

Известно явление ускорения твердофазных реакций при повышении давления в результате так называемой пластической деформации сдвига. В химических справочниках можно прочитать о том, что под давлением облегчаются реакции присоединения аммиака и воды к двойной связи, синтез пептидов, разложение пероксидов, карбонильных соединений и неорганических солей, реакция этерификации и др. Бензол при больших давлениях переходит в полимер $(-HC=CH-)_n$. Скорость реакции при одновременном действии высокого давления и деформации сдвига может увеличиваться в миллионы раз по сравнению с жидкофазной реакцией при тех же температуре и давлении. При высоких давлениях происходит также денатурация белков, но известны и процессы ренатурации белка, который денатурировался при нагревании, под действием высокого давления.

Кандидат химических наук
И.А.Леенсон



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

числе полимеризованная окись углерода CO, полимерный бензол C₆H₆, полимерные карбиды азота и т. д. Пока получены лишь миллиграммы этих веществ, но в будущем их удастся синтезировать химическими методами – если удастся подобрать катализаторы.

Таким образом, высокие давления не только раскрывают тайну метастабильности молекулярных веществ, но и дают химикам информацию о существовании новых интересных материалов – полимеров на основе молекул, состоящих из атомов легких элементов.

В итоге теоретические рассуждения о стабильности и метастабильности окружающих нас веществ оказались вовсе не бесполезными. От отвлеченных вопросов о времени жизни метастабильных молекулярных фаз мы пришли к созданию нового класса материалов с необычными и интересными химическими и физическими свойствами. И еще раз убедились, что «нет ничего практичнее хорошей теории».



КОММЕНТАРИЙ