

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. ВОРОБЬЕВ и Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Электрическая прочность кристаллов щёлочно-галогидных соединений возрастает с увеличением энергии решётки U [1], энергии ионизации атома щёлочного металла W_i [2], энергии сродства электрона к атому галоида W_{cr} .

Как известно, эти величины определяют теплоту образования. Теплота образования химического соединения из свободных элементов может быть вычислена с помощью круговых процессов.

Уравнение энергетического баланса для кругового процесса, приводящего к образованию твёрдого химического соединения из металла и газообразного галоида [3], записывается в виде:

$$Q_{mt} = - \left(S_{мет} + \frac{1}{2} D_{гал} + W_i \right) + W_{cr} + Q_m + S_{соли}, \quad (1)$$

где Q_{mt} — теплота образования твёрдого тела,

$S_{мет}$ — теплота сублимации металла,

$D_{гал}$ — теплота диссоциации молекул галоида,

Q_m — теплота образования молекулы пара из свободных ионов.

Величины W_i , U и Q_m значительно превосходят все остальные, входящие в формулу (1). Таким образом, величина и знак теплоты образования определяются в основном величинами W_i , U и Q_m .

Величина энергии решётки U и теплоты образования молекулы Q_m для соединений различных элементов с одной и той же валентностью мало различаются между собой. Поэтому величина и знак теплоты образования твёрдого тела Q_{mt} определяются в первую очередь энергией ионизации W_i .

В табл. 1 приводятся экспериментально определённые данные для величины электрической прочности в $Мв/см$, теплоты образования молекулы пара, твёрдого соединения и молекулярной теплоты сублимации рассматриваемых твёрдых химических соединений при 18° . Все данные приведены в $ккал/моль$.

На фиг. 1 изображена зависимость электрической прочности от теплоты образования молекулы.

На фиг. 2 изображена зависимость электрической прочности от теплоты сублимации твёрдых растворов.

На фиг. 3 изображена зависимость электрической прочности от теплоты образования твёрдого соединения.

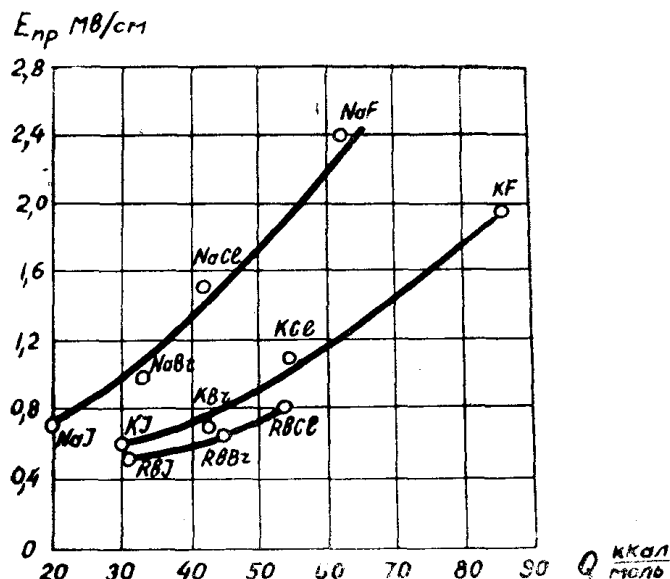
Между рассматриваемыми величинами получена возрастающая зависимость. Семейства кривых, представленные на фиг. 1, 2 и 3, позволяют сделать следующие выводы. Электрическая прочность соединения возрастает с увеличением теплоты образования и теплоты сублимации, то есть его химической устойчивости.

Т а б л и ц а 1

Электрическая прочность кристаллов щелочно-галогидных солей, теплота образования твёрдых соединений $Q_{\text{тт}}$ при 25°C и 760 мм Hg, при соответствующих состояниях исходных атомов, теплота образования молекулы пара и молекулярная теплота сублимации твёрдых химических соединений при 18° в ккал/моль.

№ п.п.	Название соединения	Электрическая прочность в Мд/см	Теплота образования в ккал/моль		Теплота сублимации твёрдых соединений при 18°C в ккал/моль
			в газообразном состоянии	в твёрдом состоянии	
1	Li F	3,1	—	144	63
2	Na F	2,4	64	111	72
3	K F	1,8	84,3	109	50,2
—	Rb F	—	—	108	53,4
—	Li Cl	—	—	97,1	47
4	Na Cl	1,5	41,6	98,4	57,1
5	K Cl	1,0	52,4	103,6	52,0
6	Rb Cl	0,8	53,6	105,0	51,5
7	Na Br	1,0	32,9	86,73	53,8
8	K Br	0,7	44,0	94,07	50,0
9	Rb Br	0,63	45,0	95,83	50,8
—	Li I	—	—	71,3	42
10	Na I	0,7	18,9	76,5	50,4
11	K I	0,6	30	85,2	48,9
12	Rb I	0,5	31,2	87,5	49,8

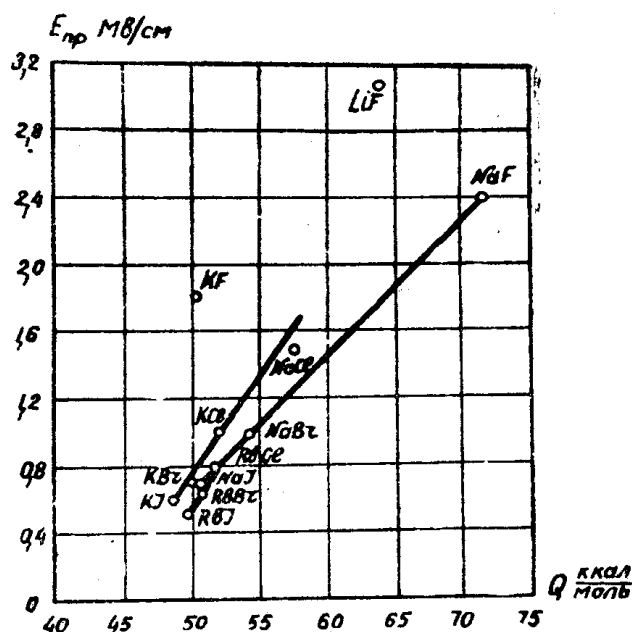
При неизменном щелочном металле и замещении галоида другим, с большим сродством к электрону, наблюдается увеличение электрической прочности соединения. При заданной величине теплоты образования, заме-



Фиг. 1. Электрическая прочность и теплота образования химических соединений в газообразном состоянии $Q_{\text{м}}$

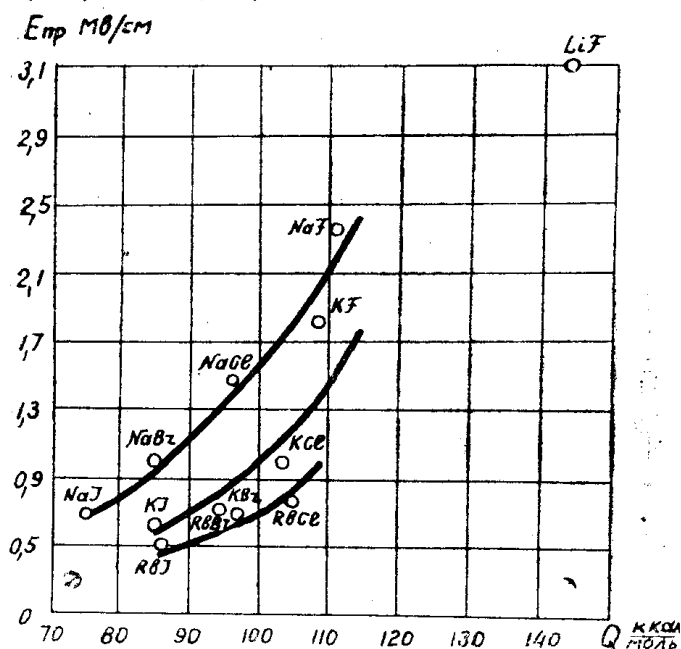
щая атом щелочного металла другим, с меньшим потенциалом ионизации, получаем соединение с меньшей электрической прочностью. Возрастающая зависимость электрической прочности от теплоты образования соединения может быть распространена и на другие диэлектрики.

Уже указывалось на то, что оксиды многих элементов таблицы Менделеева образуют материалы с высокой электрической прочностью [4]. Эти соединения имеют также высокое значение теплоты образования, указан-



Фиг. 2. Электрическая прочность и теплота сублимации твёрдых соединений при 18°C

ной в скобках в ккал/моль, например, соединения: Nb_2O_5 (442), BeO (135), MgO (146), SrO (140), BaO (133) и т. д.



Фиг. 3. Электрическая прочность и теплота образования твёрдого соединения

Стёкла имеют высокое значение теплоты образования, например: CaOAl_2O_3 (620), $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (857), $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (1098), SrSO_3 (364) и т. д.

Известно, что стёкла имеют также высокое значение электрической прочности. Высказанные в данном случае соображения поясняют суще-

ствование материалов с высоким значением электрической прочности и указывают направление составления этих материалов.

Приведенные данные показывают, что электрическая прочность диэлектрика находится в связи с его химическим составом и прочностью химического соединения.

Теплота образования $Q_{\text{ж}}$ молекул пара может быть вычислена, если пренебречь поляризацией и сделать известные предположения о пространственном расположении атомов в молекуле. Формула для вычисления энергии $Q_{\text{ж}}$ аналогична формуле для вычисления энергии решётки с помощью постоянной Маделунга α .

Для молекулы состава AX_n , где X имеет валентность Z , формула для определения энергии образования имеет вид:

$$Q_{\text{ж}} = \frac{Z^2 e^2 A \cdot \beta}{R_1 + R_2}, \quad (2)$$

где R_1 и R_2 — радиусы ионов,

A — число Авагадро,

β — множитель, аналогичный множителю Маделунга, который также учитывает взаимное расположение атомов в молекуле и приводится в таблицах.

Множитель β всегда меньше множителя α . Это следует из того, что расположение ионов в кристаллической решётке, где каждый ион окружён другими ионами противоположного знака, может дать большую энергию, чем односторонняя связь в молекуле пара. При учёте поляризации величина энергии образования молекул пара повышается на 10—15%, по сравнению с формулой (1).

Из формулы (2) следует, что, при прочих равных условиях, с увеличением радиусов ионов, входящих в соединение, уменьшается теплота образования молекулы соединения. В этом случае наблюдается увеличение растворимости соединений, уменьшение механической прочности твёрдого тела, понижение температуры плавления или кипения [5]. К этому следует добавить также, что с увеличением радиусов ионов будет уменьшаться и электрическая прочность диэлектрика (фиг. 1).

Постоянная решётки определяется как сумма ионных радиусов. Таким образом, электрическая прочность соединения будет уменьшаться с увеличением постоянной решётки. Это согласуется с результатами теории и эксперимента [6].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская. ДАН, 81, 375, 1951.
2. А. А. Воробьев. Известия Томского политехнического института, 63, 3, 1944.
3. Е. Рабинович и Э. Тило. Периодическая система элементов. Москва. ГТТИ, стр. 343, 1933.
4. Е. К. Завадовская. ДАН, 82, 709, 1952.
5. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. III, ОНТИ, стр. 77, 1937.
6. Е. К. Завадовская. ДАН, 82, 565, 1952.