ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 11

Ноябрь 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 11 2006 Ноябрь

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Ответственный редактор номера
Г.Ф. Воронин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция), Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды), Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2006 г.

Вниманию авторов и читателей

"Журнал физической химии" вводит новую рубрику "Физическая химия нанокластеров и наноматериалов", в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 11, 2006

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Предисловие 1927

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Энтальпии образования галогенидов празеодима $PrCl_3$, $PrBr_3$, PrI_3 в кристаллическом состоянии и в водных растворах
Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова 1928

Влияние давления кислорода на фазовые равновесия в системах Ln–Mn–O (Ln = Sm,Tb,Dy,Yb,Lu)
А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, Ю. В. Голиков 1932

Равновесные дефекты легированных кристаллов перовскитоподобных кобальтитах лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn)
А. Н. Петров, А. Ю. Зуев 1935

Кислородпроводящие ионики семейства BIMEVOX: синтез, структура и проводимость
Ю. В. Емельянова, Р. Р. Шафигина, Е. С. Буянова, В. М. Жуковский, В. М. Зайнуллина, С. А. Петрова 1943

Термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов $MeLn_2S_4$ и твердых растворов на их основе
Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова, О. В. Медведева, Г. И. Широкова, Е. Г. Фоминых 1949

Стандартные термодинамические функции этил-, формил- и бензоилферроцена в состоянии идеального газа
О. В. Дорофеева, Р. М. Варущенко 1955

Температурные зависимости давления насыщенного пара и теплоемкости некоторых перфторполиэфиров
А. И. Дружинина, О. В. Кроль, А. А. Ефимова, Р. М. Варущенко, Л. Л. Гервиц 1960

Термодинамические свойства газообразных солей, образованных оксидами некоторых *3d*-элементов
С. М. Шугуров, С. И. Лопатин 1967

Стандартные энтальпии образования нитросоединений с малыми циклами
А. А. Курская, С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин 1972

Термодинамические свойства расплавов Al–Ce
Т. В. Куликова, Н. И. Ильиных, Г. К. Моисеев, К. Ю. Шуняев, В. А. Быков, В. Е. Сидоров 1975

Влияние диоксана на гидратацию бычьего панкреатического α-химотрипсина по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии
В. А. Сироткин, Д. В. Королев 1979

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Фазовые равновесия и термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O
А. А. Лыкасов, А. В. Голлай, М. С. Павловская 1986

Термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Cu–O
А. В. Голлай, А. А. Лыкасов, М. С. Павловская, С. В. Булдыгин 1989

Расчет термодинамических характеристик оксидных расплавов методом полного термодинамического моделирования
А. В. Сенин, О. В. Кузнецова, А. А. Лыкасов 1992

Стеклование щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов
В. М. Ушаков, Н. В. Борисова 1995

Растворимость в системе неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода
М. В. Котельникова, О. С. Кудряшова 2000

Термодинамические свойства расплавов системы Cu–Ni–Co–Fe
А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман 2006

Калориметрическое определение энтальпии специфического взаимодействия хлороформа и некоторых протоноакцепторов
В. Б. Новиков, Д. И. Абайдуллина, Н. З. Гайнутдинова, М. А. Варфоломеев, Б. Н. Соломонов 2011

Энтальпии переноса мебикара из воды в водные растворы карбамида и его метилпроизводных при 298.15 K
В. К. Абросимов, Е. В. Иванов, Д. В. Батов 2016

Об адекватности моделирования концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов
В. В. Сергиевский, А. М. Рудаков 2020

Активности компонентов бинарных растворов глицерин–вода при 298.15 K
А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский 2026

Прогнозирование критических температур равновесия жидкость–пар для органических соединений
И. А. Нестеров, Т. Н. Нестерова, А. Г. Назмутдинов, Н. Н. Воденкова, Т. П. Новоженина 2032

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Термодинамические свойства оксикарбида диалюминия Al_2OC
В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина 2040

Гетерогенные равновесия в системе рений–кислород
П. А. Щеглов, Д. В. Дробот 2044

Влияние температуры на термодинамические характеристики обмена ионов в процессах ионообменного разделения веществ на ионитах
В. А. Иванов, В. И. Горшков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина 2051

Термодинамические характеристики процессов взаимодействия кислорода с металлическими расплавами систем Fe–V–Me–Si–O–C (Me = Cr, Mn)
Л. А. Чернова, Г. Г. Михайлов 2058

T–x-диаграмма и транспортные свойства твердого электролита $GeSe–GeI_2$
Д. Н. Данилов, А. П. Леушина, В. П. Зломанов 2063

Фазовое равновесие и p_s–*T*–*x*-диаграммы систем $Ln_2S_3–LnS_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Er)
И. Г. Васильева 2068

Параметрические и матричные алгоритмы расчета гетерогенных состояний в системах с инконгруэнтно плавящимся бинарным соединением
В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина 2074

Фазовые равновесия в системах Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, V)
Н. Н. Смирнягина, Б. Б. Цыренжапов, А. С. Милонов 2081

Фазовые равновесия в кристаллизующихся расплавах системы Fe–Ti–Cr–Mn–Si–Al–C–N–O
Н. М. Танклевская, Г. Г. Михайлов 2087

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Оценка априорной погрешности *ab initio*-вычислений термохимических величин на примере энергий диссоциации молекул ZnO и ZnS
А. В. Гусаров, В. С. Иориш 2092

Приближенные и высокоточные уравнения состояния однокомпонентных нормальных веществ
А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин 2097

Модифицированные уравнения Марселена–Де-Донде в кинетике одно- и двухстадийных обратимых химических реакций в неидеальных растворах
В. Г. Поваров, О. Б. Соколова, И. Л. Карпова 2103

ХРОНИКА

К столетию профессора С.М. Скуратова 2109

Сдано в набор 17.05.2006 г. Подписано к печати 04.09.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.0 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 330 экз. Зак. 1797

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

The Russian Journal of Physical Chemistry opens a new heading called "Physical Chemistry of Nanoclasters and Nanomaterials" which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively developing branch of modern chemistry, nanochemistry.

Contents

Vol. 80, No. 11, 2006

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

PROCEEDINGS OF THE XV INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL THERMODYNAMICS

Foreword 1927

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PURE SUBSTANCES

The Enthalpies of Formation of Praseodymium Halides $PrCl_3$, $PrBr_3$, and PrI_3 in the Crystalline State and Aqueous Solution
Yu. V. Goryushkina, A. S. Monaenkova, A. A. Popova, and L. A. Tiflova 1928

The Influence of Oxygen Pressure on Phase Equilibria in the Ln–Mn–O (Ln = Sm, Tb, Dy, Yb, and Lu) Systems
A. M. Yankin, V. F. Balakirev, O. M. Fedorova, L. B. Vedmid', and Yu. V. Golikov 1932

Defects in Doped Perovskite-Like Lanthanum Cobaltite Crystals $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu and Mn)
A. N. Petrov and A. Yu. Zuev 1935

Oxide Ion Conductors of the BIMEVOX Family: Synthesis, Structure, and Conductivity
Yu. V. Emel'yanova, R. R. Shafigina, E. S. Buyanova, V. M. Zhukovskii, V. M. Zainullina, and S. A. Petrova 1943

The Thermodynamic Characteristics of Formation of Ternary Sulfides $MeLn_2S_4$ and Solid Solutions Based on Them
L. A. Kalinina, Yu. N. Ushakova, O. V. Medvedeva, G. I. Shirokova, and E. G. Fominykh 1949

The Standard Thermodynamic Functions of Ethyl-, Formyl-, and Benzoylferrocene in the Ideal Gas State
O. V. Dorofeeva and R. M. Varushchenko 1955

The Temperature Dependences of Saturated Vapor Pressures and Heat Capacities of Some Perfluoropolyethers
A. I. Druzhinina, O. V. Krol', A. A. Efimova, R. M. Varushchenko, and L. L. Gervits 1960

The Thermodynamic Properties of Gaseous Salts Formed by Some 3*d* Metal Oxides
S. M. Shugurov and S. I. Lopatin 1967

The Standard Enthalpies of Formation of Nitro Compounds with Small Rings
A. A. Kurskaya, S. V. Mel'khanova, S. M. Pimenova, and N. V. Yashin 1972

The Thermodynamic Properties of Al–Ce Melts
T. V. Kulikova, N. I. Il'inykh, G. K. Moiseev, K. Yu. Shunyaev, V. A. Bykov, and V. E. Sidorov 1975

The Influence of Dioxane on the Hydration of Bovine Pancreatic α-Chymotrypsin According to Isothermal Calorimetry and IR Spectroscopy Data
V. A. Sirotkin and D. V. Korolev 1979

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS AND MELTS

Phase Equilibria and the Thermodynamic Properties of Spinel Solutions in the Fe–Ti–O System
A. A. Lykasov, A. V. Gollai, and M. S. Pavlovskaya 1986

The Thermodynamic Properties of Spinel Solutions in the Fe–Cu–O System
A. V. Gollai, A. A. Lykasov, M. S. Pavlovskaya, and S. V. Buldygin 1989

Thermodynamic Characteristic Calculations for Oxide Melts by Complete Thermodynamic Modeling
A. V. Senin, O. V. Kuznetsova, and A. A. Lykasov 1992

The Vitrification of Alkali Borate and Alkali Silicate Melts
V. M. Ushakov and N. V. Borisova 1995

Solubility in the Neopentylglycol–Sodium Formate–Methanol–Water System
M. V. Kotel'nikova and O. S. Kudryashova 2000

Thermodynamic Properties of Liquid Cu–Ni–Co–Fe Alloys
A. G. Morachevskii, E. Yu. Kolosova, L. B. Tsymbulov, and L. S. Tsemekhman 2006

Calorimetric Determination of the Enthalpy of Specific Interaction of Chloroform with a Number of Proton-Acceptor Compounds
V. B. Novikov, D. I. Abaidullina, N. Z. Gainutdinova, M. A. Varfalomeev, and B. N. Solomonov 2011

Enthalpies of Transfer of Mebicarum from Water to Aqueous Solutions of Carbamide and Its Methyl-Substituted Derivatives at 298.15 K
V. K. Abrosimov, E. V. Ivanov, and D. V. Batov 2016

On the Adequacy of Modeling the Concentration Dependences of the Activity Coefficients for the Components of Solutions
V. V. Sergievskii and A. M. Rudakov 2020

Activities of the Components of Glycerol–Water Binary Solutions at 298.15 K
A. M. Rudakov and V. V. Sergievskii 2026

Prognostication of the Critical Temperatures (Liquid–Vapor) of Organic Compounds
I. A. Nesterov, T. N. Nesterova, A. G. Nazmutdinov, N. N. Vodenkova, and T. P. Novozhenina 2032

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

Thermodynamic Properties of Aluminum Monooxycarbide Al_2OC
V. L. Klimov, G. A. Bergman, and O. K. Karlina 2040

Heterogeneous Equilibria in the Rhenium–Oxygen System
P. A. Shcheglov and D. V. Drobot 2044

Effect of the Temperature on the Thermodynamic Characteristics of the Ion-Exchange Separation of Substances on Ionites
V. A. Ivanov, V. I. Gorshkov, O. T. Gavlina, and E. A. Ilyukhina 2051

Thermodynamic Characteristics of the Interaction of Oxygen with Metal Melts of Fe–V–Me–Si–O–C (Me = Cr and Mn) Systems
L. A. Chernova and G. G. Mikhailov 2058

T–x Diagram and Transport Properties of the GeSe–GeI_2 Solid Electrolyte
D. N. Danilov, A. P. Leushina, and V. P. Zlomanov 2063

Phase Equilibrium and p_s–T–x Diagrams of the Ln_2S_3–LnS_2 (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Er) Systems
I. G. Vasil'eva 2068

Parametric and Matrix Algorithms for Calculating Heterogeneous States in Systems with an Incongruently Melting Binary Compound
V. I. Lutsyk, V. P. Vorob'eva, and O. G. Sumkina 2074

Phase Equilibria in the Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, and V) Systems
N. N. Smirnyagina, B. B. Zyrenzhapov, and A. S. Milonov 2081

Phase Equilibria in Crystallizing Melts of the Fe–Ti–Cr–Mn–Si–Al–C–N–O System
N. M. Tanklevskaya and G. G. Mikhailov 2087

GENERAL PROBLEMS OF CHEMICAL THERMODYNAMICS

Estimation of A Priori Errors in Ab Initio Calculations of Thermochemical Values for the Example of the Dissociation Energies of the ZnO and ZnS Molecules
A. V. Gusarov and V. S. Iorish 2092

Approximate and High-Accuracy Equations of State of One-Component Normal Substances
A. B. Kaplun and A. B. Meshalkin 2097

Modified Marcelin–de Donder Equations for the Kinetics of One- and Two-Step Reversible Chemical Reactions in Nonideal Solutions
V. G. Povarov, O. B. Sokolova, and I. L. Karpova 2103

CHRONICLE

Sergei Mikhailovich Skuratov (On His Centenary) 2109

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1927

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

С 27 июня по 2 июля 2005 года в г. Москве состоялась XV Международная конференция по химической термодинамике (RCCT-2005). Конференция была организована Московским государственным университетом при участии и поддержке Российской академии наук, Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства природных ресурсов РФ, Федерального агентства по атомной энергии, Московского комитета по науке и технологиям, международных организаций International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), International Association of Chemical Thermodynamics (IACT), а также ряда частных Российских и иностранных корпораций. Время проведения конференции было приурочено к 250-летию МГУ, широко отмечавшемуся в прошедшем году в нашей стране. Оргкомитет возглавил акад. РАН Ю.Д. Третьяков. Основная организационная работа велась Факультетом наук о материалах МГУ и Химическим факультетом МГУ, большую поддержку оказал декан факультета акад. РАН В.В. Лунин.

RCCT-2005 – вторая конференция с международным статусом. Предыдущая, XIV Международная конференция проходила в 2002 году в г. С.-Петербурге в результате принятого по предложению чл.-корр. РАН Н.А.Смирновой Научным советом по химической термодинамике и термохимии РАН решения о возрождении после 11-летнего перерыва регулярных Всероссийских конференций по химической термодинамике.

В работе XV Международной конференции принимали участие 476 ученых, в том числе 390 из России, 30 – из других стран СНГ, 56 – из стран дальнего зарубежья. Помимо Москвы (150 участников), наиболее широко были представлены С.-Петербург и Иваново (по 40 участников), Екатеринбург, Тверь, Новосибирск, Н. Новгород, Казань, Самара, Челябинск (~20 от каждого города). Из стран СНГ наибольшее количество ученых – из Казахстана (11) и Беларуси (10), из Украины и Грузии – соответственно 7 и 2. Дальнее зарубежье было представлено 22 странами Европы, Азии, Северной Америки, Африки. Наиболее многочисленные группы участников были из Ирана (9), Португалии (6), США (5), Италии (5), Австрии (4).

На конференции были заслушаны 15 пленарных и 155 секционных докладов, представлено 488 стендовых докладов. Работали пять секций, тематики которых отражали все направления современной химической термодинамики, и два круглых стола: "Термодинамика наносостояний" (руководитель – акад. РАН А.И. Русанов) и "Развитие термохимии в МГУ им. М.В. Ломоносова" (руководитель – проф. Р.М. Варущенко). Следует с удовлетворением отметить большую активность круглых столов. Были организованы выставки научного оборудования, представленные фирмами-производителями.

Пленарные лекции были прочитаны всемирно известными учеными из России, Канады, США, Японии, Южной Кореи, Нидерландов, Германии, Австрии, Франции, Китая. Квалифицированные представители фирмы METTLER TOLEDO GmbH доложили на пленарном заседании о новых возможностях современных приборов ДСК теплового потока.

Перед закрытием конференции состоялась общая дискуссия, на которой выступили как российские, так и зарубежные ученые. Отмечены проблемы языкового барьера, связанные со спецификой данных Международных конференций, на которых присутствуют много участников, испытывающих затруднения в произнесении устных докладов на английском языке.

На заключительном заседании было объявлено, что очередная XVI Международная конференция по химической термодинамике (RCCT-2007) состоится с 1 по 6 июля 2007 года в г. Суздале Владимирской области; председатель оргкомитета – акад. РАН Ю.Д. Третьяков. Непосредственным организатором выступает Институт химии растворов РАН (г. Иваново) во главе с его директором проф. А.Г. Захаровым. Необходимую информацию можно найти на сайте конференции http://www.isc-ras.ru/RCCT2007.

Оргкомитет благодарит редакцию "Журнала физической химии" за любезно предоставленную возможность опубликовать лучшие работы XV Международной конференции.

Заместитель председателя Оргкомитета
А.Я. Борщевский

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1928–1931

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ПРАЗЕОДИМА $PrCl_3$, $PrBr_3$, PrI_3 В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: popovaaa@phys.chem.msu.ru

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 K измерены энтальпии растворения трибромида и трииодида празеодима в воде. По полученным данным, с использованием найденной ранее величины $\Delta_f H°(Pr^{3+}, p\text{-}p, \infty H_2O, 298\ K)$ рассчитаны энтальпии образования трех галогенидов празеодима ($PrCl_3$, $PrBr_3$ и PrI_3) в кристаллическом состоянии и состоянии водных растворов.

Настоящая работа посвящена определению энтальпий образования галогенидов празеодима ($PrHal_3$, Hal = Cl, Br, I) в кристаллическом состоянии и состоянии водных растворов. Энтальпии образования этих соединений могут быть получены на основании данных по энтальпиям образования ионов Pr^{3+}, Cl^-, Br^- и I^- в состоянии бесконечно разбавленного водного раствора, а также по энтальпиям растворения соответствующих галогенидов в воде до бесконечного разбавления. Энтальпии образования анионов галогенидов известны с достаточной степенью надежности [1]. Величина $\Delta_f H°(Pr^{3+}, p\text{-}p, \infty H_2O, 298.15\ K)$ была найдена нами ранее в [2], в той же работе мы получили энтальпию растворения трихлорида празеодима в воде для конечной концентрации ($1 : 6327H_2O$) и для состояния бесконечно разбавленного водного раствора.

Энтальпия растворения трибромида празеодима была измерена в подкисленном водном растворе (10^{-3} н. HCl) в единственной работе [3]. Используемый в работе [3] $PrBr_3$ получали из металлического празеодима (чистота 99.99 мас. %) и жидкого брома, очищенного предварительной дегазацией. Синтез проводили при 773 K в кварцевом реакторе, который заполняли в сухом боксе в атмосфере азота. Полученный бромид празеодима очищали возгонкой при температуре 1173–1273 K непосредственно перед калориметрическими опытами. Все дальнейшие операции с синтезированным образцом $PrBr_3$ проводили в сухом боксе в атмосфере азота. Полученное вещество анализировали гравиметрически на содержание в нем Pr^{3+} и Br^-. В образце найдено (мас. %) Pr^{3+} – 37.00; теор. – 37.02; Br^- – 62.85; теор. – 62.98. Однофазность образца трибромида празеодима подтверждена методом рентгенофазового анализа. Измерения энтальпий растворения проводили при 298.15 K в калориметре LKB 8700–1. По результатам пяти опытов энтальпия растворения трибромида празеодима найдена равной $-177.8 \pm \pm 2.2$ кДж/моль для концентрации $1 : 27400H_2O$.

Энтальпия растворения трииодида празеодима в воде также измерена в единственной работе [4]. Трииодид празеодима получали в результате взаимодействия соответствующего трихлорида со смесью иодистого водорода и водорода при ~870 K. Содержание I^- в полученном образце определяли потенциометрическим титрованием, однако, численных результатов анализа в [4] не приводится. Измерение энтальпии растворения трииодида в воде проводили при 293 K в негерметичном жидкостном калориметре (объем жидкости 450 мл), по результатам двух опытов она найдена равной –208.8 кДж/моль для концентрации $1 : 10000H_2O$.

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что только результаты работы [3] по определению энтальпии растворения кристаллического трибромида празеодима в воде могут быть использованы в термохимических расчетах. Однако полученная в [3] погрешность измерений энтальпии растворения (±2.2 кДж/моль) для данного класса соединений несколько завышена. Данные определения энтальпии растворения трииодида празеодима в воде практически отсутствуют, так как используемые в [4] образцы количественно не охарактеризованы, а рекомендуемая величина энтальпии растворения получена по результатам только двух опытов. Мы считаем целесообразным провести новое прецизионное определение энтальпии растворения трииодида празеодима в воде и уточнить имеющиеся в литературе значения энтальпии растворения трибромида празеодима в воде; на основании данных, полученных в настоящей работе и найденных нами ранее в [2], рассчитать стандартные энтальпии образования галогенидов празеодима ($PrCl_3$, $PrBr_3$

PrI_3) в кристаллическом состоянии и состоянии водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез безводного трибромида празеодима осуществляли в две стадии. На первой стадии получали кристаллогидрат $PrBr_3 \cdot nH_2O$ путем взаимодействия оксида празеодима Pr_6O_{11} (99.9%) с бромоводородной кислотой ("ч.д.а."). На второй стадии проводили дегидратацию $PrBr_3 \cdot nH_2O$ в вакууме в кварцевом реакторе специальной формы, имеющем секцию для сбора возогнанного вещества. Реактор с кристаллогидратом нагревали до ~480 K при пониженном давлении (5×10^{-1} Па), затем температуру повышали до 1300 K и выдерживали в течение 4 ч. Таким образом, стадия дегидратации вещества в вакууме дополнялась стадией его возгонки, причем обе стадии осуществлялись в одном и том же реакторе, и после возгонки вещество больше не контактировало с атмосферой воздуха.

Синтез безводного трииодида празеодима осуществляли взаимодействием металлического празеодима (99.8%) с йодом ("ос.ч.") в двухсекционном кварцевом реакторе, который с целью очистки предварительно дегазировали в вакууме при 1200 K. В кварцевый тигель, находящийся в левой секции реактора, помещали опилки металлического празеодима, которые заранее готовили из слитка металла в сухом боксе в атмосфере аргона. В правую секцию реактора загружали двойной (по массе) избыток порошкообразного кристаллического йода для обеспечения режима постоянного кипения. После этого реактор вакуумировали при пониженном давлении (5×10^{-1} Па). Температуру секции с йодом поддерживали в течение всего синтеза постоянной (~490 K). Температуру секции с металлом постепенно повышали в течение 6 суток до 950 K с изотермическими выдержками. Такой температурный режим исключал взаимодействие металла, а затем и иодида празеодима с материалом контейнера и обеспечивал полноту протекания реакции:

$$(2/3)Pr + I_2 = (2/3)PrI_3.$$

Охлаждение реактора начинали с секции с йодом (печь секции с иодидом при этом оставалась включенной). Затем выключали печь секции с иодидом. После полного охлаждения реактор переносили в сухой бокс, аккуратно разбивали так, чтобы кварцевый тигель с иодидом оставался целым. Вещество получалось в спеченном, но не расплавленном состоянии и легко отделялось от стенок кварцевого тигля. Соль извлекали из тигля и измельчали в ступке, затем переносили в пирексовую ампулу, которую дегазировали в вакууме в течение 6 ч при пониженном давлении (5×10^{-1} Па) и температуре 500 K для удаления адсорбированного йода и запаивали для хранения.

Таблица 1. Результаты химического анализа галогенидов празеодима, ат. %

Галогенид	Найдено		Вычислено	
	Pr	Hal	Pr	Hal
$PrBr_3$	37.00 ± 0.09	62.93 ± 0.04	37.02	62.98
PrI_3	26.98 ± 0.11	72.92 ± 0.05	27.01	72.99

Полученные образцы галогенидов празеодима идентифицировали методом количественного химического анализа на содержание празеодима (комплексонометрическое титрование с трилоном Б) и галогенида (гравиметрия). Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированные образцы были однофазными и соответствовали PrI_3 (структура типа $PuBr_3$) и $PrBr_3$ (структура типа UCl_3). Галогениды празеодима являются сильно гигроскопичными веществами, для избежания контакта с влагой воздуха все операции с ними проводили в сухой камере в инертной атмосфере.

Соляную кислоту (1.07 н.), используемую в работе в качестве реагирующей жидкости, готовили из концентрированной соляной кислоты ("ос.ч.") (общее содержание примесей <0.002 мас. %) и дистиллированной воды с удельной электропроводностью 6×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$.

Измерения энтальпий растворения проводили в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 K. Подробное описание установки и методики работы на ней приведено в [5, 6]. Калориметрический сосуд (V = = 112 $см^3$), изготовленный из титана, заполняли 80.000 ± 0.003 г H_2O и герметично закрывали. Измерение подъема температуры в опыте проводили с помощью платинового термометра сопротивления ($R_{298.15}$ = 401.32; 1 Ом = 0.94 K), включенного в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольтмикроамперметр Ф-116/2, в схему которого подключали автоматический самопишущий потенциометр КСП-4, записывающий изменение температуры калориметра в течение всего опыта. Термометрическая чувствительность установки была 3×10^{-5} K/мм шкалы записывающего прибора. Термостатирование воды в оболочке осуществлялось автоматически с точностью 5×10^{-3} K.

Тепловое значение калориметрической системы определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке (R = = 1.0000_5 Ом) измеряли высокоомным потенцио-

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии (кДж/моль) растворения $PrBr_3$ в воде при 298.15 K (ΔH_1 – при температуре опыта; ΔH_{298} – величина, приведенная к 298.15 K)

ΔR, Ом	g, г	$PrBr_3 \cdot n H_2O$, моли	Q, Дж	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_{298}$
0.23722	0.16241	10400	76.532	179.36	179.19
0.22544	0.15550	10868	72.731	178.02	177.94
0.22463	0.15460	10931	72.470	178.42	178.28
0.21069	0.14445	11699	67.973	179.11	(178.97)
0.20939	0.14410	11728	67.553	178.43	178.36
0.20304	0.13957	12108	65.505	178.64	178.58
0.18910	0.13016	12984	61.007	178.40	(178.27)
0.18543	0.12687	13320	59.823	179.47	179.41
0.18266	0.12536	13481	58.930	178.92	178.92
0.17521	0.12033	14040	56.526	178.80	(178.80)
0.13672	0.09337	18100	44.108	179.80	179.66
0.09567	0.06584	25700	30.865	178.43	178.40

Примечание. В скобках приведены значения для 0.001 н. раствора HCl; $\Delta H_{ср} = -178.73 \pm 0.33$ кДж/моль.

Таблица 3. Результаты измерения энтальпии растворения PrI_3 в воде при 298.15 K

ΔR, Ом	g, г	$PrI_3 \cdot n H_2O$, моли	Q, Дж	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_{298}$
0.21030	0.16989	13640	67.847	208.31	208.38
0.19749	0.15944	14526	63.714	208.45	208.52
0.18657	0.15434	15006	60.191	203.43	203.49
0.18222	0.14756	15695	58.788	207.81	(207.86)
0.16863	0.13915	16644	54.403	203.94	204.00
0.16261	0.13232	17500	52.461	206.81	206.88
0.15684	0.12797	18098	50.600	206.25	(206.33)
0.14581	0.11945	19389	47.041	205.42	205.49
0.13529	0.11051	20957	43.647	206.02	206.12
0.10805	0.08908	26000	34.859	204.12	204.23

Примечание. Значение $\Delta H_{ср} = -206.13 \pm 1.30$ кДж/моль; обозначения см. табл. 2.

Таблица 4. Энтальпии образования тригалогенидов празеодима в кристаллическом состоянии, а также в состоянии водных растворов ($-\Delta_f H^\circ_{298.15}$, кДж/моль)

Состояние	$PrCl_3$	$PrBr_3$	PrI_3
к	1041.8 ± 1.8	871.6 ± 1.8	650.6 ± 2.2
р-р, $n H_2O$	1186.9 ± 1.8	1050.3 ± 1.8	856.7 ± 2.6
р-р, ∞H_2O	1189.1 ± 1.8	1052.0 ± 1.8	858.2 ± 2.6

Примечание. Значение n = 6328, 14044 и 17503 для Hal = Cl, Br и I соответственно.

метром Р-363-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф-5080 с точностью 0.002 с. Величина теплового значения калориметра (W = 322.62 ± ± 0.23 Дж/Ом) была найдена в серии из 10 опытов. Доверительные интервалы здесь и далее рассчитаны с вероятностью 95%.

При подготовке калориметрических опытов исследуемые вещества помещали в стеклянные ампулы и герметизировали в сухом боксе в инертной атмосфере. Взвешивание образцов выполняли на весах фирмы "Sartorius" с точностью 0.00002 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения энтальпий растворения бромида и иодида празеодима в воде приведены в табл. 2 и 3, где приняты следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔH – изменение энтальпии в реакции. При расчете энтальпий растворения была введена поправка на приведение ΔH_p к температуре 298.15 K. Температурные коэффициенты для энтальпий растворения трибромида и триодида в литературе отсутствуют. Но можно предположить, что величины $\partial\Delta H/\partial T$ для галогенидов празеодима будут близки, поэтому поправка на приведение ΔH_p к температуре 298.15 K для $PrBr_3$ и PrI_3 рассчитывалась с использованием температурного коэффициента энтальпии растворения $PrCl_3$ в воде $(\partial\Delta H/\partial T)_p$ = = 0.538 кДж моль$^{-1}$ K^{-1}, найденного в [7]. Тем более, что поправка была невелика и не превышала ~0.17 кДж/моль. С целью исключения влияния возможного гидролиза солей в воде было проведено несколько опытов по растворению галогенидов празеодима в подкисленном водном растворе (0.001 н. раствор HCl). Было найдено, что величины энтальпий растворения в водном и подкисленном растворе совпадают. Измерения энтальпий растворения в воде галогенидов празеодима проводились в широкой области концентраций: для $PrBr_3$ от 1 : 10400 до 1 : 25700H_2O, для PrI_3 от 1 : 13640 до 1 : 26000H_2O. Было показано, что в изученной области концентраций тепловой эффект растворения не зависел от концентрации раствора (см. табл. 3, 4), поэтому средняя величина энтальпии растворения отнесена к средней концентрации: 1 : 14040H_2O – для $PrBr_3$ и 1 : 17500H_2O – для PrI_3.

Отметим, что величина энтальпии растворения $PrBr_3$ в воде, полученная в настоящей работе, совпадает в пределах погрешности измерений с данными [3], однако, погрешность измерений, полученная нами, существенно меньше.

Для определения энтальпий образования тригалогенидов празеодима в кристаллическом со-

стоянии нами были рассчитаны энтальпии растворения трибромида и трииодида празеодима в воде при бесконечном разбавлении. Данные по энтальпиям разбавления водных растворов бромидов и иодидов празеодима в литературе отсутствуют. Поскольку авторы [8], определяя энтальпии разбавления трихлоридов практически всех лантанидов, установили, что найденные с высокой степенью надежности экспериментальные энтальпии разбавления водных растворов солей лантанидов совпадают с рассчитанными по закону Дебая–Хюккеля (второе приближение) для исследуемой нами области концентраций (1 : 10000–1 : 26000H_2O), мы считали возможным использовать данные по энтальпиям разбавления водных растворов трихлорида празеодима от изученных нами концентраций для $PrBr_3$ (1 : 14040H_2O) и PrI_3 (1 : 17500H_2O) до бесконечного разбавления. Отметим, что величины энтальпий разбавления водных растворов исследуемых нами солей празеодима составили –1.40 ± ± 0.06 кДж/моль для PrI_3 и –1.50 ± 0.06 кДж/моль для $PrBr_3$.

Величины энтальпий растворения тригалогенидов празеодима до бесконечного разбавления при 298.15 K были найдены равными (кДж/моль): $\Delta H^\circ_{раств}(PrCl_3, \infty H_2O) = -147.28 \pm 0.33$ [2], $\Delta H^\circ_{раств}(PrBr_3, \infty H_2O) = -180.39 \pm 0.32$, $\Delta H^\circ_{раств}(PrI_3, \infty H_2O) = -207.56 \pm 1.30$. Расчет энтальпии образования тригалогенидов празеодима при 298.15 K проводили по следующему уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(PrHal_3, к) = \Delta_f H^\circ(Pr^{3+}, р\text{-}р, \infty H_2O) +$$

$$+ 3\Delta_f H^\circ(Hal^-, р\text{-}р, \infty H_2O) - \Delta H^\circ_{раств}(PrHal_3, \infty H_2O),$$

где $\Delta_f H^\circ(Pr^{3+}, р\text{-}р, \infty H_2O) = -687.8 \pm 1.7$ кДж/моль – полученная нами в работе [2] энтальпия образования иона празеодима, $\Delta_f H^\circ(Hal^-, р\text{-}р, \infty H_2O)$–энтальпии образования соответствующих ионов галогенидов, взятые из надежного литературного источника [1], $\Delta H^\circ_{раств}(PrHal_3, \infty H_2O)$ – полученные нами энтальпии растворения тригалогенидов празеодима в воде при бесконечном разбавлении.

Энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(Hal^-, р\text{-}р, \infty H_2O)$ приняты нами по рекомендации CODATA [1] равными –167.08 ± 0.10, –121.41 ± 0.15 и –56.78 ± ± 0.05 кДж/моль для Hal = Cl, Br и I соответственно. Рассчитанные таким образом энтальпии образования тригалогенидов празеодима в кристаллическом состоянии, а также в состоянии водных растворов приведены в табл. 4.

Таким образом, в настоящей работе мы уточнили имеющиеся в литературе ключевые величины энтальпий образования трихлорида и трибромида празеодима, а также практически впервые определили энтальпию образования трииодида празеодима. Эти величины отличаются от рекомендованных ранее в фундаментальных справочниках [9, 10], а также в обзорной статье по термохимическим свойствам соединений редкоземельных элементов, опубликованной в 2001 г. [11] (см. табл. 5). Отметим, что приведенные литературные значения $\Delta_f H^\circ(PrHal_3, к, 298.15 K)$ рассчитаны с использованием требующих уточнения энтальпии реакции металлического празеодима с кислотой, а, значит, и энтальпии образования иона празеодима, в состоянии бесконечно разбавленного водного раствора. В настоящей работе для расчета использовалось новое значение $\Delta_f H^\circ(Pr^{3+}, р\text{-}р, \infty H_2O)$, полученное нами в [2].

Таблица 5. Энтальпии образования галогенидов празеодима ($-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) по нашим (I) и литературным данным

Вещество	I	[9]	[10]	[11]
$PrCl_3$	1041.8 ± 1.8	1057.7 ± 1.0	1056.9	1058.6 ± 1.5
$PrBr_3$	871.6 ± 1.8	–	–	890.5 ± 4.0
PrI_3	650.6 ± 2.2	–	654.4	664.7 ± 5.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y. etc.: Chemisphere Publ. Co., 1989. P. 268.
2. *Горюшкина Ю.В., Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
3. *Hurtgen C., Brawn D., Fuger J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. P. 70.
4. *Bommer H., Hohmann E.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1941. B. 248. S. 383.
5. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С.6.
6. *Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
7. *Кобенин В.А., Крестов Г.А., Семеновский С.В.* // Тез. V Всесоюз. конф. по калориметрии. Москва, 21–25 июня 1971 г. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 208.
8. *Spedding F.H., DeKock C.W.* // J. Chem. Engn. Data. 1977. V. 22. P. 58.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8.
10. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Natl. Bur. Stand. Tech. Note 270-5, 1973.
11. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 65.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1932–1934

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.123:546.659'663'664'668'669'711'21

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Ln–Mn–O (Ln = Sm,Tb,Dy,Yb,Lu)

© 2006 г. А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург
E-mail: elarisa100@mail.ru

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучено влияние давления кислорода на фазовые равновесия при термической диссоциации в системах Ln–Mn–O (Ln = Sm, Tb, Dy, Yb, Lu). Установлено, что восстановление двойных оксидов протекает по следующим реакциям, соответствующим моновариантным равновесиям:

$$LnMn_2O_5 = LnMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2,$$

$$LnMnO_3 = (1/2)Ln_2O_3 + MnO + (1/4)O_2,$$

для которых определены температурные зависимости (973–1220 K) равновесного давления кислорода, рассчитаны изменения энергии Гиббса для реакций диссоциации двойных оксидов и представлен анализ взаимосвязи типа лантаноида с термодинамическими свойствами соединений.

Обычно фазовые диаграммы строят при p_{O_2} = = 21 кПа и переменной температуре, однако, наличие и положение фазовых областей в оксидных системах в значительной степени зависит и от давления кислорода. Особенно сильное влияние давление кислорода оказывает на оксидные системы в состав которых входят элементы, способные образовывать катионы различных степеней окисления, например, марганец.

Изучение процесса диссоциации оксидных материалов в общем случае проводится с целью определения положения низкокислородной границы области гомогенности существующих соединений, последовательности фазовых превращений, вызываемых процессами диссоциации; получения температурных зависимостей равновесного парциального давления кислорода для обнаруженных фазовых равновесий и расчета на их основе термодинамических характеристик реакций диссоциации и образования соединений; построения *p–T–x*-диаграмм оксидных систем [1].

При определении положения низкокислородной границы области гомогенности сложных оксидных соединений или твердых растворов статическим методом при заданной температуре образец приводится в равновесии с газовой фазой, обеспечивающей его однофазность. Затем из циркуляционной части отбирается некоторое количество газа, например, порционным краном, при этом давление кислорода в реакторе резко падает. Приходя в равновесие с газовой фазой, образец выделяет некоторое количество кислорода за счет изменения нестехиометрии или диссоциации. Предварительная калибровка установки позволяет по разности значений этих давлений кислорода определить, какое количество кислорода выделил образец. Зная его молекулярную массу, несложно вычислить степень диссоциации оксида (ат. %).

Повторяя операцию отбора газа несколько раз, строят зависимость парциального равновесного давления кислорода от степени диссоциации образца. После закалки проводят рентгенофазовый анализ (РФА) твердых продуктов диссоциации и еще раз по убыли массы образца контролируют количество удаленного кислорода. Увеличение давления кислорода, обусловленное изменением кислородной нестехиометрии образца, как правило, незначительно, и зачастую не фиксируется в пределах ошибки этого метода, но о наличии процесса можно судить по изменениям параметров элементарных ячеек кристаллических фаз исследуемого образца по данным РФА.

При уменьшении давления кислорода в реакторе ниже, чем низкокислородная граница области гомогенности образца, начинается его диссоциация, в результате которой происходит образование твердых продуктов диссоциации и выделяется значительное количество кислорода, которое фиксируется кислородным датчиком. Когда последовательное удаление кислорода осуществляется введением небольших, точно отмеренных порций водорода (восстановление), вводимый водород должен полностью прореагировать, для этого пары воды, образовавшиеся при реакции водорода с кислородом, вымораживаются в ловушке, заполненной жидким азотом. Таким образом, поэтапно удаляя кислород из образца, можно

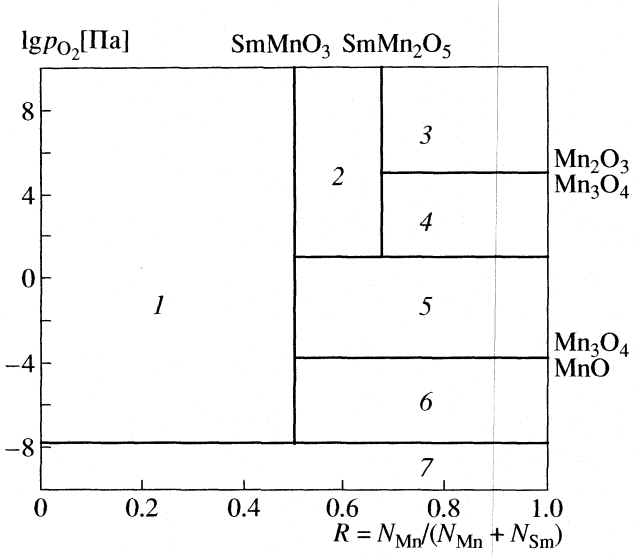


Рис. 1. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm–Mn–O при 1173 K; *1* – Sm_2O_3 + $SmMnO_3$, *2* – $SmMnO_3$ + $SmMn_2O_5$, *3* – $SmMn_2O_5$ + Mn_2O_3, *4* – $SmMn_2O_5$ + Mn_3O_4, *5* – $SmMnO_3$ + Mn_3O_4, *6* – $SmMnO_3$ + + MnO, *7* – Sm_2O_3 + MnO.

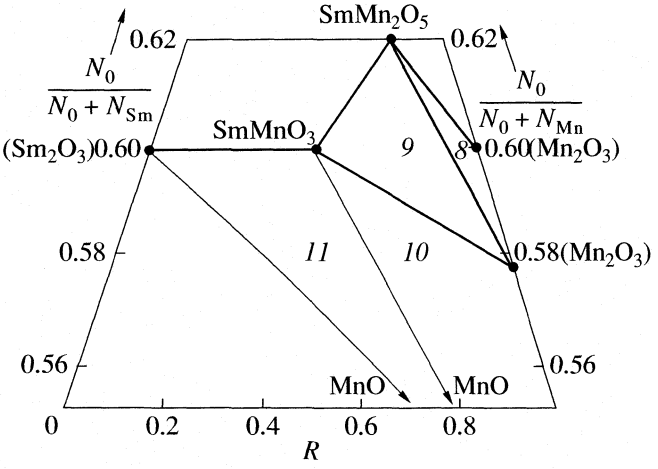


Рис. 2. Проекция четырехмерной *p–T–x*-диаграммы состояния системы Sm–Mn–O на треугольник составов Гиббса; *8* – Mn_2O_3 + Mn_3O_4 + $SmMn_2O_5$, *9* – Mn_3O_4 + + $SmMn_2O_5$ + $SmMnO_3$, *10* – Mn_3O_4 + MnO + $SmMnO_3$, *11* – MnO + $SmMnO_3$ + Sm_2O_3.

последовательно изучить все фазовые равновесия, существующие в исследуемой оксидной системе в широком диапазоне давлений кислорода.

Для исследования гетерогенных равновесий статическим методом применена вакуумная циркуляционная установка [1], которая обеспечивает поддержание температуры с точностью ±3 K. Определение парциального давления кислорода в газовой смеси осуществляется с точностью $\lg p_{O_2}$ [Па] ± 0.1. В качестве газа-восстановителя используется водород.

Данная методика применялась нами для исследования гетерогенных равновесий в системах Ln–Mn–O (Ln = Sm, Tb, Dy, Yb, Lu) при переменном давлении кислорода [2–6]. Установлено, что в этих системах существуют двойные оксиды $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$. Восстановление двойных оксидов протекает по следующим реакциям, соответствующим моновариантным равновесиям:

$$LnMn_2O_5 = LnMnO_3 + (1/3)Mn_3O_4 + (1/3)O_2, \quad (1)$$

$$LnMnO_3 = (1/2)Ln_2O_3 + MnO + (1/4)O_2. \quad (2)$$

Для этих равновесий нами определены температурные зависимости (973–1220 K) равновесного давления кислорода и с использованием этих данных, а также литературные данных для реакций диссоциации Mn_2O_3 и Mn_3O_4 построены полные *p–T–x*-диаграммы систем [7–9], которые представлены различными проекциями.

На рис. 1 представлен изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm–Mn–O при 1173 K. Используя эти данные, а также результаты исследования гетерогенных равновесий в исследуемых системах на воздухе [10], мы построили фрагменты проекций диаграмм состояния систем Ln–Mn–O на треугольник Гиббса, когда в качестве компонентов системы выбраны составляющие ее элементы, т.е. лантаноид, марганец и кислород. Пример такой проекции для системы Sm–Mn–O представлен на рис. 2. На рис. 3 представлены температурные зависимости давления кислорода для реакций диссоциации соединений $LnMnO_3$ и $LnMn_2O_5$.

Прямые, соответствующие температурным зависимостям давлений кислорода для реакций диссоциации соединений $LnMnO_3$ (Ln = Sm, Dy, Tb) (рис. 3а) с орторомбической структурой имеют наклон, отличающийся от полученного для реакций диссоциации соединений $LnMnO_3$ (Ln = Yb, Lu) с гексагональной структурой, что свидетельствует о различии изменений энтальпии реакций диссоциации соединений $LnMnO_3$ с различной кристаллической структурой. Температурные зависимости давления кислорода для реакций диссоциации соединений $LnMn_2O_5$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Yb, Lu) (рис. 3б) имеют некоторые различия в абсолютных значениях давления кислорода, хотя все эти двойные оксиды имеют одинаковую орторомбическую структуру и отличаются только тем, что в результате реакции диссоциации по уравнению (1) образуются оксиды $LnMnO_3$ с различной кристаллической структурой. Полученные экспериментальные результаты позволяют рассчитать изменения термодинамических функций реакций диссоциации соединений $LnMn_2O_5$ и $LnMnO_3$.

Поскольку тип входящего в соединение редкоземельного элемента оказывает влияние на кри-

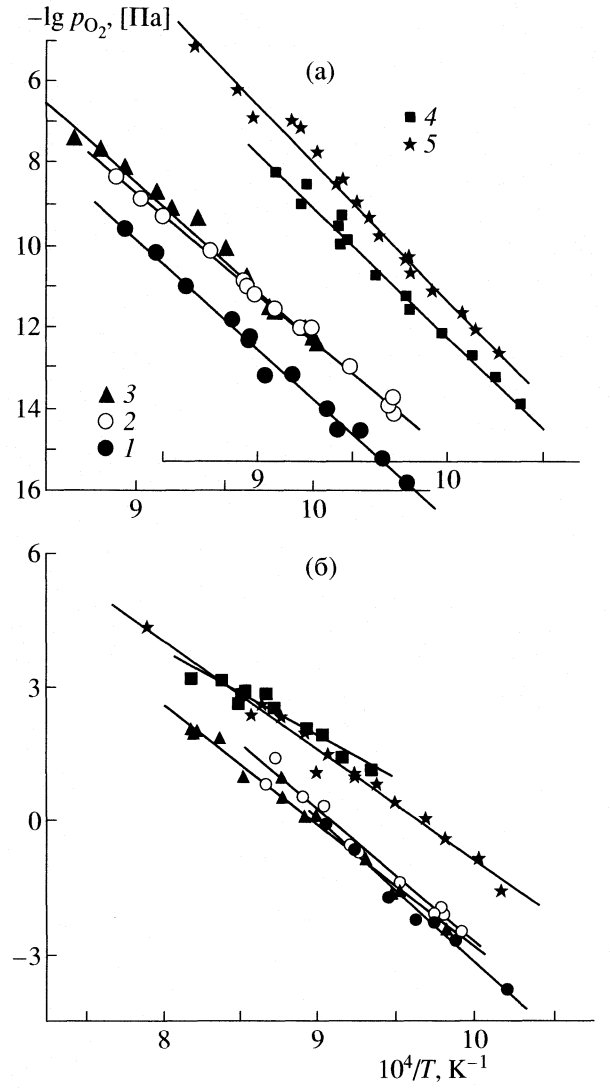


Рис. 3. Температурные зависимости давления кислорода для реакций диссоциации соединений $LnMnO_3$ (а) и $LnMn_2O_5$ (б); Ln = Sm (*1*), Tb (*2*), Dy (*3*), Yb (*4*) и Lu (*5*).

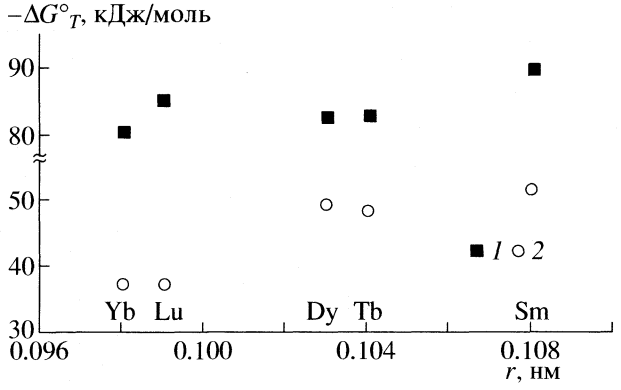


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса от ионного радиуса лантаноида для реакции диссоциации при 1173 K для $LnMnO_3$ (*1*) и $LnMn_2O_5$ (*2*).

сталлическую структуру оксидов $LnMnO_3$ и термическую устойчивость $LnMn_2O_5$ на воздухе, мы попытались проследить взаимосвязь изменения энергии Гиббса реакций диссоциации двойных оксидов с ионными радиусами лантаноидов (рис. 4). Изменение энергии Гиббса для соединений $LnMnO_3$, имеющих как гексагональную структуру, так и орторомбическую, уменьшаются с увеличением ионного радиуса. Заметного влияния ионного радиуса на изменение энергий Гиббса для соединений $LnMn_2O_5$ мы не обнаружили, однако, наблюдается различие в абсолютных значениях этой величины для соединений, в которых продуктами диссоциации являются двойные оксиды $LnMnO_3$, различающиеся кристаллическими структурами.

Более полный анализ взаимосвязи типа лантаноида с термодинамическими свойствами соединений на их основе можно будет сделать только после исследования при переменных температуре и давлении кислорода манганитов всего ряда лантаноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32120) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-5566.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
2. *Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 12. С. 1354.
3. *Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Сб. тр. 8-го Междунар. симп. "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" ОМА-2005, Сочи, 12–16 сент. 2005 г. Ростов н/Д: Изд-во Рост. гос. пед. ун-та, 2005. Ч. I. С. 71–73.
4. *Федорова О.М., Янкин А.М., Голиков Ю.В. и др.* // Сб. тр. 8-го Междунар. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОДРО-2005, Сочи, 19–22 сент. 2005 г. Ростов н/Д: Изд-во Рост. гос. пед. ун-та, 2005. Ч. I. С. 108–111.
5. *Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 7. С. 951.
6. *Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 430.
7. *Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Докл. АН. 2003. Т. 389. № 4. С. 490.
8. *Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Там же. 2004. Т. 399. № 6. С. 799.
9. *Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Голиков Ю.В.* // Там же. 2005. Т. 400. № 1. С. 53.
10. *Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Ведмидь Л.Б.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1935–1942

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.016.3;544.022.382'384.2;546.733'654'56'71

РАВНОВЕСНЫЕ ДЕФЕКТЫ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТАХ ЛАНТАНА $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn)

© 2006 г. А. Н. Петров, А. Ю. Зуев

Уральский государственный университет, Екатеринбург
E-mail: Alexander.Petrov@usu.ru

Представлен термодинамический анализ процессов образования равновесных дефектов в перовскитоподобных оксидах $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (где Me = Cu, Mn; $x = 0.0, 0.3$, $y = 0.0, 0.25, 0.3$) при повышенных температурах ($873 \le T$, K ≤ 1373) в зависимости от состава и давления кислорода ($10^{-8} \le p_{O_2}$, атм ≤ 1). На этой основе выполнен анализ природы электропереноса. Показано, что ответственными за формирование электрических свойств рассматриваемых кобальтитов являются поляроны малого радиуса, вычислены их концентрации и подвижности.

Материалы на основе перовскитоподобных оксидов $LnMO_3$ (где Ln – La или другие РЗЭ, M – Co и Mn) находят все большее применение в качестве многофункциональных материалов. В этом ряду соединений особое место занимают частично замещенные кобальтиты лантана $\{La_{1-x}M_x\}[Co_{1-y}Me_y]O_{3-\delta}$, (где M – щелочно-земельный металл, Me – 3*d*-металл). Целенаправленное изоморфное замещение лантана в додекаэдрических позициях на Sr, Ca или Ba, кобальта – на другие 3*d*-металлы (Mn, Fe, Ni, Cu) может существенно улучшить свойства катодов топливных элементов [1, 2] и кислородных мембран [3, 4], повысить каталитическую активность оксидов [5] и кардинально изменить их электрические и магнитные свойства [6–8]. Замещенные кобальтиты обладают смешанной полупроводниковой электронно-ионной проводимостью, переходящей при повышенных температурах в металлическую. Электромагнитные свойства кобальтита лантана достаточно подробно изучались при низких и средних температурах [9, 10].

Прикладные свойства оксидных материалов определяются их дефектной структурой, которая формируется на стадии синтеза или в процессе последующей термической обработки. Поэтому информация о термодинамике образования дефектов, их концентрации и подвижности существенна для формирования целевых свойств этих материалов.

В настоящей работе на основании экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии (δ) [11–13], удельной электропроводности (σ, C см$^{-1}$) и коэффициента термо-ЭДС (Зеебека) (Q, мкВ/K) [14–17] в зависимости от состава, температуры и давления кислорода выполнен термодинамический анализ процессов образования равновесных дефектов и природы электропереноса в легированном акцепторными и донорной примесями кобальтите лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (где Me = = Cu, Mn; $x = 0.0, 0.3$, $y = 0.0, 0.25, 0.3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные кобальтиты лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ являются кислороддефицитными оксидами. На основании изучения равновесных значений кислородной нестехиометрии (δ) были построены двухмерные ($\lg p_{O_2}$–δ для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [14] и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ [14]) и объемные ($\lg p_{O_2}$–$1/T$–δ для $LaCoO_{3-\delta}$ [12, 13], $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ [12], $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [12]) диаграммы состояния каждой из рассматриваемых твердых фаз. В табл. 1 представлены изотермические зависимости ($\delta = A + \Sigma A_i(\lg p_{O_2})^n$) рассматриваемых кобальтитов лантана. Эти данные были взяты за основу анализа термодинамики дефектов в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$.

Экспериментальные значения удельной электропроводности и коэффициента Зеебека, полученные в интервале $973 \le T$, K ≤ 1373 в зависимости от состава и давления кислорода ($10^{-8} \le p_{O_2}$, атм ≤ 1), представлены в работах: [17] – для $LaCoO_{3-\delta}$, [15] – для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ и [14] – для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$. В качестве иллюстрации на рис. 1а приведены зависимости $\lg\sigma_T$ и Q_T от парциального давления кислорода в газовой фазе для 1173 K. По мере изменения T и p_{O_2} в окружающей атмосфере состав исследуемых оксидов по кислороду изменяется, что влияет на значения электропроводности и термо-ЭДС. Поэтому строгий анализ таких свойств в зависимости от

Таблица 1. Значения коэффициентов в эмпирических зависимостях $\delta = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$ ($x = \lg p_{O_2}$ [атм], R – коэффициент корреляции)

T, K	$A_0 \times 10^3$	$A_1 \times 10^3$	$A_2 \times 10^3$	$A_3 \times 10^4$	R	$-\lg p_{O_2}$
			$LaCoO_{3-\delta}$ [13]			
1173	–0.636	2.32	–1.24	–2.94	0.9997	3.65–0.37
1223	–1.23	3.97	–2.30	–6.40	0.9995	3.09–0.66
1273	–1.01	4.53	–2.55	–9.05	0.9997	3.00–0.53
1323	–0.634	5.04	–1.93	–11.6	0.9999	3.00–0.54
			$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [14]			
1023	11.1	4.84	3.23	0.746	0.99985	4.60–0.08
1073	15.4	7.55	4.20	2.09	0.99994	4.29–0.07
1123	20.9	12.1	4.27	2.29	0.99996	4.21–0.05
1173	27.6	17.5	3.99	1.97	0.99996	4.03–0.05
			$LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ [12]			
1123	46.2	14.0	2.00	1.29	0.9989	2.35–0
1173	52.9	16.5	2.42	4.00	0.9984	2.35–0
1223	60.7	23.5	–4.10	–14.5	0.9985	2.35–0
1273	69.1	30.6	–9.83	–29.8	0.9964	2.35–0
			$La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ [14]			
1023	9.33	2.82	–1.09	–4.26	0.9984	4.57–0.14
1073	12.4	–1.06	2.07	–0.593	0.9985	4.43–0.12
1123	13.8	0.268	3.61	1.95	0.9994	4.29–0.11
1173	15.5	7.24	1.18	–2.05	0.9997	4.05–0.03

температуры и давления кислорода возможен только с учетом состава твердой фазы по кислороду (δ). Такой совместный анализ электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (Q) на основе p_{O_2}–T–δ-диаграмм состояния сделан в настоящей работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природа электропереноса в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn)

Экспериментальные зависимости электрических свойств $\lg\sigma_T - \lg p_{O_2}$ и $Q_T - \lg p_{O_2}$ оксидов $LaCoO_{3-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$, $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ были пересчитаны с учетом изотермических разрезов $(\lg p_{O_2})_T$–δ-диаграмм состояния в зависимости $\lg\sigma_T$–δ и Q_T–δ. В качестве иллюстрации результаты такой совместной обработки для одной температуры 1173 K представлены на рис. 1б. Полученные таким образом зависимости электрических свойств согласованы с переменным составом оксидов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ и могут быть проанализированы на основе равновесных термодинамических данных.

Для веществ с поляронным характером переноса зарядов температурные зависимости удельной электропроводности и термо-ЭДС описываются известными соотношениями [18]

$$\sigma = \frac{A}{T}\exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1)$$

$$Q_{\pm} = \pm\frac{k}{e}\left(\frac{E}{kT} + B\right), \quad (2)$$

где величины $W = (E + H_{\pm})$ и E – энергии активации электропроводности и коэффициента Зеебека соответственно. В обоих выражениях величина E тождественна и характеризует энергию ионизации полярона. Если величина $H_{\pm} \sim 0$, то происходит безактивационный перенос заряда поляронами большого радиуса; в случае $H_{\pm} \neq 0$ – перенос термически активирован и происходит по прыжковому механизму поляронами малого радиуса. Из наклонов зависимостей $\lg(\sigma T) - 1/T$ и $Q - 1/T$ были вычислены энергии активации, которые представлены в табл. 2. Термическая активация переноса заряда в рассматриваемых кобальтитах небольшая ($0.01 \le H_{\pm} \le 0.08$ эВ), однако, положительный знак энергии свидетельствует в пользу

прыжкового характера переноса заряда поляронами малого радиуса.

Следовательно, можно принять, что доминирующим типом электронных дефектов, которые ответственны за электроперенос, являются локализованные на 3*d*-металле электроны (электронные дырки) $Co^{\bullet}_{Co}$, Co'_{Co}, Cu'_{Co}, $Mn^{\bullet}_{Co}$. На следующем этапе работы были определены взаимосвязи между концентрациями этих дефектов и термодинамическими параметрами среды.

Моделирование процессов образования равновесных дефектов

Кобальтиты лантана $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0$ и 0.3). Доминирующими анионными дефектами в Sr-содержащих кобальтитах лантана являются двукратно ионизированные вакансии кислорода $V^{\bullet\bullet}_O$ [6, 14, 19–21]. Стронций на месте лантана служит акцептором электронов Sr'_{La}, концентрация которых не зависит ни от T, или от p_{O_2} и, следовательно, равняется общему содержанию допанта. Основываясь на термически активированном характере электропереноса, можно принять, что электроны и дырки локализованы на 3*d*-металле.

Модель 1. Условие электронейтральности записывается как

$$[Co^{\bullet}_{Co}] + 2[V^{\bullet\bullet}_O] = [Co'_{Co}] + x. \qquad (3)$$

Диспропорционирование кобальта и соответствующее выражение для константы равновесия записываются в виде

$$\begin{aligned} 2Co^{\times}_{Co} &= Co'_{Co} + Co^{\bullet}_{Co}, \\ K_4 &= [Co'_{Co}][Co^{\bullet}_{Co}]/[Co^{\times}_{Co}]^2. \end{aligned} \qquad (4)$$

Образование кислородных вакансий при восстановительных условиях сопровождается восстановлением Co^{3+} до Co^{2+}:

$$\begin{aligned} O^{\times}_O + 2Co^{\times}_{Co} &= (1/2)O_2 + V^{\bullet\bullet}_O + 2Co'_{Co}, \\ K_5 &= \frac{[V^{\bullet\bullet}_O][Co'_{Co}]^2 p^{0.5}_{O_2}}{[O^{\times}_O][Co^{\times}_{Co}]^2}. \end{aligned} \qquad (5)$$

Система нелинейных уравнений (3)–(5) с учетом $[V^{\bullet\bullet}_O] = \delta$ и $[Co^{\times}_{Co}] + [Co'_{Co}] + [Co^{\bullet}_{Co}] = 1$ является математической моделью 1 дефектной структуры $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. Аналитическим решением этой системы [12, 13] будут выражения

$$\begin{aligned} [Co'_{Co}] &= (4K_4 - 4K_4x + x + \\ &+ 8K_4\delta - 2\delta + C)/2(4K_4 - 1) = f'_{Co'_{Co}}(T, \delta), \end{aligned} \qquad (6)$$

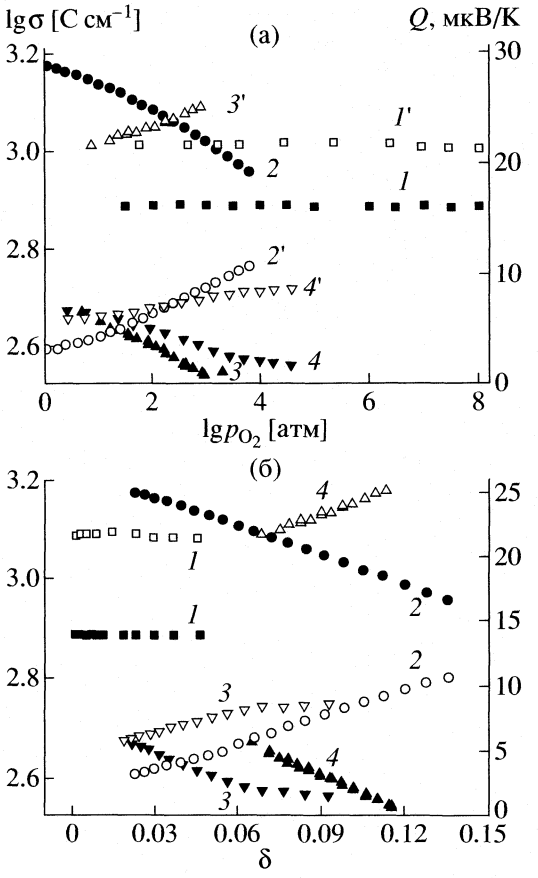


Рис. 1. Изотермы (1173 K) электропроводности (*1–4*) и коэффициента Зеебека (*1'–4'*) в зависимости от давления кислорода (а) и от кислородной нестехиометрии исследуемых образцов (б); *1*, *1'* – $LaCoO_{3-\delta}$; *2*, *2'* – $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$; *3*, *3'* – $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$; *4*, *4'* – $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$.

$$[Co^{\bullet}_{Co}] = [Co'_{Co}] + x - 2\delta, \qquad (7)$$

где

$$\begin{aligned} C = -(&4K_4 + 4\delta^2 - 4x\delta + x^2 - 4K_4x^2 - \\ &- 16K_4\delta^2 + 16K_4\delta^2)^{1/2}. \end{aligned}$$

Подстановка решений (6) и (7) в уравнение (5) позволяет получить модельное уравнение $\lg(p_{O_2}) = f(K_4, K_5, \delta)$, описывающее экспериментальные зависимости.

Cu-содержащий кобальтит лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$, ($x = 0.3$). Согласно нашим данным [11, 15, 22], внедрение Cu в подрешетку кобальта ведет к значительному увеличению кислородной нестехиометрии $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. Более электроотрицательные по сравнению с кобальтом атомы меди становятся акцепторами электронов Cu'_{Co}. С учетом этого в качестве модели локализованных электронов для $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ рассматриваем модель 1А.

Таблица 2. Значения энергетических параметров электропереноса (эВ) в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$

δ	W	E	$H_\pm$
	$x = 0, y = 0$		
0.02	0.055(5)	−0.026(4)	0.081(5)
0.03	0.049(5)	−0.029(4)	0.078(5)
0.04	0.044(5)	−0.028(7)	0.072(5)
	$x = 0.3, y = 0$		
0.02	0.035(1)	0.0001(3)	0.035(1)
0.04	0.032(6)	−0.0001(3)	0.032(6)
0.06	0.02(2)	0.0001(3)	0.01(2)
	Me = Cu, $x = 0.3$		
0.06	0.085(3)	0.007(1)	0.079(3)
0.07	0.12(2)	0.006(1)	0.11(2)
0.08	0.15(1)	0.0056(6)	0.14(1)
	Me = Mn, $x = 0.2, y = 0.25$		
0.05	0.06(1)	−0.004(1)	0.064(1)
0.06	0.04(1)	−0.007(1)	0.047(1)
0.06	0.02(1)	−0.009(2)	0.029(1)

Модель 1A. Условие электронейтральности записывается как

$$[Co_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Cu_{Co}'] + [Co_{Co}'] . \quad (8)$$

Образование локализованных электронных дефектов описывается реакцией

$$Cu_{Co}^{\times} + Co_{Co}^{\times} = Cu_{Co}' + Co_{Co}^{\bullet},$$
$$K_9 = \frac{[Cu_{Co}'][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Cu_{Co}^{\times}][Co_{Co}^{\times}]}, \quad (9)$$

образование кислородных вакансий –

$$O_O^{\times} + 2Cu_{Co}^{\times} = (1/2)O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cu_{Co}',$$
$$K_{10} = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Cu_{Co}']^2 p_{O_2}^{0.5}}{[O_O^{\times}][Cu_{Co}^{\times}]^2}. \quad (10)$$

Система нелинейных уравнений (4), (8)–(10) с учетом соотношений $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$, $[Cu_{Co}'] + [Cu_{Co}^{\times}] = x$ и $[Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^{\times}] = 1 - x$ является математической моделью 1A дефектной структуры $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. Данную систему уравнений можно преобразовать к кубическому уравнению

$$a[Cu_{Co}']^3 + b[Cu_{Co}']^2 + c[Cu_{Co}'] + d = 0. \quad (11)$$

Его решение имеет вид [12]

$$[Cu_{Co}'] = \frac{B^{1/3}}{6} - \frac{6(c/3 - b^2/9)}{B^{1/3}} - \frac{b}{3} = f_{Cu_{Co}'}(T, \delta), \quad (12)$$

где

$$B = 36cb - 108d - 8b^3 + 12(12c^3 - 3c^3b^2 - 54cbd + 81d^2 + 12db^3)^{1/2},$$
$$a = K_4 + K_9^2 - K_9,$$
$$b = K_4(1 - x - 2\delta) + K_9(x - K_9x - K_9 - 2K_9\delta + 2\delta),$$
$$c = K_9(2K_9x - K_9x^2 + 4K_9\delta x - 2\delta x),$$
$$d = K_9(-K_9x^2 + K_9x^3 - 2K_9\delta x^2).$$

Подстановка решения (12) в уравнение для константы (10) позволяет получить выражение $\lg p_{O_2} = f(K_4, K_9, K_{10}, \delta)$, описывающее эксперимент.

Mn-содержащие кобальтиты $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_y \cdot O_{3-\delta}$ ($x = 0.3, y = 0.25$). Внедрение более электроположительного Mn в кобальтовую подрешетку $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ приводит к заметному уменьшению кислородной нестехиометрии [14]. Следовательно, марганец на месте кобальта является донорным дефектом $Mn_{Co}^{\bullet}$. Тогда рассмотренные выше модели дефектной структуры 1 и 1A должны быть преобразованы следующим образом.

Модель 1B. Условием электронейтральности запишется как

$$[Co_{Co}^{\bullet}] + [Mn_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = x + [Co_{Co}'] . \quad (13)$$

Реакции (9) и (10) следует переписать в виде

$$Mn_{Co}^{\times} + Co_{Co}^{\times} = Mn_{Co}^{\bullet} + Co_{Co}',$$
$$K_{14} = \frac{[Mn_{Co}^{\bullet}][Co_{Co}']}{[Mn_{Co}^{\times}][Co_{Co}^{\times}]}. \quad (14)$$

$$O_O^{\times} + 2Mn_{Co}^{\bullet} = (1/2)O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Mn_{Co}^{\times},$$
$$K_{15} = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Mn_{Co}^{\times}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[O_O^{\times}][Mn_{Co}^{\bullet}]^2}. \quad (15)$$

Модельная система теперь состоит из уравнений (4), (13)–(15). Ее решением с учетом соотношений $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$ и $[Mn_{Co}^{\bullet}] + [Mn_{Co}^{\times}] = y$ и $[Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^{\times}] = 1 - y$ является реальный корень кубического уравнения

$$a[Mn_{Co}^{\bullet}]^3 + b[Mn_{Co}^{\bullet}]^2 + c[Mn_{Co}^{\bullet}] + d = 0, \quad (16)$$

$$[Mn_{Co}^{\bullet}] = \frac{B^{1/3}}{6} - \frac{6(c/3 - b^2/9)}{B^{1/3}} - \frac{b}{3} = f_{Mn_{Co}^{\bullet}}(T, \delta), \quad (17)$$

где $a = K_4 + K_{14}^2 - K_{14}$, $b = K_4(1 - y + 2\delta - x) + K_{14}(2K_{14}\delta + y - K_{14}x - K_{14}y + x - K_{14} - 2\delta)$, $c = K_{14}(2K_{14}y - yx + 2K_{14}yx + 2y\delta - K_{14}y^2 - 4K_{14}y\delta)$, $d =$

Таблица 3. Значения констант равновесия $K_i = K_i^\circ \exp(-\Delta H_i/RT)$ процессов образования дефектов в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn), R^2 – коэффициент корреляции

Me	x	y	T, K	Модель	Реакция	ΔH_i°, кДж/моль	$\ln K_i^\circ$ (±Δ)	R^2
	0	0	1173–1323	1	(4)	691 (±46)	52.8 (±4.6)	0.979
					(5)	518 (±48)	45.0 (±4.9)	
	0.3	0	1023-1198	1	(4)	140 (±14)	231.4 (±11.9)	0.987
					(5)	397 (±28)	78.2 (±23.6)	
Cu	0	0.3	973–1273	1A	(4)	176	68.3	0.990
					(9)	100	33.4	
					(10)	102	41.8	
Mn	0.3	0.25	1073–1173	1B	(4)	99.3	40.3	0.998
					(14)	41.1	37.4	
					(15)	181.6	48.3	

$= K_{14}(2K_{14}y^2\delta - K_{14}y^2 + K_{14}y^3 - K_{14}y^2x)$, а B имеет тоже значение, что и выше. Подстановка последнего результата в уравнение (15) дает необходимое модельное уравнение $\lg p_{O_2} = f(K_4, K_{14}, K_{15}, \delta)$.

Экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии были обработаны по модельным уравнениям методом нелинейной регрессии. Константы равновесия подставляли в модельные уравнения в виде $K_i = K_i^\circ \exp(-\Delta H_i/RT)$, что позволило одновременно сглаживать модельную поверхность ко всему массиву данных $\delta = f(p_{O_2}, T)$ для каждого оксида. Вычисленные температурные параметры всех констант равновесия представлены в табл. 3.

Анализ электрических свойств $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn)

Таким образом, доминирующим типом электронных дефектов, которые определяют электроперенос в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$, являются локализованные на 3*d*-металле электроны (электронные дырки) $Co_{Co}^{\bullet}$, Co_{Co}', Cu_{Co}', $Mn_{Co}^{\bullet}$ и двукратно ионизированные вакансии кислорода $[V_O^{\bullet\bullet}]$. На общем высоком фоне электронной проводимости вклад ионной составляющей незначителен. Например, в $LaCoO_{3-\delta}$ при 1273 K число переноса ионов кислорода составляет всего $10^{-7} \le t_{V_O} \le 5 \times 10^{-6}$ [16]. Число переноса зарядов Sr_{La}' по подрешетке лантана еще меньше. Поэтому суммарные величины электропроводности и коэффициента Зеебека рассматриваемых оксидов определяются наиболее подвижными электронными зарядами – локализованными на 3*d*-металле электронами (Co_{Co}', Cu_{Co}' или Me_{Co}') и дырками ($Co_{Co}^{\bullet}$, $Mn_{Co}^{\bullet}$ или $Me_{Co}^{\bullet}$) концентрации которых определены в разделе выше:

$$\sigma = \frac{m|e|}{V_a} v_e([Me_{Co}'] + L[Me_{Co}^{\bullet}]), \qquad (18)$$

$$Q = t_eQ_e + t_hQ_h = \frac{[Me_{Co}']Q_e + L[Me_{Co}^{\bullet}]Q_h}{[Me_{Co}'] + L[Me_{Co}^{\bullet}]}. \qquad (19)$$

Здесь $m = 6$ – число формульных единиц в элементарной кристаллической ячейке, V_a – объем ячейки, e – заряд электрона; v_e, v_h, $[Me_{Co}']$ и $[Me_{Co}^{\bullet}]$ – подвижности и концентрации отрицательных и положительных поляронов; Q_h и Q_e – парциальные значения коэффициентов Зеебека; t_h, t_e – числа переноса зарядов; $L = v_h/v_e$ – отношение их подвижностей. Структура рассматриваемых перовскитоподобных кобальтитов лантана при 298 K и $p_{O_2} = 0.21$ относится к ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $\bar{R}3c$) [23] параметры которой представлены в табл. 4.

Парциальные значения коэффициентов Зеебека в рамках рассматриваемой модели переноса поляронов малого радиуса определяются известными соотношениями [24]:

Таблица 4. Параметры кристаллической структуры (пространственная группа $\bar{R}3c$) перовскитоподобных кобальтитов лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ при 298 K

Me	x	y	a, Å	b, Å	V, Å^3	Ссылка
	0	0	5.444(1)	13.092(2)	335.85(5)	[13]
	0.3	0	5.4406(3)	13.1950(8)	338.25(4)	[23]
Cu	0	0.3	5.472(3)	13.135(1)	340.57(3)	[11]
Mn	0.3	0.25	5.4473(3)	13.2136(8)	339.57(3)	[23]

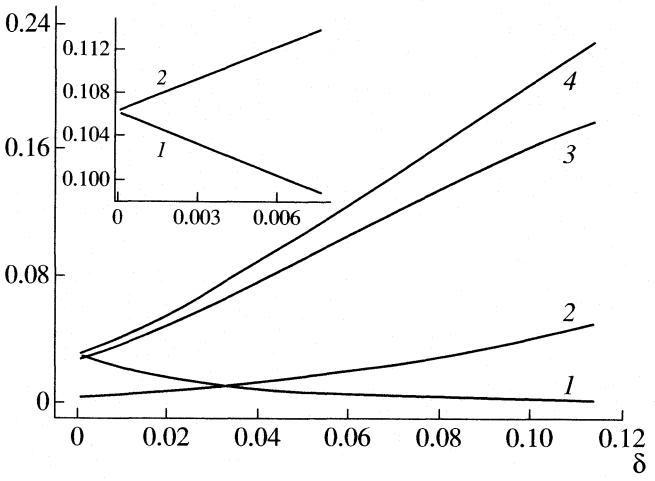


Рис. 2. Изотермические зависимости концентраций дефектов в $LaCoO_{3-\delta}$ (вставка) и в $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$, вычисленные на основе моделей 1 и 1А соответственно, при 1273 K; *1* – $[Co^{\bullet}_{Co}]$, *2* – $[Co'_{Co}]$, *3* – $[Cu'_{Co}]$), *4* – $[Me'_{Co}] = [Cu'_{Co}] + [Co'_{Co}]$.

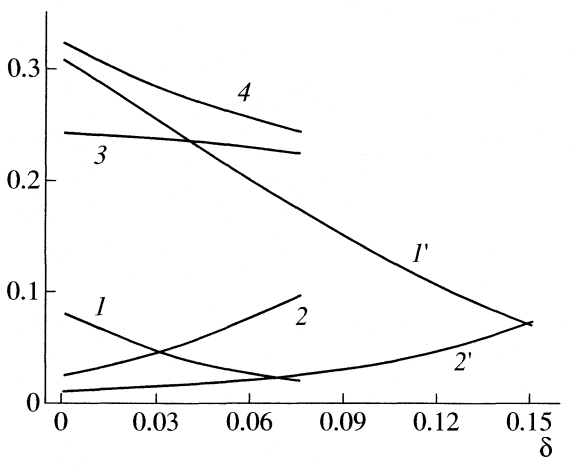


Рис. 3. Изотермические (1173 K) зависимости концентраций дефектов в $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, вычисленные на основе модели 1А (*1'*, *2'*), и в $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$, вычисленные на основе модели 1В (*1–4*); *1*, *1'* – $[Co^{\bullet}_{Co}]$, *2*, *2'* – $[Co'_{Co}]$, *3* – $[Mn^{\bullet}_{Co}]$, *4* – $[Me^{\bullet}_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}] + [Mn^{\bullet}_{Co}]$).

$$Q_h = \frac{k}{|e|}\left[\ln\left\{\frac{1}{\beta_h}\frac{1-[Me^{\bullet}_{Co}]}{[Me^{\bullet}_{Co}]}\right\} + \frac{S^*_h}{k}\right], \qquad (20)$$

$$Q_e = -\frac{k}{|e|}\left[\ln\left\{\beta_e\frac{1-[Me'_{Co}]}{[Me'_{Co}]}\right\} + \frac{S^*_e}{k}\right]. \qquad (21)$$

Первые слагаемые в выражениях (19) и (20) ответственны за конфигурационные энтропийные вклады в термо-ЭДС, вторые – так называемые вибрационные вклады. Здесь $\beta_h = 5/6$ и $\beta_e = 4/5$ – факторы спинового вырождения для ионов кобальта Co^{IV} и Co^{II} [25], по позициям которых осуществляется перенос зарядов. Концентрации положительных и отрицательных поляронов для $LaCoO_{3-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ определяются как $[Me^{\bullet}_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}]$, $[Me'_{Co}] = [Co'_{Co}]$; для $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ – $[Me^{\bullet}_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}]$, $[Me'_{Co}] = [Cu'_{Co}] + [Co'_{Co}]$; для $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ – $[Me^{\bullet}_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}] + [Mn^{\bullet}_{Co}]$, $[Me'_{Co}] = [Co'_{Co}]$.

Вклад в суммарное значение коэффициента Зеебека вибрационной составляющей $S^*_{h/e}/e$ по сравнению с конфигурационной для переноса поляронами малого радиуса невелик, и им часто пренебрегают. В соответствии с рассмотренными выше моделями образования дефектов нестехиометрии, концентрации локализованных зарядов (поляронов малого радиуса) определяются соотношениями (6), (7), (12), (17). В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены изотермические зависимости концентраций подвижных зарядов в рассматриваемых оксидах.

Подставив изотермические зависимости концентраций локализованных электронов $[Me'_{Co}]_T = f_1(K_i, \delta)_T$ и дырок $[Me^{\bullet}_{Co}]_T = f_2(K_j, \delta)_T$ в соотношения (20), (21), а затем в (18) и (19), получим для каждого из образцов систему двух уравнений

$$\sigma_T(\delta) = \frac{m|e|}{V_a}v_e([Me'_{Co}]_T + L[Me^{\bullet}_{Co}]_T) = F_1(v_e, L, K, \delta), \qquad (22)$$

$$Q_T(\delta) = \frac{[Me'_{Co}]_T Q_e + L[Me^{\bullet}_{Co}]_T Q_h}{[Me'_{Co}]_T + L[Me^{\bullet}_{Co}]_T} = F_2(L, K, \delta).$$

Левые части уравнений представляют собой изотермические экспериментальные зависимости $\sigma_T(\delta)$ и $Q_T(\delta)$, выраженные в виде полиномов, правые – теоретические зависимости, полученные на основании предложенных моделей переноса. Численное решение массива экспериментальных данных по системе уравнений (22) позволяет определить попарно подвижности носителей зарядов (v_e и L или v_h и L) в исследуемых оксидах.

На рис. 4 представлены изотермические (1273 K) зависимости подвижностей поляронов от δ для недопированного $LaCoO_{3-\delta}$ и допированного медью $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ кобальтитов лантана. В этих оксидах подвижность положительных поляронов $Co^{\bullet}_{Co}$ больше подвижности отрицательных Co'_{Co}, т.е. $L > 1$. По мере возрастания кислородной нестехиометрии подвижность локализованных ды-

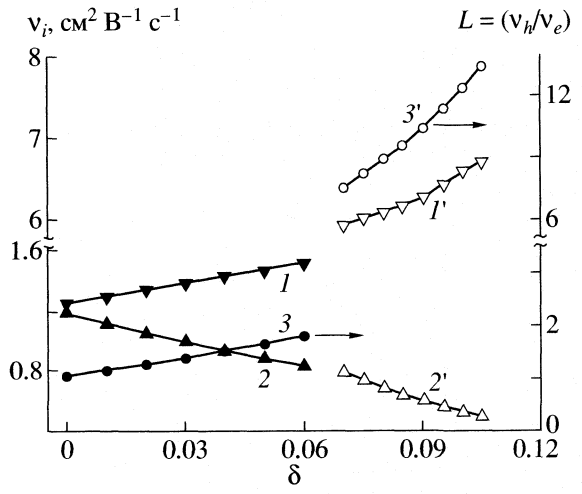


Рис. 4. Изотермические (1273 K) зависимости подвижностей положительных (*1*, *1'*), отрицательных (*2*, *2'*) поляронов и их отношений $L = \nu_h/\nu_e$ (*3*, *3'*) для $LaCoO_{3-\delta}$ (*1*–*3*) и $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ (*1'*–*3'*).

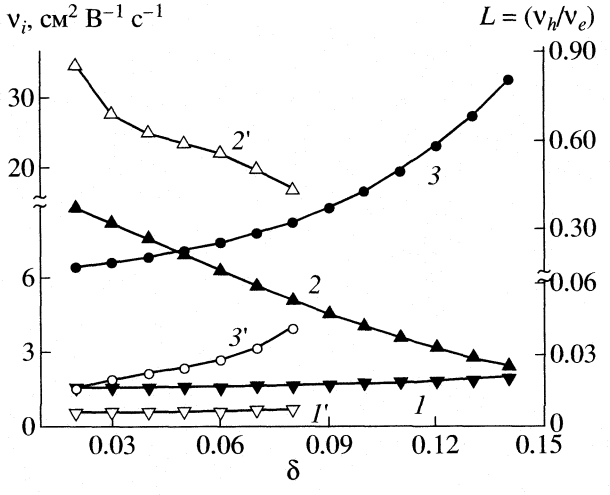


Рис. 5. Изотермические (1173 K) зависимости подвижностей положительных (*1*, *1'*), отрицательных (*2*, *2'*) поляронов и их отношений *L* (*3*, *3'*) для $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ (*1*–*3*) и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ (*1'*–*3'*).

рок $Co^{\bullet}_{Co}$ возрастает, а электронов Co'_{Co} – падает. Этот факт можно объяснить следующим образом. Ионизированная вакансия кислорода $V^{\bullet\bullet}_{O}$ является ловушкой на пути движения электронов. В результате за счет образования малоподвижных кластеров $(V^{\bullet\bullet}_{O} - Co'_{Co})^{\bullet}$, по мере увеличения $\delta = V^{\bullet\bullet}_{O}$, подвижность Co'_{Co} должна падать, хотя концентрация их за счет реакции (5) и (10) продолжает расти (см. рис. 2), в то время как появление кислородных вакансий за счет электростатического отталкивания стимулирует подвижность положительных поляронов $Co^{\bullet}_{Co}$, несмотря на то, что концентрация их по мере возрастания δ падает.

Частичная замена кобальта на медь (акцептора электронов) стимулирует образование кислородных вакансий, но принципиально не изменяет электронного разупорядочения. Характер зависимостей подвижностей носителей заряда не меняется.

В Sr-содержащем кобальтите $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ за счет высокой концентрации акцепторов электронов $[Sr'_{La}] = 0.3$ изначально при $\delta = 0$ концентрация локализованных дырок существенно больше, чем в $LaCoO_{3-\delta}$ (см. рис. 2 и 3). Этот факт существенно повышает суммарную электропроводность $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$. Однако соотношение подвижностей положительных и отрицательных поляронов изменяется – более подвижными становятся отрицательные заряды Co'_{Co} и $L < 1$. Причем, если сравнивать подвижности локализованных дырок $Co^{\bullet}_{Co}$ в $LaCoO_3$ (рис. 4) и в $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ (рис. 5) при $\delta = 0$, то они оказываются близкими: 1.25 и 1.64 см^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$ соответственно. Возрастание кислородной нестехиометрии снижает подвижность отрицательных поляронов Co'_{Co}, вероятно, вследствие образования кластеров $(V^{\bullet\bullet}_{O} - Co'_{Co})^{\bullet}$. Соответственно за счет электростатического отталкивания от вакансий подвижность дырок $Co^{\bullet}_{Co}$ несколько возрастает. Внедрение марганца за счет снижения концентраций зарядов $[Me^{\bullet}_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}] + [Mn^{\bullet}_{Co}]$ и $[Me'_{Co}] = [Co'_{Co}]$ уменьшает общую электропроводность $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$ по сравнению с $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$. Однако оба оксида имеют общий характер хода зависимостей $\nu_i = f(\delta)$. По-видимому, для изменения характера электропереноса на фоне большого содержания стронция концентрации донорного дефекта $[Mn^{\bullet}_{Co}] = 0.25$ недостаточно.

Таким образом, на основании p_{O_2}–*T*–δ диаграмм состояния перовскитоподобных фаз $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me = Cu, Mn) проведен термодинамический анализ дефектной структуры, вычислены константы равновесия и концентрации доминирующих электронных дефектов. На этой основе выполнен анализ природы электропереноса рассматриваемых оксидов. Показано, что за формирование электрических свойств ответственны полярoны малого радиуса, вычислены их концентрации и подвижности. Установлено, что введение в базовый оксид $LaCoO_{3-\delta}$ катионов акцепторного типа (Sr'_{Co} – в додекаэдри-

ческие или Cu'_{Co} – в октаэдрические позиции) практически одинаково стимулирует образования кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, но принципиально по-разному влияет на состояние равновесия дефектов и явление электропереноса. В оксидах $LaCoO_{3-\delta}$ и $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ подвижность положительных поляронов $Co^{\bullet}_{Co}$ больше подвижности отрицательных Co'_{Co}, т.е. $L > 1$. В Sr-содержащем кобальтите $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ за счет высокой концентрации акцепторов электронов $[Sr'_{La}] = 0.3$ изначально при $\delta = 0$ концентрация локализованных дырок на порядок больше, чем в недопированном $LaCoO_{3-\delta}$. Однако соотношение подвижностей положительных и отрицательных поляронов изменяется – более подвижными становятся отрицательные заряды Co'_{Co}, и $L < 1$. Внедрение донорного дефекта в количестве $[Mn^{\bullet}_{Co}] = 0.25$ недостаточно для изменения соотношений подвижностей поляронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32142 и 04-03-32118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kawada T., Mizusaki J.* // Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Application / Ed. by W. Vielstich et al. V. 4. Fuel Cell Technology and Applications. Chichester, England: Wiley and Sons, 2003. P. 987–1001.
2. *Dokiya M.* // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 383.
3. *Bouwmeester H.J.M.* // Catalysis Today. 2003. V. 82. P. 141.
4. *Kovalevsky A., Kharton V., Naumovich E. et al.* // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovscite for Advanced Energy Systems / Ed. by N. Orlovskaya and N. Browning. Boston; Dordrecht; L.: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 103–116.
5. *Isupova L.A., Sadykov V.A., Ivanov V.P. et al.* // React. Kinet. Catal. 1997. V. 62. № 1. P. 129.
6. *Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al.* // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 189.
7. *Tai L.W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al.* // Ibid. 1995. V. 76. P. 259.
8. *Raveau B.* // Mixed Ionic Electronic Conducting Perovscite for Advanced Energy Systems / Ed. N. Orlovskaya and N. Browning. Boston; L.: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 25–36.
9. *Lam D.J., Vial B.W., Ellis D.E.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 12. P. 5730.
10. *Racchan P.M., Goodenough J.P.* // Phys. Rev. 1996. V. 155. № 3. P. 932.
11. *Петров А.Н, Зуев А.Ю., Панков Д.В., Буянова Е.С.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 36.
12. *Zuev A.Yu., Petrov A.N., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S.* // J. Mater. Sci. In press.
13. *Зуев А.Ю., Петров А.Н., Вылков А.И., Цветков Д.С.* // Журн. физ. химии. В печати.
14. *Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Mitberg E.B. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 296.
15. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Вылков А.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 220.
16. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Вылков А.И., Цветков Д.С.* // Там же. В печати.
17. *Petrov A.N., Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S.* // J. Mater. Sci. In press.
18. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 367 с.
19. *Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S. et al.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
20. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F., Gavrilova L.Ya.* // Ibid. 1990. V. 87. P. 69.
21. *Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H.* // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 21.
22. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1616.
23. *Petrov A.N., Voronin V.I., Norby T., Kofstad P.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 143. № 1. P. 52.
24. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
25. *Doumerc J.-P.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 419.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1943–1948

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.228

КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИЕ ИОНИКИ СЕМЕЙСТВА BIMEVOX: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ

© 2006 г. Ю. В. Емельянова*, Р. Р. Шафигина*, Е. С. Буянова*, В. М. Жуковский*, В. М. Зайнуллина**, С. А. Петрова***

*Уральский государственный университет, Екатеринбург
**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
***Институт металлургии, Екатеринбург
E-mail:Yulia.Emelyanova@usu.ru

Выполнено экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей синтеза, областей устойчивого существования, структуры и миграционных характеристик сложных оксидов семейства BIMEVOX. Изучена электропроводность полученных образцов как функция температуры, состава, парциального давления кислорода. Показано, что доля кислородно-ионного транспорта падает с понижением температуры и парциального давления кислорода. На основе квантово-химических расчетов β-$Bi_4V_2O_{11}$ и γ-$Bi_4V_2O_{11}$ проанализированы относительная стабильность фаз и влияние допантов.

В качестве альтернативы известным кислородпроводящим твердым электролитам на основе стабилизированных оксидов циркония или церия в настоящее время широко исследуется семейство оксидов общей формулы $Bi_4V_{2-2x}Me_{2x}O_{11-\delta}$ ($Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5.5-\delta/2}$), получившее в научной литературе общее название BIMEVOX. Применение таких соединений на основе $Bi_4V_2O_{11}$ позволит использовать кислородные электролизеры, керамические мембраны для кислородных сепараторов, кислородных сенсоров или ячеек при температурах $\lesssim$500°C [1]. Твердые растворы указанного состава получаются путем замещения ванадия и/или висмута рядом катионов различной степени окисления: от Li^+ до Nb^{5+}, W^{6+} [2].

Для родоначальника семейства BIMEVOX – ванадата висмута $Bi_4V_2O_{11}$ – установлена высокая кислородно-ионная проводимость. Согласно [3], ванадат висмута содержит слои катионов $(Bi_2O_2)^{2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов $(VO_3\square_{0.5})^{2-}$, имеющими "естественные" вакансии анионной подрешетки (□), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Соединение $Bi_4V_2O_{11}$ существует в нескольких полиморфных модификациях – α, β, γ и γ'. Наибольшее разупорядочение кислородной подрешетки отмечено в высокотемпературной γ-модификации, где все атомы кислорода в ванадиевом октаэдре включены в диффузионные процессы, что ведет к наибольшей кислородно-ионной проводимости и наименьшей энергии активации. Полиморфная модификация γ-$Bi_4V_2O_{11}$ независимо от степени окисления допанта, предпочтительной координации ванадия с кислородом и допантом, может быть стабилизирована при комнатной температуре различными элементами [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы общего состава $Bi_4V_{2-2x}Me_{2x}O_{11-\delta}$, где Me^{n+} – n-зарядные катионы (n = 2–6) получали по стандартной керамической технологии в интервале температур 770–1070 K. Состав образцов и процессы фазообразования контролировали рентгенографически (дифрактометр ДРОН-УМ1, CuK_α-излучение). Съемку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда проводили в сканирующем режиме с шагом 0.02 по 2θ и выдержкой 20 с в точке. Для уточнения кристаллической структуры использовали программный пакет Rietica [5], параметров элементарной ячейки и пространственной группы твердых растворов – программный пакет LMGP [6]. Квантово-химическое моделирование полиморфных модификаций ванадата висмута (β- и γ-$Bi_4V_2O_{11}$) выполняли с помощью расширенного метода Хюккеля (РМХ) в зонном приближении [7]. Электропроводность образцов исследовали в интервале температур 1073–473 K и давлений кислорода 0.21–10^{-4} бар на частоте 1 кГц (измеритель иммитанса Е7-15, Pt-электроды). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали электрохимическим кислородным насосом из оксида ZrO_2, стабилизированного Y_2O_3. Для нахождения зависимости электропроводности от давления кислорода ячейку с образцом разогревали до температуры эксперимента (973, 873, 773 K), выдерживали длительное время (от нескольких часов до нескольких суток) для достижения равновесия, определяемого по неизменности электросопротивления и давления кислорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение последовательности фазообразования при синтезе твердых растворов BIMEVOX с различными замещающими компонентами позволило выявить ряд закономерностей. Как и для других висмутсодержащих систем [8], процессы получения BIMEVOX отличаются многоступенчатостью, протеканием ряда последовательно-параллельных процессов и осложнены различными физико-химическими превращениями. В системе оксид висмута – оксид ванадия уже на первой стадии синтеза образуются промежуточные продукты состава $Bi_{1.33}V_2O_6$ и $BiVO_4$. При введении оксидов двух- и трех-валентных металлов практически во всех случаях в качестве промежуточных фаз образуются ванадаты соответствующих металлов, например, ванадаты никеля NiV_2O_6, $Ni_2V_2O_7$, кобальта $Co_3V_2O_8$, меди $Cu_5V_2O_{10}$. Особыми являются случаи с использованием оксидов свинца и цинка. При введении оксида цинка промежуточным продуктом является фаза $ZnBi_{38}O_{58}$ со структурой силленита, ванадаты цинка не зафиксированы. Между оксидом свинца, висмута и ванадия образуются ванадат свинца $Pb_3V_2O_8$ и сложный ванадат свинца-висмута $PbBiVO_5$. Для других металлов, например кобальта, известно, что $CoBi_{38}O_{58}$ образуется только в вакууме, а соединения $Bi_{88}Co^{2+}Co_2^{3+}O_{136}$ и $Bi_{12}Pb_xO_{1+d}$ распадаются в твердой фазе. Между оксидом никеля и оксидом висмута существует только ограниченный твердый раствор.

Таким образом, при существенном избытке оксида висмута над оксидом металла, как это наблюдается при синтезе твердых растворов $Bi_4V_{2-2x}M_{2x}O_{11-3x}$, среди возможных соединений со структурой силленита вполне оправдано присутствие в качестве промежуточного продукта только фазы $ZnBi_{38}O_{58}$. При исследовании процесса фазообразования $Bi_4V_{2-2x}Mn_{2x}O_{11-x}$ обнаружены ванадаты висмута и марганца составов $BiVO_4$, $Bi_{1.33}V_2O_6$ и $MnVO_3$, Mn_2VO_4, MnV_2O_6, оксиды марганца Mn_2O_3 и MnO_2. Возможны окислительно-восстановительные процессы с участием ионов Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+} с одной стороны, и ионов V^{5+} и V^{4+} с другой, что объясняет одновременное присутствие, к примеру, Mn_2VO_4 и MnO_2. Ванадаты висмута с пониженной степенью окисления ванадия зафиксированы лишь в тех системах, где имеются элементы, способные повышать свою степень окисления (кобальт, никель, марганец), либо в системе без оксида двухвалентного металла. Для систем с $n = 4$–6 в качестве промежуточных фаз всегда присутствуют сложные оксиды висмута и соответствующих катионов. К примеру, это могут быть цирконат $Bi_{7.38}Zr_{0.62}O_{12.31}$, титанаты $Bi_{24}Ti_2O_{40}$, $Bi_{20}TiO_{32}$, молибдат $Bi_2Mo_2O_9$, или вольфраматы висмута Bi_2WO_6, $Bi_2W_2O_9$.

Отмечена взаимосвязь между симметрией структур промежуточных фаз и типом вводимого катиона. При введении низкозарядных катионов (Fe, Cu) с частично заполненным внешним *d*-электронным уровнем на промежуточных стадиях синтеза формируются низкосимметричные структуры (моноклинные $Cu_5V_2O_{10}$, $Fe_2V_4O_{13}$). При введении *n*-зарядных катионов (n = 4–6, Zr, Nb) с незаполненным или полностью заполненным *d*-электронным уровнем на промежуточных стадиях синтеза формируются высокосимметричные структуры (гексагональный $Bi_8Nb_{18}O_{57}$, тетрагональный $Bi_{7.38}Zr_{0.62}O_{12.31}$). В структуре этих фаз можно выделить полиэдры (в основном тетраэдры и октаэдры) Me–O, что сближает их со структурой $Bi_4V_2O_{11}$.

Несмотря на сложный характер взаимодействий, в большинстве изученных систем на конечном этапе синтеза образуется твердый раствор соответствующего состава. Все полученные результаты свидетельствуют, что ванадат висмута $Bi_4V_2O_{11}$ действительно обладает способностью к образованию твердых растворов с замещающими компонентами, отличающимися как по величине заряда от ионов ванадия и висмута, так и по величине ионных радиусов в соответствующей координации. Однако наиболее перспективная с точки зрения проводимости γ-модификация BIMEVOX во многих системах может быть получена только в смеси с другими модификациями или не получена совсем, несмотря на достаточно большие концентрации введенного допанта (например, ванадаты висмута, замещенные Zn, Pb, Ni, Co, РЗЭ).

Поэтому в настоящей работе исследование областей существования, структуры и проводимости твердых растворов было проведено для тех составов, где удалось стабилизировать γ-модификацию BIMEVOX при комнатной температуре (Me = Cu, Nb, Zr, Fe).

Границы областей гомогенности и концентрационные области существования полиморфных модификаций твердых растворов при комнатной температуре определены с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Для $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ (II) граница области гомогенности лежит при $x = 0.25$, для $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$ (III) – при $x = 0.70$, для $Bi_4V_{2-2x}Zr_xO_{11-3x}$ (IV) она находится при $x = 0.175$, для $Bi_4V_{2-2x}Nb_{2x}O_{11}$ (V) – при $x = 0.3$. При этом составы III ($x = 0.05$; 0.10), IV ($x = 0.025$–0.075), V ($x =$ = 0.025–0.15) обладают структурой, подобной α-модификации $Bi_4V_2O_{11}$. Образцы III ($x = 0.15$–0.70), IV ($x = 0.125$–0.175), V ($x = 0.175$–0.275) относятся к γ-модификации, а состав $Bi_4V_{2-2x}Zr_xO_{11-3x}$ при $x = 0.1$ является смесью α- и γ-модификаций. Стабилизации высокотемпературной модификации $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$ ($x = 0.05$–0.25) удалось достичь путем закалки от конечной температуры синтеза со скоростью ~300 K/мин. Для всех составов рас-

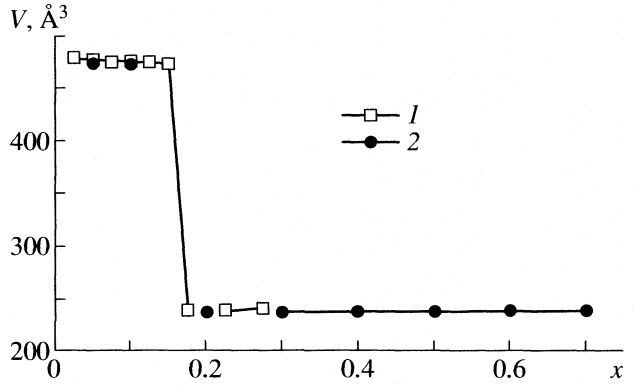


Рис. 1. Зависимость параметра V элементарных ячеек от состава твердых растворов $Bi_4V_{2-2x}Nb_{2x}O_{11}$ (*1*) и $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$ (*2*).

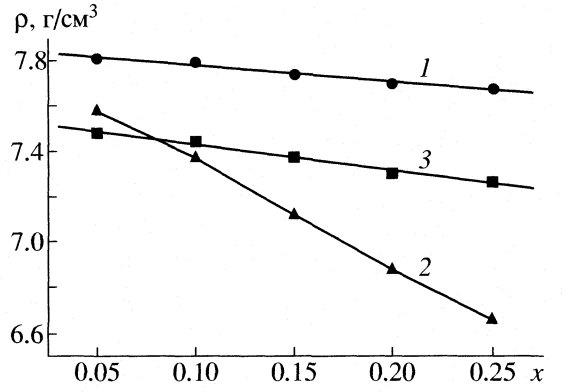


Рис. 2. Зависимости рентгеновской (*1*, *2*) и пикнометрической (*3*) плотности от состава твердых растворов $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$; *1* и *2* – соответственно модели 1 и 2.

считаны параметры элементарных ячеек в соответствующих кристаллографических установках. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости объема элементарной ячейки от состава для $Bi_4V_{2-2x}Nb_{2x}O_{11}$ и $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$.

Для семейства BIMEVOX известно, что замещающий компонент чаще всего занимает позиции ванадия в кристаллической решетке [9]. Однако некоторые катионы могут замещать висмут в его подрешетке. Для исследования вариантов дефектной структуры твердых растворов использовали прием сравнения пикнометрической и рентгеновской плотности. Рентгеновскую плотность для твердых растворов рассчитывали, исходя их двух предположений. Модель 1 предполагает замещение атомов ванадия атомами Cu, Nb, Zr или Fe с реализацией соответствующего условия электронейтральности, например, $3[Cu_V^{3'}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Модель 2 предполагает замещение атомов висмута с реализацией условия электронейтральности типа $[Cu'_{Bi}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$. Сравнение рентгеновской и пикнометрической плотности свидетельствует в пользу процесса замещения атомами Cu, Nb, Zr или Fe атомов ванадия в ванадий-кислородных полиэдрах. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость рентгеновской и пикнометрической плотности от состава твердых растворов $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-3x}$.

Уточнение кристаллической структуры, расчет координат атомов и расстояний металл–кислород твердых растворов, находящихся в различных модификациях, было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда для $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$ ($x = 0.05$; 0.4) и $Bi_4Cu_{0.3}V_{1.7}O_{10.7}$.

Структура α-модификации $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-x}$ ($x = 0.05$) описана в пространственной группе *C2/m* с параметрами элементарной ячейки: a = = 5.602(1) Å, b = 15.313(3) Å, c = 16.583(3) Å, β = = 89.96° (1), V = 1422.71(11) Å^3. На дифрактограмме обнаружены линии, не относящиеся к данной структуре. Подобные примесные линии были зафиксированы и авторами [10] при малых содержаниях железа в твердом растворе. Они связали их с утроением параметра a (сверхструктурные линии). Однако данные по монокристаллам не подтвердили наличия сверхструктурных отражений. Возможно, что линии связаны с наличием примесных фаз типа $BiVO_4$ или $Bi_6V_3O_{16}$, тем более, что ванадат $BiVO_4$ считается постоянно присутствующей примесью у незамещенного $Bi_4V_2O_{11}$ [11]. Следует отметить, что структура α-модификации незамещенного ванадата чаще описывается в орторомбической установке (*Пр. гр A2*) [12], хотя упоминается о моноклинных искажениях. Видимо, замещение ванадия железом стабилизирует низкосимметричную структуру.

Структура γ-модификации твердых растворов описана в тетрагональной установке (*Пр. гр. I4/mmm*). Как свидетельствует сравнение результатов с данными [10] по $Bi_4(Fe_{0.5}V_{1.5})O_{10.5}$, расстояние V/Fe–O уменьшается с увеличением содержания железа, что должно способствовать снижению подвижности кислорода в структуре твердого раствора. Результаты расчетов для γ-модификации твердых растворов приведены в табл. 1, 2.

Электропроводность полученных образцов исследована как функция температуры, состава, парциального давления кислорода. На температурных зависимостях проводимости, снятых в режиме нагревания–охлаждения наблюдаются гистерезисные явления для образцов, находящихся в α-модификации. Они отвечают полиморфным переходам $\gamma \longleftrightarrow \beta \longleftrightarrow \alpha$. Для образцов в γ-модификации наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость как при нагревании, так и при охлаждении (рис. 3). Концентрационные зависимости общей электропроводности имеют вид кривых с максимумом в области концентра-

Таблица 1. Структурные параметры соединения $Bi_4(Fe_{0.4}V_{1.6})O_{10}$

Атом	Позиция	*x/a*	*y/b*	*z/c*	Заселенность	B_{iso}
Bi	4e	0(0)	0(0)	0.332(1)	1.10	1.01
V/Fe	8i	0.094(1)	0(0)	0(0)	0.40/0.10	0.61
O1	4d	0(0)	0.5(0)	0.25(0)	0.96	1.18
O2	16n	0(0)	0.598 (2)	0.534(2)	0.90	0.64
O3	16n	0(0)	0.212 (2)	0.098(2)	1.03	1.02

Примечание. Пр. гр. *I4/mmm*, $a = 3.921(1)$ Å, $c = 15.519(3)$ Å, $V = 238.59(3)$ Å^3; $R_p = 13.00\%$, $R_{wp} = 17.05\%$, $R_{exp} = 8.0\%$, GOF = 0.93, $R_B = 7.7\%$.

Таблица 2. Структурные параметры соединения $Bi_4(Cu_{0.3}V_{1.7})O_{10.55}$

Атом	Позиция	*x/a*	*y/b*	*z/c*	Заселенность	B_{iso}
Bi	4e	0(0)	0(0)	0.331(1)	0.99	0.43
V/Cu	8i	0.099(1)	0(0)	0(0)	0.32/0.16	0.26
O1	4d	0(0)	0.5(0)	0.25(0)	0.87	1.48
O2	16n	0(0)	0.588(2)	0.534(2)	0.81	0.41
O3	16n	0(0)	0.215(2)	0.098(2)	1.04	0.41

Примечание. Пр. гр. *I4/mmm* $a = 3.922(1)$ Å, $c = 15.549(3)$ Å, $V = 239.24(3)$ Å^3; $R_p = 12.7\%$, $R_{wp} = 16.1\%$, $R_{exp} = 10.9\%$, GOF = 0.88, $R_B = 7.5\%$.

ций $x = 0.05$–0.1 при 973–1073 K, т.е. в температурной области существования γ-модификации.

Для твердого раствора состава $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{10.7}$ исследованы равновесные барические зависимости электропроводности образцов при постоянной температуре. При 973 K в изученной области давлений проводимость практически не зависит от p_{O_2}. С понижением температуры область независимости сдвигается в область более высоких p_{O_2}. Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода для $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{10.7}$ приведена на рис. 4.

Как известно, общая проводимость кислородпроводящих материалов может быть представлена суммой ее ионной и электронной составляющих: $\sigma = \sigma_O + \sigma_{эл} = \sigma_O + \sigma^0_{эл} p_{O_2}^{1/m}$. Парциальная ионная

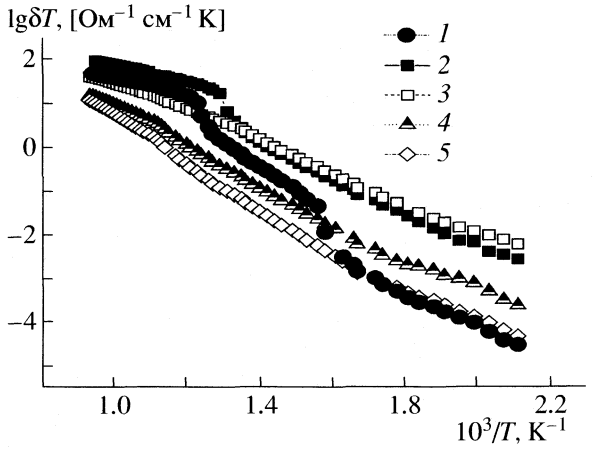


Рис. 3. Температурные зависимости общей электропроводности для твердых растворов $Bi_4V_{2-x}O_{11-x}$; $x = 0$ (*1*), 0.10 (*2*), 0.30 (*3*), 0.50 (*4*) и 0.70 (*5*).

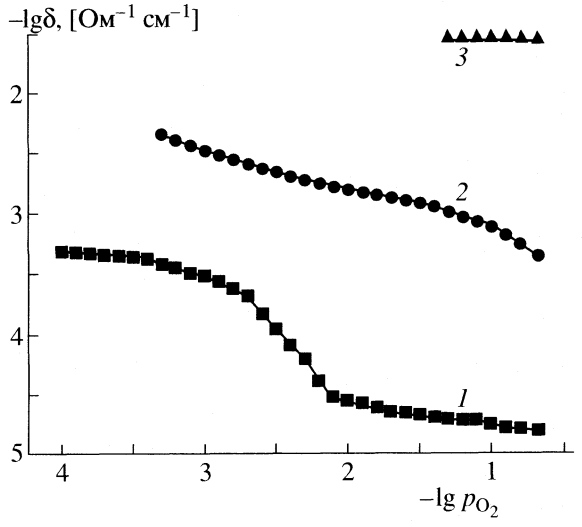


Рис. 4. Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{10.7}$ при 773 (*1*), 873 (*2*) и 973 K (*3*).

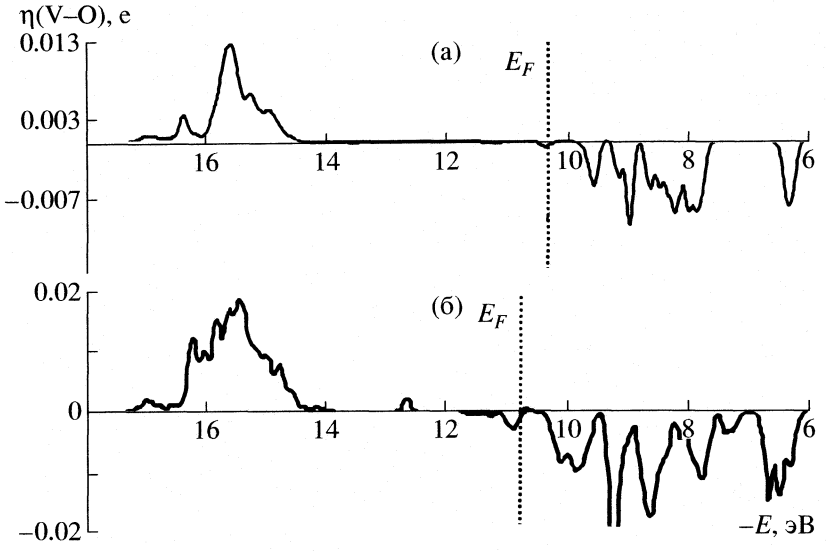


Рис. 5. Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (η) для связи V–O в β-$Bi_4V_2O_{11}$ (а) и γ-$Bi_4V_2O_{11}$ (б).

проводимость не зависит от давления кислорода, а для электронной проводимости значение $m < 0$. Как было показано в [13], для медьзамещенного ванадата висмута, значение m у BIMEVOX может принимать значения от –6 до –3. Рассчитанные нами значения m находятся в пределах от –1.9 до –5.8. С понижением температуры расширяется область электронной составляющей проводимости, и даже при 973 K область кислородной проводимости ограничена малым интервалом значений p_{O_2}. При повышении температуры увеличиваются колебательные движения всех атомов, чем ниже температура, тем меньше подвижность у вакансий кислорода. Область резкого уменьшения электропроводности при 773 K наблюдается в интервале значений $-\lg p_{O_2}$ от 2.0 до 3.0 и смещается при повышении температуры в область более низких давлений. Это объясняется тем, что в области более высоких концентраций кислорода в газовой фазе заполнение вакансий кислорода происходит с большей вероятностью. Результаты нашего исследования для состава $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{10.7}$ в целом согласуются с данными по $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5-x}$ [13]. У медьзамещенного состава существенная доля электронной проводимости наблюдается уже при $\lg p_{O_2} = -0.5$, что было доказано исследованием как электропроводности, так и чисел переноса.

Для анализа особенностей стабилизирующего действия допантов, механизмов фазовых переходов и кислородного транспорта в сложных оксидах семейства BIMEVOX успешным оказывается сочетание традиционных экспериментальных методов определения структуры, термодинамической устойчивости фаз, кислородной нестехиометрии и электропроводности с квантовохимическим моделированием. В настоящей работе проведены исследования особенностей химических взаимодействий в структуре β-, γ-полиморфных модификаций недопированного ванадата висмута с помощью расширенного метода Хюккеля. Результаты расчетов заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей для β- и γ-$Bi_4V_2O_{11}$, характеризующих ковалентную составляющую химической связи, показали, что прочность связи повышается в ряду

$$Bi–V \longrightarrow Bi–O \longrightarrow V–O,$$

достигая максимального значения для V–O. Средняя заселенность связи Bi–O в β- и γ-$Bi_4V_2O_{11}$ примерно одинакова и составляет 0.10. Среднее значение заселенности связи V–O для β-фазы в 1.3 раза выше, чем для γ-модификации. Данные расчетов полной энергии совпадают с результатами анализа химической связи. Полная энергия понижается по абсолютной величине в направлении от β-$Bi_4V_2O_{11}$ (–1822.5060 эВ) к γ-$Bi_4V_2O_{11}$ (–1817.6793 эВ), что соответствует экспериментальной тенденции понижения стабильности рассматриваемых фаз.

Результаты расчетов суммарных малликеновских заселенностей перекрывания связей ближайшего координационного окружения неэквивалентных атомов кислорода ванадий-кислородного блока в ванадатах висмута показали минимальные значения для атомов кислорода γ-фазы. Слабое связывание кислорода в γ-$Bi_4V_2O_{11}$ свидетельствует о предпочтительности кислородного транспорта в тетрагональной структуре ванадата висмута по сравнению с орторомбической β-модификацией.

Дифференциальные заселенности перекрывания связей V–O на рис. 5 позволяют объяснить существование области гомогенности ванадатов висмута и возможность их допирования. На кривых

малликеновских заселенностей перекрывания связей V–O уровень Ферми проходит через зону антисвязывающих $3d$V–$2p$O-состояний. При введении в позицию ванадия четырехзарядных катионов (Ti^{4+}, Zr^{4+}) уровень Ферми будет сдвигаться в область низких энергий и $3d$V–$2p$O-антисвязывание уменьшаться. При добавлении катионов переходных металлов (Cr, Mn, Co, Ni) и высокозарядных ионов (Cr, Mo) будет наблюдаться повышение уровня Ферми и, следовательно, понижение стабильности структуры γ-$Bi_4V_2O_{11}$. При изовалентном замещении (Nb^{5+}, Ta^{5+}) наблюдается незначительное повышение прочности структуры γ-фазы за счет появления более сильных взаимодействий Nb(Ta)–O. Таким образом, четырех- и пятизарядные катионы могут быть использованы в качестве стабилизаторов кристаллической структуры γ-$Bi_4V_2O_{11}$, что подтверждается экспериментальными данными.

Необходимо отметить, что в целом наблюдается хорошее соответствие между величиной и характером проводимости изученных твердых растворов, их структурными характеристиками и выводами, сделанными на основе расчетов электронной структуры ванадата висмута. Изученные твердые растворы в ряде случаев обладают стабилизированной при комнатной температуре структурой γ-модификации ванадата висмута, в которой наблюдается слабое связывание ионов кислорода, обеспечивающее возможность кислородно-ионного транспорта.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования и науки РФ и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) EK-005-XI, № A04-2.11-985, № 49135, для молодых кандидатов наук № Y2-E-05-17 и РФФИ № 06-03-32378-а. В.М. Зайнуллина благодарит Фонд содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skinner S.J., Kilner J.A.* // Materialstoday. 2003. V. 6. № 3. P. 30.
2. *Hull St.* // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233.
3. *Abraham F., Boivin Jc., Mairesse G., Nowogrocki G.* // Solid State Ionics. 1990. V. 40/41. P. 934.
4. *Mairesse G., Roussel P., Vannier R.N. et al.* // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 851.
5. *Hunter B.* // International Union of Crystallography. Comission on Powder Diffraction. 1998. News letter № 20.
6. *Laugier J., Bochu B.* // LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys., 2003.
7. *Whangbo M.-H., Hoffmann R.* // J.Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 19. P. 6093.
8. *Осипян В.Г., Савченко Л.М., Элбакян В.Л* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 23. № 3. С. 523.
9. *Lazure S., Vernochet Ch., Vannier R.N. et al.* // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 117.
10. *Joubert O., Ganne M., Vannier R.N., Mairesse G.* // Ibid. 1996. V. 83. № 3–4. P. 199.
11. *Lee C.K., Sinclair D.C., West A.R.* // Ibid. 1993. V. 62. P. 193.
12. *Vannier R.N., Pernot E., Anne M. et al.* // Ibid. 2003. V. 157. P. 147.
13. *Tikhonovich V.N., Naumovich E.N., Kharton V.V. et al.* // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3957.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1949–1954

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕРНАРНЫХ СУЛЬФИДОВ $MeLn_2S_4$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2006 г. Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова, О. В. Медведева, Г. И. Широкова, Е. Г. Фоминых

ГОУ ВПО Вятский государственный университет, Киров
E-mail: kla500@yandex.ru

Определены термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов $CaGd_2S_4$, $BaTm_2S_4$ из бинарных Ca(Ba)S, $Gd_2(Tm_2)S_3$ с использованием различных модификаций метода ЭДС. Проведено одновременное изучение активности, катионных и анионных чисел переноса в протяженных фазах на основе $MeLn_2S_4$. Установлено, что $CaGd_2S_4$ и $BaTm_2S_4$ – устойчивые соединения в электролитическом температурном интервале 653–723 K. Определены границы устойчивости фаз на основе CaY_2S_4, $BaTm_2S_4$, $CaPr_2S_4$, $CaSm_2S_4$. Предложен вакансионный механизм дефектообразования с преимущественно сульфидионным переносом при последовательном легировании тернарных сульфидов бинарными.

Тернарные сульфиды $MeLn_2S_4$, (Me – Ca, Ba; Ln – La, Y, Nd, Pr, Sm, Tm) являются протяженными дефектными фазами с предположительно вакансионным механизмом дефектообразования и интересны как потенциальные сульфидионные твердые электролиты [1–4].

Для более детального понимания процессов ионного переноса в этих твердых электролитах необходимо определение ряда термодинамических параметров, характеризующих особенности образования наиболее перспективных, с точки зрения ионного транспорта, твердых растворов на основе тернарных соединений $MeLn_2S_4$.

Исследуемые твердые электролиты синтезированы при помощи высокотемпературных реакций между $MeCO_3$, Ln_2O_3, CS_2 в атмосфере аргона (1320 K, τ =12 ч) [4–6]. Результаты микрорентгеноспектрального анализа на содержание S^{2-}, Me^{2+}, Ln^{3+} и рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРФ-2.0, железное фильтрованное излучение) показали образование орторомбических соединений $BaLn_2S_4$ (структура типа $CaFe_2O_4$), соединений $CaLn_2S_4$ (структура типа Yb_3S_4 и Th_3P_4) и фаз на их основе во всех исследованных системах.

Электролитические свойства соединений $MeLn_2S_4$ и фаз на их основе изучали в работах [1, 2, 5, 6] методами кондуктометрии, ЭДС, Тубандта, Хебба–Вагнера. Изучение термодинамики образования тернарных сульфидов $MeLn_2S_4$ из бинарных MeS и Ln_2S_3, выполненное в настоящей работе, позволило оценить термическую устойчивость базисных сульфидов в электролитическом интервале температур.

Сопоставление закономерности изменения изученных электролитических свойств, а также термодинамических характеристик фаз, образованных при легировании тернарных $MeLn_2S_4$ бинарными сульфидами, помогло определить границы устойчивости фаз, сделать вывод о природе основных носителей и предложить возможный механизм дефектообразования в исследуемых сульфидсодержащих системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамика образования тернарных сульфидов из бинарных проводилась методом ЭДС в концентрационных ячейках Шмальцрида [7]:

$$\underset{(c')}{C|Ba_3N_2|Tm_2S_3–BaTm_2S_4|BaTm_2S_4|}\underset{(c'')}{BaS–BaTm_2S_4|Ba_3N_2|C}, \quad (1)$$

$$\underset{(c')}{C|Ca|Gd_2S_3–CaGd_2S_4|CaGd_2S_4|}\underset{(c'')}{CaS–CaGd_2S_4|Ca|C}, \quad (2)$$

содержащих стехиометрические сульфиды и фазы со сверхстехиометрическим содержанием соответствующих бинарных сульфидов.

Изменение химических потенциалов Ba(Ca)S и $Tm_2(Gd_2)S_3$ в таких цепях происходит за счет миграции ионов серы и соответствует изменениям концентрации дефектов [8].

Сущность химических процессов, протекающих в цепях (1), (2), состоит в образовании тернарных сульфидов из бинарных по реакциям:

$$Ba(Ca)S + Tm_2(Gd_2)S_3 = Ba(Ca)Tm_2(Gd_2)S_3. \quad (3)$$

В отсутствие заметной электронной проводимости ($t_i < 10^{-4}$) в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема ЭДС ячеек (1), (2) можно записать уравнением:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{6F}\int_{\mu'_{Ln_2S_3}}^{\mu_{Ln_2S_3}} (3t_{S^{2-}} - t_{Ln^{3+}})d\mu_{Ln_2S_3}, \quad (4)$$

где μ_i° – химический потенциал чистого i-бинарного сульфида, μ'_I – химический потенциал бинарного сульфида в фазе с дефицитом i-го сульфида.

При условии ($t_{Ba}^{2+} \longrightarrow 0$ и $t_{Ln}^{3+} \longrightarrow 0$) энергия Гиббса токообразующей реакции (3) связана с ЭДС цепей (1), (2) уравнением

$$\Delta G^\circ_{Ba(Ca)Tm_2(Gd_2)S_3} = -6FE_{1,2}. \quad (5)$$

Изучение термодинамических характеристик реакции (3) проводили с использованием твердых растворов различных концентраций. При этом хорошо воспроизводимые величины ЭДС получали только для растворов с концентрациями бинарных сульфидов ≤2 мол. %. В случае использования твердых растворов больших концентраций значения ЭДС в параллельных опытах не воспроизводились, что, скорее всего, связано с образованием ассоциатов заряженных дефектов, снижающих возможность ионного переноса.

Изучение термодинамики растворения бинарных сульфидов в тернарных тиолантанатах проводили методом ЭДС с использованием нескольких концентрационных гальванических элементов, предложенных для систем с общим анионом и двумя сортами катионов [9]. Этот метод позволяет одновременно определить активность примеси и разделить ионную составляющую проводимости на катионную и анионную.

Эксперимент выполняли в гальванических элементах типа

$$C|Me|MeLn_2S_4–xLn_2S_3(MeS)|MeLn_2S_4|Me|C, \quad (6)$$

$$C|Fe|FeS|MeLn_2S_4|MeLn_2S_4–xLn_2S_3(MeS)|FeS|Fe|C \quad (7)$$

в атмосфере очищенного аргона в интервале 650–750 K (x – молярная доля легирующего бинарного сульфида). Поскольку электроды ячейки (6) достаточно химически активны, ЭДС измеряли методом мгновенного касания [10].

ЭДС элемента (6) с электродами, обратимыми относительно катионов металла (E_{Me}), как и диффузионный потенциал в этой ячейке, связана с числами переноса сульфид-ионов и ионов РЗМ. ЭДС элемента (7), электроды которого обратимы относительно сульфид-иона (E_S), связана с числами переноса ионов металла и лантаноида. Учитывая особенности дефектообразования в $MeLn_2S_4$ и фазах на его основе, можно ожидать, что в случае легирования тернарного соединения сульфидом РЗМ подвижными являются ионы серы и ЩЗМ. Если же легирующим компонентом является MeS, то носителями тока, возможно, выступают ионы серы и лантаноида [3, 6]. Сопоставления E_{Me} и E_S при достаточно большой статистике данных позволяет определить числа переноса ионов с точностью ±0.01.

Известно [8, 9, 11], что концентрационные изменения электролитов вблизи электродов (τ_{Me}) связаны с ЭДС соотношениями:

$$\tau_{Me} = (1 - dE_S/dE_{Me})^{-1}, \quad (8)$$

$$\tau_S = (1 - dE_{Me}/dE_S)^{-1}. \quad (9)$$

В свою очередь, величины концентрационных изменений для твердых растворов Ln_2S_3 в $MeLn_2S_4$ связаны с числами переноса ионов уравнениями:

$$t_{Me^{2+}} = -\tau_S, \quad (10)$$

$$t_{S^{2-}} = \tau_{Me}, \quad (11)$$

а для твердых растворов MeS в $MeLn_2S_4$

$$t_{Ln^{3+}} = -\tau_S, \quad (12)$$

$$t_{S^{2-}} = \tau_{Me} - \frac{t_{Ln^{3+}}q_S^2}{q_{Ln}(q_{Ln} + q_{Me})}, \quad (13)$$

где q – заряд соответствующего иона.

В работах [8, 9] показано, что ЭДС ячеек (6) и (7) связаны с химическим потенциалом растворения Ln_2S_3 уравнениями:

$$dE_\mu/d\mu_{Ln_2S_3} = \tau_{Me}/q_{Me}, \quad (14)$$

$$dE_X/d\mu_{Ln_2S_3} = \tau_X/q_X. \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (8), (9), (14), (15) с учетом их интегрирования позволяет определить химический потенциал легирующего Ln_2S_3 в твердом растворе:

$$\mu_{Ln_2S_3} = \mu^\circ_{Ln_2S_3} + q_S(E_S - E_{Me}) \quad (16)$$

и его активность

$$-\ln a = \frac{q_S F}{RT}(E_{Me} - E_S), \quad (17)$$

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций $MeS + Ln_2S_3 \longrightarrow MeLn_2S_4$

T, K	$-\Delta G° \pm 0.1$, кДж/моль	$\Delta H° \pm 0.5$, кДж/моль
$BaS + Tm_2S_3 = BaTm_2S_3$, $\Delta S° = 144 \pm 1$ Дж/(моль K)		
583	356	–272.0
593	362	–276.5
603	368	–280.9
613	375	–286.9
$CaS + Gd_2S_3 = CaGd_2S_3$, $\Delta S° = 46 \pm 1$ Дж/(моль K)		
653	6.7	23.3
673	8.0	23.0
693	9.3	22.7
713	10.0	22.8
723	10.7	22.7

где q_S – заряд сульфидиона с учетом $t_e \longrightarrow 0$ и превалирующей сульфидионной проводимости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение температурной зависимости ЭДС цепей (1), (2) в электролитическом температурном интервале для реакции образования $CaGd_2S_4$ из CaS и Gd_2S_3 и $BaTm_2S_4$ из BaS и Tm_2S_3 позволило определить величины изменения энергии Гиббса, изменения энтальпии и энтропии, рассчитанные с учетом температурного коэффициента ЭДС.

Температурный коэффициент ЭДС ячеек (1), (2) больше нуля, что соответствует возрастанию энтропии в процессе образования исследованных $MeLn_2S_4$. В табл. 1 приведены термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов из бинарных.

Как видно из табл. 1, процесс образования $CaGd_2S_4$ из CaS и Gd_2S_3 эндотермичен, а образование тиотуллата бария происходит с выделением тепла. Тепловые эффекты этих реакций являются слабой функцией температуры. Энергия образования Гиббса тернарных сульфидов из бинарных также слабо зависит от температуры и имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры, что характеризует $BaTm_2S_4$ и $CaGd_2S_4$ как устойчивые соединения в электролитических температурных интервалах, соответствующих каждому из исследованных тройных соединений.

Для ряда систем изучены изотермические зависимости $E_S = f(E_{Me})$ при использовании электролитов различного состава и рассчитаны числа переноса катионов Me^{2+} и Ln^{3+} и анионов S^{2-} (табл. 2). Числа переноса катионов невелики (0.00–0.05), в

Таблица 2. Результаты изучения электролитических свойств и нестехиометрии фаз на основе хальколантанатов ЩЗМ

Система	Фазы на основе $MeLn_2S_4$	Область твердых растворов, мол. % MeS (Ln_2S_3)	$\sigma_{общ}$, См/см	$t_{Me^{2+}} \pm 0.01$	$t_{S^{2-}} \pm 0.01$
$CaS–Sm_2S_3$	$CaS(\longrightarrow CaSm_2S_4)$	10	10^{-6}–10^{-4}	0.01–0.02	1.00
	$Sm_2S_3(\longrightarrow CaSm_2S_4)$	(20)		0.01 (0.05*)	1.00 (0.95*)
$CaS–Pr_2S_3$	$CaS(\longrightarrow CaPr_2S_4)$	8	10^{-7}–10^{-5}	0.01–0.02	1.00
	$Pr_2S_3(\longrightarrow CaPr_2S_4)$	(10)		0.00–0.01	1.00
$BaS–Sm_2S_3$	$BaS(\longrightarrow BaSm_2S_4)$	10	10^{-6}–10^{-4}	–	–
	$Sm_2S_3(\longrightarrow BaSm_2S_4)$	(10)		–	–
$CaS–Nd_2S_3$	$Nd_2S_3(\longrightarrow CaNd_2S_4)$	– (20)	10^{-7}–10^{-6}	0.00–0.08	0.92–1.00
$BaS–Nd_2S_3$	$Nd_2S_3(\longrightarrow BaNd_2S_4)$	– (30)	10^{-6}–10^{-5}	–	–
$CaS–Y_2S_3$	$CaS(\longrightarrow CaY_2S_4)$	10	10^{-4}–10^{-3}	0.05–0.05*	0.95*–1.00
	$Y_2S_3(\longrightarrow CaY_2S_4)$	(20)		0.03–001	0.92–1.00
$BaS–Tm_2S_3$	$BaS(\longrightarrow BaTm_2S_4)$	16	10^{-3}–10^{-2}	0.02–0.03	1.00
	$Tm_2S_3(\longrightarrow BaTm_2S_4$	(30)		0.01–0.03	0.97
$CaS–Gd_2S_3$	$CaS(\longrightarrow CaGd_2S_4)$	2	10^{-8}–10^{-6}	–	–
	$Gd_2S_3(\longrightarrow CaGd_2S_4)$	(20)		0.00–0.06	0.94–1.00

Примечание. Звездочкой отмечены данные, полученные по методу Тубандта.

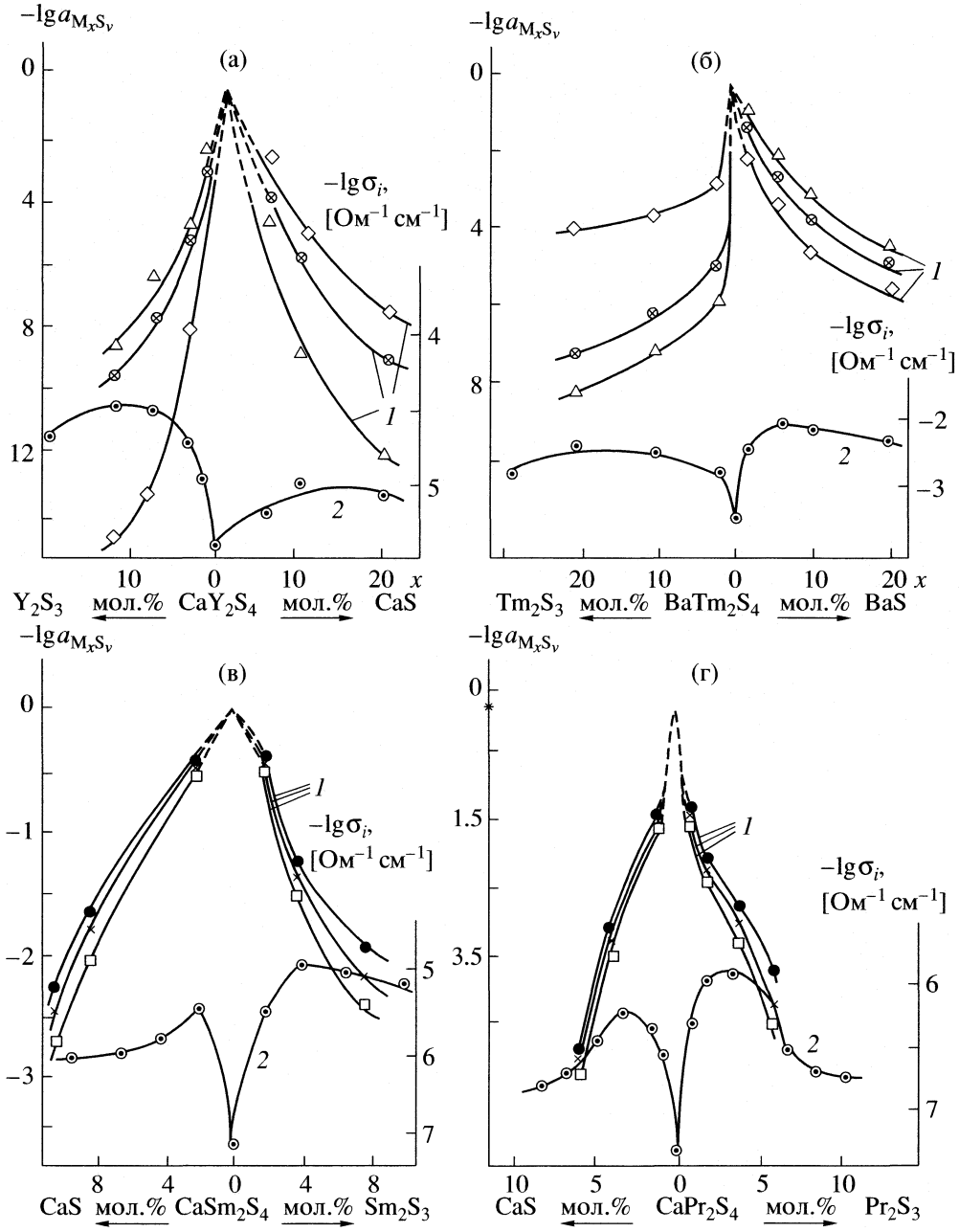


Рис. 1. Зависимости lg$a$ (*1*) и lgσ (*2*) от состава твердых электролитов: а – CaY_2S_4 – *x* мол. % CaS (Y_2S_3), б – $BaTm_2S_4$ – *x* мол. % BaS (Tm_2S_3), в – $CaSm_2S_4$ – *x* мол. % CaS (Sm_2S_3), г – $CaPr_2S_4$ – *x* мол. % BaS (Pr_2S_3).

то время как числа переноса сульфид-ионов близки к единице (0.95–1.00) во всех исследованных этим методом системах. Причем данные метода Тубандта [1, 5] достаточно хорошо согласуются с данными настоящей работы.

Высокие значения чисел переноса сульфид-ионов, скорее всего, связаны с тем, что размеры канала миграции сульфид-ионов (R_S = 0.911) в кубической решетке типа Th_3P_4, рассчитанные нами по известным для кубических структур уравнениям [4], удовлетворяют условию сульфидионного переноса. В то же время размеры каналов, рассчитанные для миграции Me^{z+} (R_{Me} = 0.498), меньше интервала $0.54 < R_k < 0.62$, пространственно и энергетически выгодного для переноса ионов Me^{z+}. Поэтому, несмотря на принципиальную возможность биполярного переноса, основным типом носителей являются сульфид-ионы.

По уравнению (17) была рассчитана активность бинарных сульфидов в тернарных $MeLn_2S_4$ для всех исследованных систем различного состава.

На рис. 1 приведены изотермы зависимости lg$a_{Ln_2S_3(MeS)}$ и lgσ от состава твердых электроли-

тов в системах $CaS–Y_2S_3$, $BaS–Tm_2S_3$, $CaS–Pr_2S_3$ и $CaS–Sm_2S_3$. В качестве нормированного состояния выбрано содержание бинарных сульфидов в стехиометрических тернарных сульфидах. Как видно из рис. 1, активности бинарных сульфидов уменьшаются с увеличением их содержания в тернарных $MeLn_2S_4$. Возможно, это явление связано с образованием нейтральных и заряженных ассоциатов дефектов с противоположными зарядами типа $|V''_{Me}V^{\bullet\bullet}_S|$ или $|V''_{Ln}V^{\bullet\bullet}_S|$ при увеличении их концентрации, что не противоречит феноменологической теории, рассматривающей поведение твердых электролитов подобно разбавленным растворам электролитов по теории Дебая–Хюккеля [12].

Сопоставление зависимости активности бинарных сульфидов и электропроводности от количества легирующей добавки позволило с достаточной уверенностью оценить границы устойчивости фаз на основе исследованных тернарных соединений (табл. 2). Изучение температурной зависимости активности бинарных сульфидов сделало возможным определить парциальные мольные энтальпии их растворения в тернарных $MeLn_2S_4$ по зависимости $\Delta\overline{H}_i = f(\partial \lg a_i/\partial(1/T))$. Поскольку твердые растворы сесквисульфидов лантаноидов на основе $MeLn_2S_4$, в отличие от сульфидов ЩЗМ, присущи всем твердым электролитам, исследованным в настоящей работе, мы рассматривали характер изменения $\Delta\overline{H}_{Ln_2S_3}$ от количества растворенного сульфида (рис. 2). Парциальная мольная энтальпия растворения ($\Delta\overline{H}_i$) складывается из энтальпии диссоциации ($\Delta\overline{H}_д$), ионизации ($\Delta\overline{H}_и$), образования дефектов ($\Delta\overline{H}_{о.д.}$), аннигиляции ($\Delta\overline{H}_а$) и образования ассоциатов ($\Delta\overline{H}_{о.а.}$). Энтальпия образования дефектов является положительной величиной, а вклад всех остальных составляющих слабо зависит от нестехиометрии. По данным работ Третьякова [13, 14] тенденция изменения парциальной мольной энтальпии растворения позволяет судить о природе дефектообразования: увеличение $\Delta\overline{H}_i$ (уменьшение $-\Delta\overline{H}_i$) по мере роста концентрации легирующей добавки (увеличения нестехиометрии) связано с увеличением вклада образования вакансий.

Наблюдаемое для всех исследуемых систем увеличение $\Delta\overline{H}_{Ln_2S_3}$ с ростом величины x Ln_2S_3 в пределах области гомогенности является дополнительным подтверждением в пользу вакансионного механизма дефектообразования в твердых

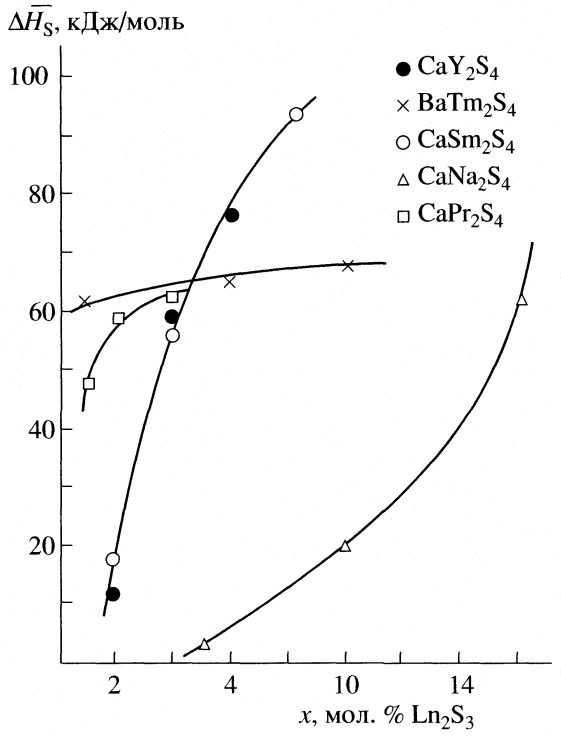


Рис. 2. Зависимости парциальной мольной энтальпии растворения Ln_2S_3 в $MeLn_2S_4$ от содержания легирующей добавки.

электролитах на основе $MeLn_2S_4$, которое можно представить уравнением:

$$Ln_2S_3(\longrightarrow MeLn_2S_4) \Leftrightarrow 2Ln^*_{Ln} + 3S^*_S + V''_{Me} + V^{\bullet\bullet}_S .$$

Таким образом, выполненное с использованием электрохимических методов исследование термодинамики образования тернарных тиолантанатов ЩЗМ и фаз на их основе позволило: считать $CaGd_2S_4$ и $BaTm_2S_4$ устойчивыми соединениями в электролитическом интервале температур 653–723 K; определить границы устойчивости фаз на основе CaY_2S_4, $BaTm_2S_4$, $CaPr_2S_4$, $CaSm_2S_4$; предложить вакансионный механизм дефектообразования в процессе легирования этих тернарных соединений бинарными сульфидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калинина Л.А., Широкова Г.И., Лялина М.Ю.* // Электродика твердотельных систем. 1991. С. 18.

2. *Мурин И.В., Лялина М.Ю., Калинина Л.А.* // Вестн. СПбГУ. 1994. Сер. 4. Вып. 1. № 4. С. 99.

3. *Kalinina L.A., Shyrokova G.I., Murin I.V. et. al.* // Fourth International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. Warzawa. Poland. 1994. P. 77.
4. *Калинина Л.А., Широкова Г.И.* Перспективы поиска сульфидпроводящих твердых электролитов. ОНИИТЭХим. Черкассы. Деп. 173-XII-88.
5. *Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Широкова Г.И.* // Вестн. СПбГУ. 1997. Сер. 4. Вып. 1. № 4. С. 64.
6. *Фоминых Е.Г., Калинина Л.А., Широкова Г.И.* // Там же. 1997. Сер. 4. Вып. 1. № 4. С. 71.
7. *Schmalzried H.* // Z. Phys. Chem. Framrf. 1962. B. 1. S. 198.
8. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
9. *Чеботин В.Н., Обросов В.Л.* // Тр. ин-та электрохимии УРАН СССР. Свердловск. 1972. Вып. 18. С. 151.
10. *Герасимов Я.И., Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 3. С. 663.
11. *Калинина Л.А., Лялина М.Ю., Широкова Г.И.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 6. С. 634.
12. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
13. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
14. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1955–1959

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭТИЛ-, ФОРМИЛ- И БЕНЗОИЛФЕРРОЦЕНА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

© 2006 г. О. В. Дорофеева, Р. М. Варущенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E- mail: varusch@thermo.chem.msu.ru

Стандартная энтальпия образования газообразных этилферроцена, формилферроцена и бензоилферроцена рассчитана методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(3*df*,2*p*)//B3LYP/6-31G(*d*,*p*) с использованием метода изодесмических реакций. Абсолютная энтропия, теплоемкость и изменение энтальпии вычислены для этилферроцена и формилферроцена методом статистической термодинамики в области температур 100–1000 K. Необходимые для расчета молекулярные постоянные (структурные параметры, частоты колебаний и потенциал внутреннего вращения) оценены на уровне B3LYP/6-31G(*d*,*p*). С помощью эмпирических оценок, проверены надежность и взаимная согласованность литературных экспериментальных данных по энтальпиям образования и энтропии некоторых производных ферроцена. Выявлены ненадежные данные и дана более достоверная оценка их погрешностей.

В литературе имеются данные для ряда термодинамических свойств ферроцена, $Fe(C_5H_5)_2$, и его производных: низкотемпературные теплоемкости, абсолютные энтропии, давления паров, энтальпии сублимации, энтальпии сгорания и образования. Наиболее полно изучен ферроцен. Определения энтальпии образования проводились на основе энтальпий сгорания макроколичеств вещества 0.2–0.8 г в классическом калориметре со статической бомбой (ККСБ) [1], а также полумикроколичеств вещества (10 мг) в классическом микрокалориметре со статической бомбой (КМКСБ) и микрокалориметре с вращающейся бомбой (МКВБ) [2]. Существенное различие между величинами энтальпий сгорания и, соответственно, энтальпий образования обусловлено образованием разных оксидов железа в продуктах сгорания ферроцена – Fe_3O_4(кр) или Fe_2O_3(кр) – в зависимости от условий проведения опытов (табл. 1).

Термодинамические свойства производных ферроцена изучены для малого числа соединений. В частности, энтальпии сгорания и образования определены лишь для 9 соединений [3]. Все величины $\Delta_c H^\circ_{298}$ получены в калориметре ККСБ с макроколичествами веществ и относятся к конечному состоянию продуктов сгорания CO_2(г), H_2O(ж), Fe_3O_4(кр).

В настоящей работе проведены квантово-механические расчеты термодинамических свойств этилферроцена (ЭФ), $Fe(C_5H_5)(C_5H_4–C_2H_5)$, и формилферроцена (ФФ), $Fe(C_5H_5)(C_5H_4–COH)$, и выполнено их сравнение с имеющимися экспериментальными данными. На основе этих расчетов и эмпирических оценок проверена взаимная согласованность экспериментальных данных для различных производных ферроцена [3]. Квантово-механическим методом вычислена энтальпия образования бензоилферроцена (БФ), $Fe(C_5H_5)(C_5H_4–CO–C_6H_5)$, экспериментальные данные для которого отсутствуют и калориметрическое измерение теплоемкости которого проводится в настоящее время.

Энтальпия образования

Прежде, чем приступать к расчету энтальпии образования БФ, были оценены теоретическими методами значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для семи производных ферроцена, исследовавшихся экспериментально. Поскольку квантово-механические расчеты для таких больших молекул являются очень трудоем-

Таблица 1. Стандартные энтальпии сублимации и сгорания и стандартная энтальпия образования ферроцена (кДж/моль) в состоянии идеального газа при 298.15 K

Метод	*n*, г	$\Delta_s H^\circ$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$ (г)	Продукты сгорания
ККСБ [1]	0.2–0.8	73.7	5925 ± 5	231 ± 5	CO_2(г), H_2O(ж), Fe_3O_4(кр)
КМКСБ и МКВБ [2]	0.01	73.7	5947 ± 5	253 ± 5	CO_2(г), H_2O(ж), Fe_2O_3(кр)

Таблица 2. Энтальпии образования производных ферроцена, найденные калориметрически и рассчитанные разностным методом (кДж/моль)

Реакция	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (эксп.) [3]	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (расч.)	Δ
$Fe(C_5H_5)(C_5H_4–C_2H_5) + C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + C_6H_5–C_2H_5$	191.7 ± 8.1	178.4	13.3
$Fe(C_5H_4–C_2H_5)_2 + 2C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + 2C_6H_5–C_2H_5$	172.6 ± 3.5	125.8	46.8
$Fe(C_5H_5)(C_5H_4–n\text{-}C_4H_9) + C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + C_6H_5–n\text{-}C_4H_9$	128.6 ± 6.7	136.5	–7.9
$Fe(C_5H_5)(C_5H_4–COH) + C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + C_6H_5–COH$	90.8 ± 7.5	111.7	–20.9
$Fe(C_5H_5)(C_5H_4–CO–CH_3) + C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + C_6H_5–CO–CH_3$	95.6 ± 1.9	61.7	33.9
$Fe(C_5H_4–CO–CH_3)_2 + 2C_6H_6 = Fe(C_5H_5)_2 + 2C_6H_5–CO–CH_3$	–105.6 ± 2.1	–107.6	2.0
$Fe(C_5H_5)(C_5H_4–CH_2–N(CH_3)_2)) + H_2 = Fe(C_5H_5)_2 + N(CH_3)_3$	211.7 ± 4.6	207.4	4.3

Обозначения. $\Delta = \Delta_f H^\circ_{298}$ (эксп.) – $\Delta_f H^\circ_{298}$ (расч.).

кими, предварительная оценка была выполнена с помощью эмпирического разностного метода [4], который полностью согласуется с принципами групповой аддитивности. Разностный метод используется, как правило, для относительно больших молекул, групповые вклады которых не определены, но для которых можно подобрать структурно близкие соединения с известными энтальпиями образования . Например, можно полагать, что разность между энтальпиями образования $Fe(C_5H_5)(C_5H_4–C_2H_5)$ и $Fe(C_5H_5)_2$ будет такой же, как между энтальпиями образования $C_6H_5–C_2H_5$ и C_6H_6. Результаты оценки энтальпий образования семи производных ферроцена разностным методом приведены в табл. 2. Энтальпии образования соединений, участвующих в рассматриваемых реакциях, взяты из справочника [5]. Для энтальпии образования ферроцена во всех расчетах использовалась величина

$$\Delta_f H^\circ_{298}\,[Fe(C_5H_5)_2, \text{г}] = 231 \pm 5 \text{ кДж/моль},$$

полученная в [1] на основе энтальпии сгорания кристаллического ферроцена с образованием в продуктах сгорания оксида Fe_3O_4(кр).

Расхождения между рассчитанными и опытными значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ (табл. 2) для четырех соединений находятся практически в пределах погрешностей эксперимента, а для трех соединений они существенно их превышают, что может указывать на ошибки в экспериментальных данных этих соединений. С другой стороны, соответствующие расхождения порядка 10–20 кДж/моль, можно ожидать и от разностного метода. Поэтому для оценки достоверности результатов расчетов, приведенных в табл. 2, энтальпии образования двух соединений – ЭФ и ФФ были вычислены методом изодесмических реакций.

Изменение энтальпии изодесмической реакции может быть записано в виде двух уравнений:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_j E_{tot}(\text{продукт}_j) - \sum_i E_{tot}(\text{реагент}_j), \quad (1)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_j \Delta_f H^\circ_{298}(\text{продукт}_j) - \sum_i \Delta_f H^\circ_{298}(\text{реагент}_j), \quad (2)$$

где полная энергия $E_{tot} = E_e + \text{ZPE} + [H^\circ_{298} - H^\circ_0]$, E_e – электронная энергия молекулы, ZPE – поправка к электронной энергии, учитывающая колебания молекулы при 0 K, $[H^\circ_{298} - H^\circ_0]$ – термическая поправка. Комбинированием уравнений (1) и (2) получается соотношение для расчета энтальпии образования изучаемой молекулы:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{молекула}) = \sum_j \Delta_f H^\circ_{298}(\text{продукт}_j) - \sum_i \Delta_f H^\circ_{298}(\text{реагент}_i) - \sum_j E_{tot}(\text{продукт}_j) + \sum_i E_{tot}(\text{реагент}_i). \quad (3)$$

Расчет энергий молекул, участвующих в этих реакциях, проводился методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(3*df*,2*p*)//B3LYP/6-31G(*d*,*p*) по программе Gaussian 03 [6]. Точность метода изодесмических реакций определяется 1) выбором хорошо сбалансированных реакций, в которых реагенты и продукты сохраняют не только связи, но и их ближайшее окружение атомов, что характеризуется обычно небольшими значениями энтальпий реакций $\Delta_r H^\circ_{298}$ и 2) наличием надежных экспериментальных значений энтальпий образования для всех компонент реакции.

В табл. 3 приведены результаты расчета энтальпий образования ЭФ и ФФ, исследованных ранее калориметрическим методом [3]. Для каждой молекулы получены близкие значения энтальпий образования в двух первых реакциях, характеризующихся небольшими величинами $\Delta_r H^\circ_{298}$, что

Таблица 3. Расчет энтальпий образования (кДж/моль) производных ферроцена ЭФ и ФФ методом изодесмических реакций на уровне теории функционала плотности B3LYP/6-311+G(3*df*,2*p*)//B3LYP/6-31G(*d*,*p*)

Реакция	Расчет		$\Delta_f H^\circ_{298}$ (эксп) [3]
	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{298}$	
ЭФ			
ЭФ + C_6H_6 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–C_2H_5	1.1	177.3	191.7 ± 8.1
ЭФ + $2C_6H_6$ = $Fe(C_5H_5)_2$ + $2C_6H_5$–CH_3	–11.0	177.8	
ЭФ + H_2 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_2H_6	–48.7	195.9	
ЭФ = $Fe(C_5H_5)_2$ + CH_2 = CH_2	82.9	200.6	
ФФ			
ФФ + C_6H_6 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–COH	4.6	107.1	90.8 ± 7.5
ФФ + C_6H_6 + C_2H_6 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–CH_3 + CH_3–COH	13.9	102.7	
ФФ = $Fe(C_5H_5)_2$ + CO	20.2	100.2	
ФФ + CH_3–CH_3 = $Fe(C_5H_5)_2$ + CH_2 = CH_2 + H–CO–H	139.8	118.9	

Таблица 4. Расчет энтальпии образования (кДж/моль) бензоилферроцена методом изодесмических реакций на уровне теории функционала плотности B3LYP/6-311+G(3*df*,2*p*)//B3LYP/6-31G(*d*,*p*)

Реакция	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{298}$
БФ + C_6H_5–COH = $Fe(C_5H_5)(C_5H_4$–COH) + C_6H_5–CO–C_6H_5	0.2	196.4
БФ + C_6H_6 = $Fe(C_5H_5)(C_5H_4$–COH) + C_6H_5–C_6H_5	1.5	202.9
БФ + CH_3–C_2H_5 = $Fe(C_5H_5)(C_5H_4$–$C_2H_5)$ + C_6H_5–CO–CH_3	–2.2	198.2
БФ + C_6H_5–C_2H_5 = $Fe(C_5H_5)(C_5H_4$–$C_2H_5)$ + C_6H_5–CO–C_6H_5	3.6	199.3
БФ + C_6H_6 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–CO–C_6H_5	4.7	198.6
БФ + CH_4 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–CO–CH_3	13.9	204.8
БФ + CH_3–COH = $Fe(C_5H_5)(C_5H_4$–COH) + C_6H_5–CO–CH_3	–17.1	201.5
БФ + H_2 = $Fe(C_5H_5)_2$ + C_6H_5–COH	–28.8	223.1

указывает на их хорошую сбалансированность. Рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ$ для ЭФ и ФФ отклоняются от экспериментальных на 14.4 (13.9) и –11.9 (–16.3) кДж/моль соответственно. Учитывая суммарную погрешность экспериментальных (табл. 3) и рассчитанных (4–6 кДж/моль) величин, эти расхождения можно принять допустимыми. Тем не менее, в настоящей работе для ЭФ и ФФ приняты теоретические значения (среднее значение для первых двух реакций, приведенных в табл. 3):

$$\Delta_f H^\circ_{298}[Fe(C_5H_5)(C_5H_4–C_2H_5), г] =$$
$$= 178 \pm 15 \text{ кДж/моль и}$$
$$\Delta_f H^\circ_{298}[Fe(C_5H_5)(C_5H_4–COH), г] =$$
$$= 105 \pm 15 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные значения использованы для расчета энтальпии образования БФ.

Расчеты методом изодесмических реакций, точность которых для производных ферроцена оценивается в 10–15 кДж/моль, показали хорошее согласие с эмпирической оценкой по разностному методу. Это дает основание полагать, что экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для трех соединений табл. 2, значительно отличающиеся от рассчитанных по разностному методу, являются менее надежными, и их погрешность может составлять 20–45 кДж/моль.

Результаты квантово-механического расчета энтальпии образования БФ даны в табл. 4. Все изодесмические реакции, кроме последней, дают близкие значения энтальпии образования БФ, что свидетельствует о согласованности выбранных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ для соединений, участвующих в реакциях, и является косвенным подтверждением надежности рекомендованных выше значений

Таблица 5. Сравнение экспериментальных и теоретических абсолютных энтропий (Дж/(К моль)) этилферроцена и формилферроцена

Соединение	Опыт [3]	Расчет		Рекомендовано
		КМ	РМ	
ЭФ	525.3 ± 2.9	453.1	452.4	453 ± 5
ФФ	398.1 ± 2.8	434.9	433.6	435 ± 5

Обозначения: КМ – квантово-механический расчет, РМ – разностный метод.

$\Delta_r H^\circ_{298}$ ЭФ и ФФ. Среднее значение для первых семи хорошо сбалансированных реакций

$$\Delta_f H^\circ_{298}[Fe(C_5H_5)(C_5H_4{-}CO{-}C_6H_5), г] = 200 \pm 15 \text{ кДж/моль}$$

принято в настоящей работе для энтальпии образования БФ.

Энтропия, теплоемкость и изменение энтальпии

Термодинамические функции (энтропия, теплоемкость и изменение энтальпии) в газовой фазе рассчитывали по известным формулам статистической термодинамики, используя молекулярные постоянные (структурные параметры, частоты колебаний и потенциалы внутреннего вращения), вычисленные в приближении B3LYP/6-31G(*d*,*p*). Для проверки возможностей расчетной методики в применении к производным ферроцена проведен расчет абсолютной энтропии ферроцена S°_{298} = = 362.6 Дж/(К моль). Полученное значение согласуется в пределах погрешностей с соответствующими величинами 363.1–365.7 Дж/(К моль), найденными на основании калориметрических исследований с точностью менее 2.5 Дж/(К моль) [2, 7, 8]. Несколько худшее согласие с результатами последних работ получено расчетом абсолютной энтропии ферроцена 358.9–366.1 Дж/(К моль) в работах [7–10] при использовании экспериментальных молекулярных постоянных, что можно объяснить недостаточно надежной оценкой некоторых частот колебаний, не наблюдавшихся в спектрах. Результат, полученный для ферроцена, позволяет ожидать точность квантово-механической оценки величин S°_{298} для производных ферроцена, не превышающей 5–10 Дж/(К моль).

В табл. 5 приведены значения абсолютной энтропии ЭФ и ФФ, полученные на основе экспериментальных данных по теплоемкостям, и вычисленные квантово-механическим и эмпирическим разностным методами. Оценка энтропий последним методом проводилась по тем же уравнениям, что и для энтальпий образования (см. табл. 2), путем сравнения внутренних энтропий $S^\circ_{int,\,298} = S^\circ_{298} + R\ln(\sigma/n)$, где σ – число симметрии, n – число оптических изомеров. Расчетные данные хорошо согласуются между собой, но сильно отличаются от значений S°_{298} для ЭФ и ФФ, полученных из калориметрических исследований [3]. Большая раз-

Таблица 6. Термодинамические функции этилферроцена и формилферроцена в состоянии идеального газа

T, K	$C^\circ_p(T)$	S°(T)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$C^\circ_p(T)$	S°(T)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$
	Дж/(К моль)		кДж/моль	Дж/(К моль)		кДж/моль
	ЭФ			ФФ		
100	8.07	313.61	5.55	71.79	306.51	5.16
200	137.55	384.85	16.17	126.85	372.13	14.94
250	173.82	419.39	23.94	159.89	403.95	22.10
298.15	210.00	453.10	33.18	192.24	434.89	30.58
300	211.38	454.41	33.57	193.46	436.08	30.94
350	247.74	489.75	45.06	225.42	468.33	41.42
400	281.38	525.06	58.30	254.59	500.37	53.44
450	311.72	559.99	73.14	280.60	531.89	66.83
500	338.73	594.25	89.41	303.53	562.67	81.44
600	384.04	660.18	125.64	341.48	621.51	113.77
700	420.23	722.19	165.92	371.30	676.47	149.47
800	449.82	780.30	209.47	395.31	727.68	187.84
900	474.48	834.75	255.72	415.07	775.41	228.39
1000	495.32	885.85	304.24	431.59	820.03	270.75

ность между этими значениями – 127 Дж/(К моль) не соответствует изменению, ожидаемому при замене группы $–CH_2–CH_3$ в ЭФ на –CO–H в ФФ, что можно объяснить ошибками экспериментальных определений. Методом групповых вкладов Бенсона [11]:

$$[C–(C)_2(H)_2] + [C–(C)(H)_3] – [CO–(C)(H)]$$

для этой разности получена существенно меньшая величина:

$$39.41 + 127.24 – 146.02 = 20.63 \text{ Дж/(К моль)},$$

что подтверждает результаты квантово-механических расчетов (табл. 5). На основании вышеизложенного для абсолютных энтропий ЭФ и ФФ рекомендованы значения, полученные из теоретического расчета.

Основные термодинамические функции ЭФ и ФФ, вычисленные в зависимости от температуры, приведены в табл. 6. По данным квантово-механических расчетов в молекулах ферроцена, ЭФ и ФФ имеется одна низкая частота колебаний, соответствующая переходу между шахматной и заслоненной конфигурациями циклопентадиенильных колец. Вклад этой частоты при расчете термодинамических функций заменялся вкладом свободного вращения, т.к. практически не существует барьера между этими конфигурациями. Ниже приведены остальные молекулярные постоянные, использовавшиеся при расчетах:

ЭФ: ν_i ($см^{-1}$): 66, 87, 165, 187, 197, 251, 313, 314, 371, 412, 467, 494, 496, 575, 575, 576, 584, 655, 763, 790, 797, 810, 812, 818, 822, 830, 832, 846, 866, 871, 871, 884, 944, 988, 988, 1004, 1023, 1025, 1031, 1037, 1039, 1045, 1093, 1198, 1208, 1241, 1248, 1303, 1340, 1346, 1357, 1363, 1371, 1388, 1406, 1407, 1439, 1448, 1452, 1466, 2919, 2922, 2953, 2991, 2997, 3101, 3104, 3106, 3108, 3114, 3120, 3121, 3126, 3132; $I_A I_B I_C = 1058000 \times 10^{-117}$ $г^3$ $см^6$, $I_{пр} = 0.1930 \times 10^{-39}$ г $см^2$.

ФФ: ν_i ($см^{-1}$): 68, 150, 172, 185, 216, 303, 354, 371, 443, 462, 487, 514, 573, 574, 575, 589, 720, 796, 806, 813, 815, 818, 827, 830, 835, 859, 873, 877, 880, 907, 971, 988, 990, 1010, 1022, 1033, 1038, 1040, 1094, 1186, 1226, 1242, 1318, 1343, 1348, 1362, 1380, 1397, 1407, 1408, 1442, 1715, 2773, 3109, 3110, 3112, 3116, 3124, 3125, 3127, 3135, 3139; $I_A I_B I_C = 880470 \times 10^{-117}$ $г^3$ $см^6$, $I_{пр} = 0.2363 \times 10^{-39}$ г $см^2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-17435).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabbah R., Perez J.A.G.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 17.
2. *Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С.* Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород, 1996.
3. *Карякин Н.В., Козлова М.С., Шейман М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1375.
4. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2419.
5. *Pedley J.B.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Center: College Station, TX, 1994. V. I.
6. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
7. *Edwards J.W., Kington G.L.* // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. P. 1334.
8. *Andrews J.T.S., Westrum E.F., Jr.* // J. Organomet. Chem. 1969. V. 17. P. 349.
9. *Turnbull A.G.* // Aust. J. Chem. 1967. V. 20. P. 2757.
10. *Haaland A., Nilsson J.-E.* Chem. Comm. 1968. P. 88.
11. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics. N.Y.: Wiley, 1976.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1960–1966

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.11

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРОВ

© 2006 г. А. И. Дружинина*, О. В. Кроль*, А. А. Ефимова*, Р. М. Варущенко*, Л. Л. Гервиц**

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*
***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*
E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru

Сравнительным эбулиометрическим методом определены температуры кипения перфтор-2,4,6,9,11,13-гексаокси-*н*-тетрадекана, перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17-октаокси-*н*-октадекана и перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17,19,21-декаокси-*н*-докозана в области давлений насыщенного пара 6.2–101.6 кПа. Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17-октаокси-*н*-октадекана в интервале температур 5.3–371.2 K. С использованием кварцевых пикнометров определены плотности веществ в интервале температур 296–338 K. По полученным данным рассчитаны нормальные температуры кипения, энтальпии испарения, критические параметры исследованных перфторполиэфиров и термодинамические функции (энтропия, изменение энтальпии и функции Гиббса).

Перфторполиэфиры (ПФПЭ) представляют интерес для биологии и медицины как новый класс соединений – переносчиков кислорода. В настоящей работе впервые определены температурные зависимости давления насыщенного пара и плотности ПФПЭ: перфтор-2,4,6,9,11,13-гексаокси-*н*-тетрадекана ($[CF_3O(CF_2O)_2CF_2]_2$) (I), перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17-октаокси-*н*-октадекана ($[CF_3O(CF_2O)_3CF_2]_2$) (II) и перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17,19,21-декаокси-*н*-докозана ($[CF_3O(CF_2O)_4CF_2]_2$) (III), а также теплоемкость и основные термодинамические функции эфира (II). Давление пара является основной характеристикой при выборе перфторполиэфира в качестве переносчика кислорода и при прогнозировании скорости выведения его из организма. Давление пара перспективных ПФПЭ при температуре организма должны находиться в пределах $0.16 \le (p, \text{кПа}) \le 2.66$. При более высоких давлениях возникает эмфизема легких, а при более низких – перфторполиэфир долго не выводится из организма [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества очищали методом препаративной ГЖХ (жидкая фаза – 20% сквалан). По данным ГЖХ и ЯМР анализов содержание основного вещества во всех образцах составляло 99.9 мас. %.

Данные *p*–*T* (табл. 1) получены сравнительным эбулиометрическим методом. Установка состоит из дифференциального эбулиометра для измерения температур кипения ($T_{кип}$) и конденсации ($T_{конд}$) и манометрической системы автоматического регулирования и измерения давления с помощью ртутно-контактного манометра. Для измерения только $T_{кип}$ расход вещества составляет 4 мл, а при определении $T_{кип}$ и $T_{конд}$ – 6 мл. Температурные измерения в эбулиометре проводились платиновыми термометрами сопротивления ($R \sim$ ~ 100 Ом) при давлениях насыщенного пара, соответствующих положениям контактов манометра, который предварительно градуировался по воде (бидистиллят) и *н*-декану ("х.ч.") [2]. Температура во всех экспериментах соответствует МТШ-90. Погрешности измерения $T_{кип}$ и $T_{конд}$, выраженные 95% доверительным интервалом, равны ±(0.006–0.01) K, погрешности определения давления паров составляют ±(13–26) Па. Согласно полученным разностям $T_{кип} - T_{конд} = 0.016$–$0.021$ K вещества I и II имели четвертую степень чистоты по эбулиометрической шкале Свентославского [3], что соответствует содержанию в образцах веществ некоторого количества примесей. Вещество III имелось в недостаточном количестве для измерения $T_{конд}$. Термическую стабильность исследованных веществ оценивали по согласованию в пределах погрешностей значений $T_{кип}$, измеренных при одинаковом давлении насыщенного пара в начале и конце эбулиометрических определений.

Данные о давлении насыщенного пара и температурах кипения аппроксимировали МНК уравнением зависимости (*p*, Па):

$$-RT\ln p = f(T), \qquad (1)$$

полученной интегрированием уравнения Клаузиуса–Клапейрона в приближениях квадратичной и линейной функций $\Delta_{vap}H_m/\Delta Z_T$ и $\Delta C_{p,m} = C^\circ_{p,m}(\text{г}) - C_{p,m}(\text{ж})$ аналогично [2]. Температурные зависимости давления насыщенного пара, энтальпий испарения и разности теплоемкостей между газом и

жидкостью, полученные при математической обработке p,T-параметров, имеют вид (p, кПа)

$$\ln p = A + B/T + C\ln T + DT, \quad (2)$$

$$\Delta_{vap}H_m = R(-B + CT + DT^2)\Delta Z_T \pm \pm [t_{0.05}S(\Delta H_T) + \Delta(\Delta Z_T)], \quad (3)$$

$$\Delta C^{\circ}_{p,m} = R(C + 2DT) \pm t_{0.05}S(\Delta C_p), \quad (4)$$

где A, B, C, D – коэффициенты (табл. 2), ΔZ_T – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, учитывающая отклонение паров от идеальности и вклад жидкости в изменение объема фаз при испарении, $t_{0.05}S(\Delta H_T)$ и $t_{0.05}S(\Delta C_p)$ – погрешности расчета $\Delta_{vap}H_m$ и $\Delta C^{\circ}_{p,m}$, обусловленные ошибками p,T-параметров, $\Delta(\Delta Z_T)$ – погрешность расчета ΔZ_T, оцененная в ~1%, $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента, R – универсальная газовая постоянная.

Плотности перфторполиэфиров впервые определены в интервале температур 296–338 K. Данные ρ (г/см^3) получены с использованием кварцевых пикнометров объемом 1–2.5 см^3 с точностью $\pm 2 \times 10^{-3}$ г/см^3 (табл. 3). Плотности в зависимости от температуры аппроксимировали МНК по уравнению:

$$\rho = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения, среднеквадратичные отклонения вычисленных значений плотности от экспериментальных (S_ρ) приведены в табл. 4.

Кислородную емкость ПФПЭ – количество кислорода в 1 м^3 жидкости ($\varphi(O_2)$) при 298.15 K определяли на приборе Lex-O_2-KON фирмы Lexington методом кондуктометрического титрования с погрешностью $\pm 3 \times 10^{-2}$ м^3 в 1 м^3. Получены следующие значения кислородной емкости, $\varphi(O_2) \times 10^2$: 49.2, 48.1 и 47.0 м^3 в 1 м^3 для эфиров I, II и III соответственно.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые измерена молярная теплоемкость эфира II. Теплоемкость эфиров I и III не определялась из-за недостаточных количеств образцов веществ, оставшихся после определения давления пара и плотности. Теплоемкость измерялась в автоматическом режиме с использованием компьютерно-измерительной системы "Аксамит" (АК-6.25) [4, 5]. Объем контейнера из нержавеющей стали – 1 см^3, масса вещества – 1.63916 г. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R \approx 100$ Ом) с точностью $\leq 1 \times 10^{-2}$ K; адиабата калориметра поддерживалась цифровым регулированием с точностью $(1–3) \times 10^{-3}$ K. Работу калориметра проверяли по стандартному образцу меди марки "ос.ч. 11-4" чистотой 99.995 мол. %. Отклонения полученных экспериментальных значений теплоемкости меди, от литературных данных [6–8] на-

Таблица 1. Экспериментальные значения давлений насыщенного пара и температур кипения и конденсации эфиров I–III

p, кПа	T, K		
	I	II	III
6.202	329.415	362.567	
8.391	335.501	369.001	397.056
10.764	340.685	374.524	402.827 (402.844)
13.404	345.424	379.580	408.144
16.807	350.529 (350.520) (350.508)*	385.016 (385.022) (384.998)*	413.844
20.844	355.582	390.399	419.468
25.038	360.041	395.147	424.440 (424.440)
30.880	365.316		430.326
37.218	370.202	405.963	435.766
45.772	375.819	411.950 (411.956) (411.940)*	442.019
56.065	381.548	418.044	448.390
67.437	386.974	423.814	454.459
81.505	392.744	429.963	460.868
93.084	396.932	434.415	465.478
95.218	397.665	435.180	466.278
97.344	398.372 (398.366)	435.928	467.062
99.488	399.072	436.686	467.843
101.616		437.418	468.598

Примечание. В скобках приведены значения $T_{нк}$, измеренные повторно после снятия всей p–T-кривой; звездочкой отмечены температуры конденсации.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (2)–(4) эфиров I–III

Коэффициенты	I	II	III
A	201.69636	304.54455	443.76800
$-B$	12317.93	17253.07	23669.52
$-C$	29.59846	45.99370	68.19002
D	0.027662	0.043899	0.065548
ΔZ ($T_{нк}$)	0.89172	0.87209	0.85218
ΔZ (298.15 K)	0.99811	0.99975	0.99997
S_p, кПа	$\pm 9 \times 10^{-3}$	$\pm 9 \times 10^{-3}$	$\pm 19 \times 10^{-3}$

Таблица 3. Экспериментальные значения плотности (ρ) эфиров I–III

T, K	ρ, г/см^3	T, K	ρ, г/см^3	T, K	ρ, г/см^3
I		II		III	
298.19	1.7061	298.32	1.7384	295.97	1.7896
303.31	1.6895	303.33	1.7315	303.34	1.7698
313.29	1.6585	313.56	1.7031	313.29	1.7299
323.44	1.6370	323.64	1.6785	323.81	1.7058
333.64	1.6112	333.22	1.6524	333.36	1.6779
338.36	1.5964	339.00	1.6390	338.30	1.6637

Таблица 4. Коэффициенты уравнений температурной зависимости плотности эфиров I–III

Коэффициенты	I	II	III
α	3.3917	2.018503	3.719250
β	-8.3010×10^{-3}	0.457530×10^{-3}	-9.60579×10^{-3}
γ	8.8685×10^{-6}	-4.65965×10^{-6}	10.4403×10^{-6}
S_p, г/см^3	±0.0028	±0.0022	±0.0037

Таблица 5. Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины мольной доли расплава $1/F_i$ эфира II

T_i, K	q_i, Дж	$1/F_i$	$T_{i(\text{выч})}$, K
169.214	6.487	13.02	
170.107	6.516	6.493	170.097
170.581	6.488	4.331	170.598
170.844	6.489	3.250	170.849
171.000	6.518	2.598	170.999
171.103	6.488	2.165	171.100
171.177	6.488	1.856	171.171
171.229	6.488	1.625	171.225
171.270	6.488	1.444	171.267
171.300	6.487	1.300	171.300
171.324	6.516	1.182	171.328
171.354	6.486	1.083	171.351
172.222	6.484	1	171.370
		0	171.602

Примечание. Величина q_i – количество энергии, введенной в калориметр для расплавления доли вещества, F_i. Согласно рекомендации [12], для расчета величин N_2, T_{tp}, A_{cr} и B_{cr}, использованы значения $1/F_i$ в области T_i = 170.107–171.324 K.

ходятся в пределах 1.5–2.0%, 0.5–1.0%, 0.1–0.3% для области температур ≤20 K, 20–80 и выше 80 K соответственно.

Теплоемкость эфира II измерена при давлении его насыщенного пара в интервале температур 5.3–371.2 K в 280 точках с использованием в качестве хладагентов жидкого гелия и жидкого азота. Полученная зависимость приведена на рис. 1. Разность теплоемкостей $C_{p,m} - C_{s,m} = [T(dV/dT)(dp_s/dT)]$, оцененная из полученных данных по давлению пара и плотности, при 298.15 K составила <0.0001% и поэтому не учитывалась во всей области измерения теплоемкости. Поправку на испарение жидкости не вводили из-за малого свободного объема над жидкостью в контейнере (≤0.01 см^3). Кристаллическую фазу получали, охлаждая вещество от комнатной температуры до температуры жидкого азота со средней скоростью 1.8 K/мин. Для образования стабильного кристалла образец выдерживали более 2 месяцев при температуре на 15–20 K ниже температуры плавления. При этом наблюдалось выделение тепла со средней скоростью 0.00015 K/мин, что можно объяснить длительностью процесса кристаллизации. Для завершения кристаллизации образец вещества был частично расплавлен (на 10–20%) в течение 8 часов, затем медленно охлаждался для формирования стабильного кристалла и закаливался при температуре 77.4 K в течение ~15 ч, однако, тепловыделение после этого полностью не было исключено.

Мольная доля примесей (N_2), температура тройной точки (T_{tr}) и криоскопические константы, A_{cr}, и B_{cr}, эфира II, найдены методом [9] из опытных данных по дробному плавлению образца. Депрессия точки плавления составила 0.23 K. В табл. 5 приведены равновесные температуры плавления (T_i) в зависимости от обратной величины доли расплава ($1/F_i$) образца. Чистота исследованного вещества составила 97.1 мол. %. Расхождения между данными адиабатической калориметрии и ГЖХ-анализа можно объяснить наложением двух пиков на хроматограмме – основного вещества и примеси. По данным ЯМР F^{19} примесями в II являются перфторированные органические соединения. Термодинамические характеристики плавления эфира II приведены ниже.

T_{tr}, K	171.60 ± 0.6
$\Delta_{\text{fus}}H_m$, кДж/моль	30.82 ± 0.30
$\Delta_{\text{fus}}S_m$, Дж/(K моль)	179.6 ± 1.7
N_2	0.029 ± 0.003
A_{cr}, K^{-1}	0.1259 ± 0.0012
B_{cr}, K^{-1}	0.003939 ± 0.00004

Погрешность значения температуры тройной точки чистого вещества (T_{tr}) принята равной утроенному значению депрессии точки плавле-

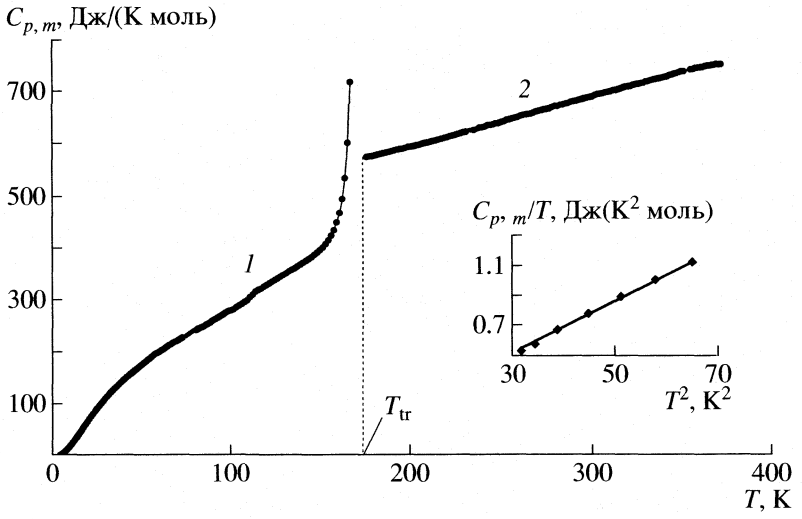


Рис. 1. Теплоемкость эфира II в зависимости от температуры; *1*– кристаллическая фаза, *2* – жидкость, T_{tr} – тройная точка. На вставке приведена зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур.

ния вследствие большого содержания в образце II неиндентифицированных примесей.

Энтальпия плавления ($\Delta_{fus}H_m$) получена калориметрическим методом непрерывного ввода тепла от начальной температуры ($T_н$), которая ниже T_{tr} на 15–20 K, до конечной температуры $T_к > T_{tr}$. Значение $\Delta_{fus}H_m$ рассчитано по формуле:

$$\Delta_{fus}H_m = \Delta H - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3), \qquad (6)$$

где ΔH – изменение энтальпии при нагревании вещества от $T_н$ до $T_к$; ΔH_1 – изменение энтальпии при нагревании вещества от $T_н$ до T_{tp}; ΔH_2 – энтальпия нагрева жидкости от T_{tp} до $T_к$; ΔH_3 – энтальпия нагрева калориметра с пустым контейнером от $T_н$ до $T_к$ (табл. 6). Среднее значение $\Delta_{fus}H_m = 30824 \pm 299$ кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение термодинамических функций – энтропии и энтальпии полиэфира II в области температур 0–370 K получены численным интегрированием экспериментальных значений теплоемкости для жидкой и кристаллической фаз вещества и суммированием энтальпий и энтропий плавления. Для этого данные по теплоемкости аппроксимировали степенными полиномами вида:

$$C_{p,m} = \sum A_i((T - A_k)/B_k)^i, \qquad (7)$$

где $(T - A_k)/B_k$ – нормирующий член, A_i – коэффициенты полинома, i – степень полинома. Расчетные значения $C_{p,m}$ согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей последних: СКО составляют 0.5, 0.3 и 0.1% для областей температур соответственно 8–80, 80–170 и 170–370 K. Экстраполяцию $C_{p,m}$ к 0 K проводили от 5.64 K по закону кубов Дебая:

$$C_{p,m}/T = AT^2. \qquad (8)$$

Коэффициент $A = (1.73 \pm 0.79) \times 10^{-2}$ Дж/(К^4 моль^1) рассчитан по значениям $C_{p,m}$ в интервале температур 5.64–8.07 K. Величина СКО, равная 1.04%, находится в пределах экспериментальных погрешностей. Надежную аппроксимацию теплоемкости уравнением (8) для эфира II, содержащего примерно 3 мол. % примесей, можно объяснить близкой структурой кристаллической решетки основного вещества и примесей. Сглаженные значения теплоемкости и других термодинамических функций полиэфира II приведены в табл. 7.

Термодинамические функции в жидком и идеальном газовых состояниях эфира II при 298.15 K приведены ниже:

$$C_{p,m}(T, \text{ж}) = 686.7 \pm 2.1, \quad \Delta_{vap}H^\circ_m(T) = 61.9 \pm 1.2,$$

$$\Delta_{vap}S^\circ_m(T) = 207.5 \pm 4.0,$$

$$R\ln\{p(298.15)/101.325 \text{ кПа}\} = -57.4 \pm 0.3,$$

$$S^\circ_m(T)(\text{г}) = 1158.4 \pm 5.2,$$

Таблица 6. Молярная энтальпия плавления ($\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль) эфира II ($M = 666.071$ г/моль, $m_{вак} = 1.63916$ г)

$T_н$	$T_к$	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{fus}H_m$
154.748	186.048	64529	7321	8324	18328	30556
154.297	184.636	63686	7506	7500	17722	30958
157.973	186.318	61972	5980	8489	16677	30827
158.587	185.614	60658	5704	8100	15901	30953

Таблица 7. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций эфира II

T, K	$C_{p,m}$, Дж/(K моль)	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$, кДж/моль	$S_m^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$-\{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)\}$, кДж/моль
		Кристалл 1		
5	2.162	0.00270	0.7207	0.000904
10	15.72	0.04188	5.621	0.01433
15	38.74	0.1759	16.17	0.06665
20	63.91	0.4326	30.77	0.1828
25	87.57	0.8123	47.62	0.3782
30	108.6	1.304	65.49	0.6607
35	127.2	1.895	83.66	1.033
40	144.0	2.574	101.8	1.498
45	159.5	3.333	119.6	2.049
50	173.8	4.166	137.2	2.694
55	187.2	5.069	154.4	3.423
60	199.5	6.037	171.2	4.235
65	210.7	7.062	187.6	5.132
70	221.0	8.142	203.6	6.110
75	230.8	9.272	219.2	7.168
80	240.5	10.45	234.4	8.302
90	260.9	12.95	263.9	10.80
100	279.5	15.65	292.3	13.58
110	303.0	18.56	320.0	16.64
120	328.4	21.72	347.5	19.98
130	348.4	25.11	374.6	23.59
140	369.8	28.70	401.2	27.47
150	396.4	32.52	427.6	31.62
160	424.4	36.63	454.1	36.03
170	451.8	41.01	480.6	40.69
171.602	456.1	41.74	484.9	41.46
		Жидкость 2		
171.602	572.6	72.56	664.5	41.46
180	579.1	77.40	692.0	47.16
190	586.9	83.23	723.5	54.24
200	595.1	89.14	753.8	61.62
210	603.7	95.13	783.1	69.32
220	612.6	101.2	811.4	77.31
230	621.9	107.4	838.8	85.52
240	631.5	113.6	865.5	94.12
250	641.0	120.0	891.4	102.9
260	650.6	126.5	916.8	111.9
270	660.1	133.0	941.5	121.2
280	669.6	139.7	965.7	130.7
290	679.0	146.4	989.3	140.5
298.15	686.7 ± 2.1	152.0 ± 0.6	1008.3 ± 3.3	148.6 ± 1.2
300	688.5	153.3	1012	150.3
310	697.8	160.2	1035	160.7
320	706.9	167.2	1058	171.4
330	716.0	174.3	1079	181.8
340	725.1	181.5	1101	192.8
350	734.2	188.8	1122	203.9
360	742.8	196.2	1143	215.3
370	748.3	203.7	1163	226.6

Примечание. Температура соответствует МТШ-90.

Таблица 8. Термодинамические величины, вычисленные по *p–T*–ρ-данным эфиров I–III

Вещество	$T_{нк}$, K	$\Delta_{vap}H°$ (298.15 K), кДж/моль	$\Delta_{vap}H°$ ($T_{нк}$), кДж/моль	ρ, (298.15 K) г/см^3	$K_{му}$	P (310.15 K), кПа	$P_{кр}$, МПа	$T_{кр}$, K	$V_{кр}$, см^3/моль
$[CF_3O(CF_2O)_2CF_2]_2$	399.67	49.4 ± 1.0	37.5 ± 0.5	1.7051	0.56	2.12	1.03	511	926
$[CF_3O(CF_2O)_3CF_2]_2$	437.32	61.9 ± 1.2	41.5 ± 0.5	1.7457	0.58	0.263	0.872	556	1170
$[CF_3O(CF_2O)_4CF_2]_2$	468.50	74.6 ± 2.9	44.0 ± 0.6	1.7833	0.60	0.032	0.771	598	1398

$$\{H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)\}(г) = 213.9 \pm 1.3,$$

$$\{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)\}(г) = -131.4 \pm 2.0,$$

$$\Delta_f S_m^\circ(T)(г) = -1948.3 \pm 5.2,$$

где $C_{p,m}$(ж, 298.15), Дж/K моль) – теплоемкость жидкости; $\Delta_{vap}H_m^\circ$(298.15), кДж/моль и $\Delta_{vap}S_m^\circ$(298.15), Дж/(K моль) – энтальпия и энтропия испарения; $R\ln[p(298.15)/101325$ Па], Дж/K моль) – энтропия сжатия идеального газа; S_m°(298.15)(г), Дж/K моль), $\{H_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$(г), кДж/моль, $\{G_m^\circ(298.15) - H_m^\circ(0)\}$(г), кДж/моль, $\Delta_f S_m^\circ$(298.15 K) (г), Дж/K моль – энтропия, энтальпия и энергия Гиббса, стандартная энтропия образования в идеальном газовом состоянии перфтор-2,4,6,8,11,13,15,17-октаокси-*н*-октадекана.

Термодинамические функции II в состоянии идеального газа рассчитаны с использованием энтальпии, $\Delta_{vap}H_m^\circ$, и энтропии, $\Delta_{vap}S_m^\circ$, испарения и энтропии сжатия идеального газа, $R\ln\{p(298.15)/101.325$ кПа$\}$, которые получены из данных по давлению насыщенного пара. Стандартная энтропия образования (II), $\Delta_f S_m^\circ(T)$ (г), при 298.15 K рассчитана с использованием справочных данных о стандартных энтропиях образования элементов: C(тв, графит), O_2(г) и F_2(г) [10] и абсолютной энтропии полиэфира II. Погрешности термодинамических функций рассчитаны по закону накопления случайных ошибок.

В табл. 8 приведены физические константы, вычисленные на основании *p–T*–ρ-данных: нормальные температуры кипения, $T_{нк}$, давление насыщенного пара при температуре человеческого тела, p (310.15 K), энтальпии испарения, $\Delta_{vap}H$, плотности (ρ) при 298.15 K, критические параметры, $P_{кр}$, $T_{кр}$, $V_{кр}$ и коэффициенты молекулярной упаковки ($K_{му}$). Небольшое различие между температурами кипения и конденсации эфира II, ΔT = = 0.010–0.018 K (табл. 1) можно объяснить близкими значениями температур кипения основного вещества и примесей, несмотря на значительное содержание примесей в образце, ~3 мол. %, тем более, что нельзя исключить неполную кристаллизацию образца.

Критические параметры ($P_{кр}$, $T_{кр}$, $V_{кр}$) рассчитаны по закону соответственных состояний в варианте Л.П. Филиппова [2] на основании полученных данных по давлению насыщенного пара и плотностям ПФПЭ. Погрешности расчета критических параметров $T_{кр}$, $V_{кр}$ и $P_{кр}$ составляют соответственно ±1 %, ±2 %, ±3–5% [11].

Коэффициенты молекулярной упаковки ($K_{му}$), характеризующие плотности молекулярной упаковки жидкостей найдены из данных по плотностям:

$$K_{му} = N_A V_{мол}/V_m, \qquad (9)$$

где N_A – число Авогадро, $V_{мол}$ – ван-дер-ваальсов объем молекулы, V_m – молярный объем.

Для анализа изменения термодинамических характеристик в ряду перфторполиэфиров проведено их сопоставление с соответствующими величинами перфтордиалкиловых эфиров, имеющих тоже число атомов углерода в молекулах, что и ПФПЭ. На рис. 2 изображены зависимости нормальных температур кипения, энтальпий испарения, критических температур и коэффициентов молекулярной упаковки от числа атомов углерода. Более высокие значения $T_{нк}$, $\Delta_{vap}H$, $T_{кр}$ и $K_{му}$ ПФПЭ по сравнению с соответствующими перфтордиалкиловыми эфирами можно объяс-

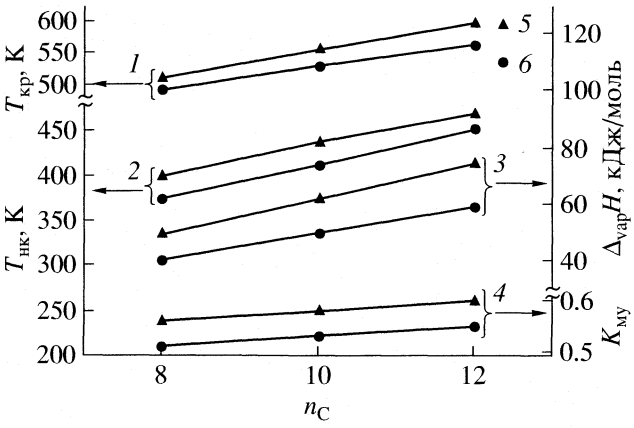


Рис. 2. Изменение критических температур $T_{кр}$ (*1*), нормальных температур кипения $T_{нк}$ (*2*), энтальпий испарения $\Delta_{vap}H$ (*3*) и коэффициентов молекулярной упаковки $K_{му}$ (*4*) в зависимости от числа атомов углерода n_C ПФПЭ (*5*) и диалкиловых эфиров (*6*).

нить более сильными межмолекулярными взаимодействиями перфторированных полиэфиров за счет большей поверхности их молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yokoyama K., Yamanouchi K., Murashima R.* // Chem. Pharm. Bull. Tokio. 1975. V. 23. P. 1386.
2. *Varouchtchenko R.V., Droujinina A.I.* // J. Chem. Thermodynamics. 1995. V. 27. P. 355.
3. *Свентославский В.* Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968.
4. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
5. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 991.
6. *Furukawa G.T., Saba W.G., Reily M.L.* Critical analysis of the heat-capacity data of the literature evaluation of the thermodynamic properties of copper, silver, and gold from 0 to 300 K. Washington, D. C., Govt. Printing House, 1968, NSRDSNBS, 18.
7. *Martin D.L.* // Canadian J. Phys. 1960. V. 38. P. 17.
8. *Александров В.В., Борзяк А.Н., Новиков И.И.* // Физико-механические и теплофизические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1976. С. 22.
9. *Аникин А.Г., Дугачева Г.М.* Определение чистоты органических веществ. М.: Изд-во МГУ, 1973.
10. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA. Key Values for Thermodynamics. N.Y.; W.; Philadelphia; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
11. *Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2327.
12. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1967–1971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 543.51+546.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ СОЛЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ОКСИДАМИ НЕКОТОРЫХ 3*d*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2006 г. С. М. Шугуров, С. И. Лопатин

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
E-mail: transformer@lsi.ru

Экспериментально доказано существование и определены стандартные энтальпии образования 48 новых газообразных солей, образованных оксидами 3*d*-элементов. Установлено, что газообразные оксиды CrO, CrO_2, VO, VO_2, FeO, CoO и NiO обладают амфотерными свойствами и образуют соли двух типов, выступая в роли как катионобразующих, так анионобразующих оксидов.

Систематические исследования парообразования многокомпонентных оксидных систем показали, что в ряде случаев в паре существуют сложные соединения, состоящие из трех сортов атомов, включающих кислород. Наиболее интересной группой являются соли кислородсодержащих кислот, характеризующиеся особым строением молекул. Анализ литературных данных, накопленных за последние 50–60 лет [1], относящихся к изучению термодинамических свойств газообразных солей кислородсодержащих кислот, позволил выявить четкую взаимосвязь между термической устойчивостью газообразной соли и различием кислотно-основных свойств оксидов, образующих соль. В качестве количественной меры кислотно-основных свойств оксидов предложено [2] использовать величину их средней орбитальной электроотрицательности (ЭО). Если представить газообразную соль как продукт взаимодействия двух оксидов – основного и кислотного, то можно увидеть, что термическая устойчивость соли уменьшается с увеличением величины отношения электроотрицательностей катион- и анионобразующего оксидов. К настоящему времени доказано существование и изучены термодинамические свойства достаточно большого количества газообразных солей, образованных оксидами элементов главных подгрупп периодической системы. Сведения о газообразных солях, образованных оксидами дополнительных подгрупп, в частности, 3*d*-элементов немногочисленны. К настоящему времени известно о существовании титанатов бериллия [3], щелочноземельных металлов [4] и европия [5], ванадатов щелочноземельных металлов [6–8] и европия [9], фосфата хрома [10], хроматов бария [11] и европия [12], феррата калия [13], никелата и кобальтата лития [14], нитрата [15] и фосфата меди [16]. Целями данного исследования являются экспериментальное доказательство существования газообразных солей, образованных оксидами 3*d*-элементов, определение энтальпий газофазных реакций с их участием, а также доказательство амфотерности газообразных оксидов 3*d*-элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены реакции синтеза целого ряда газообразных солей, образованных оксидами ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля с одной стороны, и типичными термически устойчивыми в широком интервале температур газообразными анион- и катионобразующими оксидами. Исследование выполнено на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для исследования процессов испарения труднолетучих веществ, при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Образцы испаряли из вольфрамовых и молибденовых камер, а также двойной двухтемпературной камеры, нагреваемых электронным ударом. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ±5 K в интервале 1500–2500 K. В ходе измерений температуры вводилась поправка на поглощение стекла вакуумной системы масс-спектрометра. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF_2 [17]. Для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра измеряли энергии появления (ЭП) ионов методом исчезающего ионного тока, используя в качестве стандарта величину энергии ионизации золота [18]. Парциальные давления компонентов пара над оксидными системами определяли методом сравнения ионных токов с использованием золота [19] в качестве внутреннего стандарта. Энтальпии изученных реакций определялись по уравнениям:

$$\Delta_r H^\circ(T) = -R\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial(1/T)}, \qquad (1)$$

$$\Delta_r H^\circ(0) = T[\Delta_r^\circ \Phi^\circ(T) - R\ln K_p(T)]. \qquad (2)$$

Здесь $\Delta_r H^\circ(0)$, $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ – изменение энтальпии и приведенной энергии Гиббса реакции

при температуре 0 и T соответственно, R – газовая постоянная, K_p – константа равновесия реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза газообразных молибдатов и вольфраматов проводили испарение оксидов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля из молибденовых и вольфрамовых камер. При этом образцы взаимодействовали с материалом камеры с образованием газообразных оксидов молибдена или вольфрама, а также молибдатов и вольфраматов вышеперечисленных элементов. Для синтеза газообразных ниобатов, танталатов, а также хроматов, ферратов, кобальтатов и никелатов щелочноземельных металлов испаряли смеси оксидов 3d-элементов и Nb_2O_5, Ta_2O_5, CaO, SrO и BaO соответственно.

Синтез газообразных фосфатов проводился при помощи двойной двухтемпературной камеры [20], обеспечивающей сосуществование в паре оксидов ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта и никеля с более летучими оксидами фосфора. В верхний отсек двухтемпературной камеры загружался оксид 3d-элемента, а в нижний – дифосфат магния, который при нагревании диссоциировал с переходом в пар оксидов фосфора PO и PO_2 [21].

Анализ масс-спектров пара и величин энергий появления ионов [18] свидетельствуют о том, что в паре над исследованными системами присутствуют MoO_2, MoO_3, WO_2, WO_3, NbO, NbO_2, TaO, TaO_2, PO, PO_2, CaO, SrO, BaO, атомарные 3d-металлы и их оксиды, а также соли, образованные вышеперечисленными оксидами.

Для определения стандартных энтальпий образования и атомизации впервые полученных газообразных солей измерены константы равновесия и определены энтальпии следующих газофазных реакций:

$$MO + XO_3 = MXO_4, \quad (1)$$

$$MO + XO_2 = MXO_3, \quad (2)$$

$$CrO_2 + XO_2 = CrXO_4, \quad (3)$$

$$CrO_2 + XO_3 = CrXO_5, \quad (4)$$

$$MO + NbO_2 = MNbO_3, \quad (5)$$

$$MnO + NbO = MnNbO_2, \quad (6)$$

$$MnO + B_2O_3 = MnB_2O_4, \quad (7)$$

$$MO + PO = MPO_2, \quad (8)$$

$$MO + PO_2 = MPO_3, \quad (9)$$

$$VO_2 + PO = VPO_3, \quad (10)$$

$$VO_2 + 2PO = VPO_2 + PO_2, \quad (11)$$

$$Zn + PO_3 = ZnPO_3, \quad (12)$$

$$M'O + CrO = MCrO_2, \quad (13)$$

$$M'O + CrO_2 = MCrO_3, \quad (14)$$

$$M'O + MO = M'MO_2, \quad (15)$$

здесь и далее M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni; X = Mo, W; M' = Ca, Sr, Ba.

Для пересчета энтальпий реакций к стандартной температуре термодинамические функции газообразных оксидов взяты из [17, 22], а для газообразных солей рассчитаны методом статистической термодинамики в приближении "жесткий ротатор–гармонический осциллятор". Необходимые молекулярные параметры и частоты нормальных колебаний для газообразных молибдатов и вольфраматов 3d-элементов, ферратов и кобальтатов щелочноземельных металлов, никелата бария, метабората и титаната марганца рассчитаны методами квантовой химии. Для вычисления термодинамических функций газообразных фосфатов, танталатов и ниобатов 3d-элементов молекулярные параметры анионных групп PO_3, PO_2, NbO_3, NbO_2 и TaO_3 перенесены из литературных данных [23–25], а молекулярные параметры катионных групп 3d-элемент – кислород взяты такими же, как у молибдатов и вольфраматов 3d-элементов.

Величины энтальпий образования и атомизации впервые полученных газообразных солей представлены в табл. 1.

К настоящему времени установлено [1, 2], что в изокатионных рядах газообразных солей кислородсодержащих кислот энтальпии атомизации солей линейно зависят от энтальпий атомизации анионобразующих оксидов вне зависимости от структуры соли. Зависимость может быть описана уравнением линейной зависимости:

$$\Delta_{at}H^\circ(M_mXO_n, \text{г}, 298) = k\Delta_{at}H^\circ(\text{оксид}, \text{г}, 298) + b. \quad (16)$$

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволили построить такого рода зависимости для изокатионных рядов газообразных солей хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Величины коэффициентов k и b, коэффициенты корреляции и стандартные отклонения линейных зависимостей представлены в табл. 2. Высокие коэффициенты корреляции линейных зависимостей, полученных для изокатионных рядов солей хрома, марганца, железа, кобальта и никеля, свидетельствуют о корректности измерений констант равновесия изученных газофазных реакций и расчетов термодинамических функций газообразных солей. В свою очередь определенные величины энтальпий атомизации газообразных хроматов, ферратов, кобальтатов и никелатов щелочноземельных металлов хорошо согла-

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) газообразных солей, образованных оксидами 3*d*-элементов

Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$
$CrWO_4$	645 ± 9	$FeMoO_4$	560 ± 7	$MnMoO_4$	655 ± 9
$CrWO_3$	265 ± 5	$FePO_3$	470 ± 7	$MnMoO_3$	343 ± 8
$CrMoO_4$	632 ± 13	$FePO_2$	173 ± 7	$MnWO_4$	635 ± 13
$CrMoO_3$	286 ± 14	$SrFeO_2$	165 ± 15	$MnWO_3$	289 ± 10
$CrNbO_3$	516 ± 17	$BaFeO_2$	246 ± 10	$CoWO_4$	478 ± 5
$CrTaO_3$	493 ± 26	$CaCoO_2$	149 ± 6	$CoMoO_4$	518 ± 4
$CrPO_3$	604 ± 15	$SrCoO_2$	149 ± 12	$CoPO_3$	405 ± 5
$CrPO_2$	276 ± 13	$BaCoO_2$	250 ± 16	$CoPO_2$	123 ± 7
$CaCrO_3$	542 ± 13	$ZnPO_3$	468 ± 15	$NiPO_3$	375 ± 4
$CaCrO_2$	303 ± 13	$MnPO_3$	603 ± 10	$NiPO_2$	86 ± 7
$SrCrO_3$	235 ± 5	$MnPO_2$	299 ± 12	$NiWO_4$	479 ± 10
$SrCrO_2$	566 ± 8	$MnTiO_3$	662 ± 21	$NiMoO_4$	432 ± 15
$BaCrO_3$	661 ± 12	$MnNbO_3$	551 ± 17	$BaNiO_2$	243 ± 10
$BaCrO_2$	307 ± 8	$MnNbO_2$	105 ± 17	VPO_3	655 ± 16
$FeWO_4$	543 ± 8	MnB_2O_4	1132 ± 24	VPO_2	318 ± 19

суются с данными, полученными ранее для изокатионных рядов кальция, стронция и бария [26].

Поскольку с помощью уравнения (16) можно оценивать энтальпии атомизации и образования не исследованных до сих пор газообразных солей, нами были оценены величины стандартных энтальпий атомизации и образования газообразных солей, образованных оксидами 3*d*-элементов, которые к настоящему моменту по целому ряду причин не получены, но по расчетам относительных электроотрицательностей оксидов, образующих эти соли, должны быть термически устойчивыми. Полученные данные помещены в табл. 3.

В работе [27] установлены критерии реакционной способности газообразных оксидов в реакциях синтеза газообразных солей кислородсодержащих кислот. Работоспособность предложенных критериев подтверждена на примерах реакций синтеза солей, образованных оксидами элементов главных подгрупп периодической системы. Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать ряд выводов об относительной реакционной способности газообразных оксидов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля. Согласно величинам средних орбитальных электроотрицательностей оксидов [27] в ряду MnO–CrO–FeO–CoO–NiO уменьшаются основные свойства и возрастают кислотные. Это приводит к уменьшению термической устойчивости газообразных солей в изоанионных рядах при переходе от солей марганца к солям никеля при постоянстве анионобразующего оксида, и, как следствию, к уменьшению абсолютной величины стандартной энтальпии образования и относительного содержания соли в паре.

При постоянном катионобразующем оксиде MO в ряду MXO_4–MXO_3–MXO_2 термическая устойчивость соли уменьшается в связи с уменьшением величины средней орбитальной электроотрицательности анионобразующих оксидов XO_3, XO_2 и XO соответственно. Например, в паре над оксидами 3*d*-элементов, при испарении из молибденовых и вольфрамовых камер, термически наиболее устойчивы соли MXO_4, образованные оксидами MO и XO_3, максимально различающимися по величинам ЭО. Эти соли обнаружены в паре над всеми изученными оксидами 3*d*-элементов. При замене анионобразующего оксида XO_3 на XO_2, обладающего менее выраженными кислотными свойствами, относительные содержание в паре и термическая устойчивость соли падают, вследствие чего молекулы MXO_3 зафиксированы в паре только при испарении оксидов хрома и марганца, поскольку CrO и MnO обладают наиболее ос-

Таблица 2. Коэффициенты *k* и *b*, коэффициент корреляции *R* и стандартное отклонение *SD* линейных зависимостей (16)

Элемент	*k*	*b*	*R*	*SD*
Cr	1.040 ± 0.023	886 ± 33	0.9985	25.30
Mn	0.996 ± 0.014	853 ± 21	0.9993	24.82
Fe	1.055 ± 0.010	781 ± 14	0.9999	10.25
Co	1.051 ± 0.007	741 ± 10	0.9999	7.11
Ni	1.031 ± 0.025	727 ± 36	0.9994	26.65

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования и атомизации (кДж/моль) газообразных солей 3*d*-элементов, оцененные по (16)

Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	$-\Delta_{at} H^\circ_{298}$	Соль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	$-\Delta_{at} H^\circ_{298}$
$CoMoO_3$	142	1973	$NiTiO_3$	413	2062
$CoVO_3$	363	2053	$NiNbO_3$	295	2194
$CoTiO_3$	455	2102	$NiTaO_3$	269	2227
$CoNbO_3$	341	2237	$NiBO_2$	65	1556
$CoTaO_3$	314	2270	NiB_2O_4	969	3524
$CoBO_2$	98	1587	$CaNiO_2$	159	1263
CoB_2O_4	1041	3593	$SrNiO_2$	201	1288
$FeMoO_3$	197	2017	$CrBO_2$	263	1723
$FeWO_3$	160	2174	CrB_2O_4	1184	3708
$FeVO_3$	418	2098	$CrRe_2O_8$	2314	5480
$FeTiO_3$	510	2147	$CrVO_3$	522	2184
$FeNbO_3$	396	2282	$CrTiO_3$	615	2233
$FeTaO_3$	371	2316	$MnVO_3$	548	2096
$FeBO_2$	152	1630	$MnTaO_3$	488	2302
FeB_2O_4	1101	3643	$MnBO_2$	307	1654
$CaFeO_2$	192	1283	$CaMnO_2$	300	1260
$NiMoO_3$	102	1935	$SrMnO_2$	343	1285
$NiWO_3$	61	2088	$BaMnO_2$	384	1345
$NiVO_3$	321	2014			

новными свойствами в изученном ряду оксидов 3*d*-элементов. Следует отметить, что, несмотря на то, что относительное содержание MnO в паре гораздо меньше, чем CrO, относительное содержание газообразных молибдатов и вольфраматов хрома и марганца приблизительно одинаково, что свидетельствует о большей термической устойчивости последних. Молекулы MXO_2 – продукты взаимодействия MO и XO, не обнаружены в паре ни для одной исследованной системы.

Использование в реакциях газофазного синтеза солей 3*d*-элементов таких типично кислотных анионобразующих оксидов как PO и PO_2, позволило получить газообразные соли MPO_2 и MPO_3, включая фосфаты ванадия и цинка. Газообразные фосфаты MPO_2 обладают меньшей термической устойчивостью, чем MPO_3, и относительное содержание в паре молекул MPO_3 выше, чем MPO_2.

Относительно высокое содержание в паре над Cr_2O_3 оксидов хрома CrO и CrO_2 позволило синтезировать газообразные ниобат и танталат хрома. Хотя относительное содержание оксида марганца над MnO не превышает 0.5% марганца, низкая величина ЭО (MnO) позволила синтезировать два ниобата, титанат и метаборат марганца. Танталаты марганца $MnTaO_2$ и $MnTaO_3$ к настоящему времени получить не удалось из-за слишком большой разницы в летучестях оксидов тантала и марганца, приводящей к необходимости конструирования двойной двухтемпературной камеры со значительно большим градиентом температур между верхним и нижним отсеками.

Для газообразных солей, в которых CrO, FeO, CoO и NiO играют роль анионобразующих оксидов, зависимость степени термической устойчивости от отношения величин средних орбитальных электроотрицательностей катион- и анионобразующих оксидов прослеживается не столь однозначно. Тем не менее установлено, что газообразные соли бария термически более устойчивы, чем соли кальция и стронция, их относительное содержание в паре выше и величины энтальпий образования кобальтатов, ферратов и хроматов бария по абсолютной величине больше, чем соответствующих солей кальция и стронция.

Проделанная работа подтвердила работоспособность количественного критерия термической устойчивости газообразных солей кислородсодержащих кислот и открыла перспективы возможного синтеза других газообразных солей 3*d*-, 4*d*-, 5*d*-элементов и лантаноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России" (проект № ур.05.01.312) и гранта Министерства образования и науки России (проект № А04-2.11-640).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лопатин С.И.* Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2001. 330 с.
2. *Лопатин С.И.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1417.
3. *Lopatin S.I., Semenov G.A.* // Abstr. HTMS XI Conf. 2003. Tokyo. Japan. PB43.
4. *Лопатин С.И., Семенов Г.А.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 1607.
5. *Balducci G., Gigli G., Guido M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 8. P. 1107.
6. *Семенов Г.А., Козюкова Н.В., Слободин Б.В.* // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по строению и свойствам шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. Ч. 3. С. 209.
7. *Семенов Г.А., Лопатин С.И., Романова О.В. и др.* // Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. по масс-спектрометрии. Сумы. 1986. Ч. 7. С. 7.
8. *Semenov G.A., Lopatin S.I., Kozyukova N.V. et. al.* // High Temp.-High Pres. 1988. V. 20. P. 637.
9. *Balducci G., Gigli G., Guido M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 11. P. 5623.
10. *Balducci G., Gigli G., Guido M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. № 8. P. 1107.
11. *Кудин Л.С., Балдуччи Д., Джильи Г. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 3. С. 259.
12. *Balducci G., De Maria G., Gigli G.* et al // High Temp. Sci. 1986. V. 22. P. 145.
13. *Farber M., Harris S. P., Srivastava R. D.* // Combust. Flame. 1974. V. 22. № 2. P. 197.
14. *Zmbov K.F., Ficalora P., Margrave J.L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 8. P. 2059.
15. *Danerman L., Salser G.E.* // Ibid. 1973. V. 35. P. 304.
16. *Ашуйко В.А., Ратьковский И.А., Урих В.А. и др.* // Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата, 1978. С. 9.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984. Т. 1–4.
18. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
19. *Paule R.C., Mandel J.* // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371.
20. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Семенов Г.А.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2003. Вып. 2. № 12. С. 50.
21. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Кутузова Ю.Л.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 9. С. 1506.
22. Банк термодинамических величин ИВТАНТЕРМО, электронная версия. 1983. Табл. 2027. 1984. Табл. 1335, 2073.
23. *Лопатин С.И.* Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1990. 14 с.
24. *Семенов Г.А, Лопатин С.И.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 884.
25. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С.* // Там же. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1761.
26. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.М.* // Там же. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 187.
27. *Лопатин С.И.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 3. С. 475.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1972–1974

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С МАЛЫМИ ЦИКЛАМИ

© 2006 г. А. А. Курская, С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: melkhan@phys.chem.msu.ru

Экспериментально определены энергии сгорания и стандартные энтальпии образования 1-нитроспиро[2.3]гексана, 7-нитродиспиро[3.0.3.1]нонана и 1,1-динитроциклопропана.

Нитрополиспироциклопропаны являются новыми высокоэнергетическими соединениями, в молекулах которых напряженные полиспироциклопропановые фрагменты сочетаются с нитрогруппами, традиционно относящимися к высокоэнергетическим заместителям. Многие нитросоединения являются взрывчатыми веществами, что требует знания их термодинамических свойств и в то же время затрудняет экспериментальное исследование [1, 2]. В связи с этим исследование нитросоединений разных классов необходимо для оценки термодинамических параметров взрывчатых аналогов таких веществ.

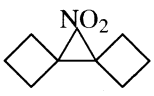
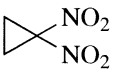
В настоящей работе впервые экспериментально определены энергии сгорания и энтальпии образования трех нитросоединений с малыми циклами: 1-нитроспиро[2,3]гексана (I, ж), 7-нитродиспиро[3.0.3.1]нонана (II, тв.) и 1,1-динитроциклопропана (III, ж). До настоящего времени термохимическое исследование этих соединений не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследованных соединений проведен по методикам, опубликованным в работах [3, 4]. Вещества I и III очищены на хроматографе ПАХВ-0.8 (15% SE-30, 6м, газ-носитель гелий, 120 мл/мин, 120-130/140-150). Чистоту образцов контролировали на хроматографе ХРОМ-5 (15% SE-30, 6м, 100-110/140-160) с пламенно-ионизационным детектором. Для вещества III дополнительно проводили хромато-масс-спектрометрические измерения чистоты. Чистота вещества II определена методом ЯМР ^{1}H, примеси обнаружены не были. Физико-химические свойства исследованных соединений приведены в табл. 1. Молекулярная масса рассчитана по рекомендации ИЮПАК [5]. Изменение энергии вещества с давлением для исследованных соединений принято равным изменению энергии с давлением для триангуланов [6] $(\partial U/\partial p)_T$ = = –0.0292 Дж/г.

Для определения энергии сгорания веществ I–III использовали жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [7]. Температуру измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему с чувствительностью 4×10^{-5} K. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали путем сжигания эталонной бензойной кислоты ($\Delta_b U$(б.к.) = –26434.0 ± 2.2 Дж/г при 298.15 K и стандартизированных условиях сожжения). Погрешности определения всех величин в настоящей работе рассчитывали как $\pm ts$, где t – коэф-

Таблица 1. Физико-химические свойства и чистота исследованных соединений

№	Соединение		M	ρ, г/см^3	$t_{(плавл.)кип}$, °C	A, %
I		$C_6H_9NO_2$ (ж)	127.14120	1.173	180	0.9998 ± 0.0007
II		$C_9H_{13}NO_2$ (тв.)	167.20506	1.211	38–39	0.9997 ± 0.0006
III		$C_3H_4(NO_2)_2$ (ж)	132.07494	1.423	195–200	1.0000 ± 0.0005

Примечание. В случае I чистота – 99.9 мас. %, обнаружено небольшое количество гексана, II – 99.9 мас. % , III – 100 мас. %.

Таблица 2. Результаты опытов по определению стандартной энергии сгорания соединений I–III

№	$m_{в\text{-}ва}$, г	$m_{пл}$, г	$m_{б.к}$, г	$\Delta R_и$, Ом	$W'\Delta R_и$, Дж	$q_{пл}$, Дж	$q_{б.к}$, Дж	q_{HNO_3}, Дж	$q_{с.с}$, Дж	$q_{в\text{-}ва}$, Дж	$-\Delta_c U°$, Дж/г
I. $W'1,2,3 = 54232.2 \pm 5.3$ Дж/Ом, $W'4 = 54232.0 \pm 5.3$ Дж/Ом, $\langle -\Delta_c U° \rangle = 29035.6 \pm 44.1$ Дж/г											
I-1	0.016260	0.030127	0.359477	0.196651	10664.8	690.6	9495.1	7.1	7.0	472.4	29052.9
I-2	0.047999	0.008112	0.327107	0.188730	10235.2	186.0	8640.1	9.8	6.1	1393.2	29025.6
I-3	0.033571	0.027804	0.341481	0.196320	10646.9	637.4	9019.8	9.5	6.6	973.6	29001.2
I-4	0.051506	0.007903	0.339692	0.196692	10667.0	181.2	8972.5	10.1	6.3	1496.9	29062.6
II. $W' = 54164.7 \pm 11.5$ Дж/Ом, $\langle -\Delta_c U° \rangle = 33108.9 \pm 40.1$ Дж/г											
II-1	0.032687	0.008307	0.353542	0.196151	10624.5	190.4	9338.4	6.6	6.7	1082.4	33114.1
II-2	0.031981	0.008636	0.357818	0.197903	10719.4	198.0	9451.3	5.6	6.8	1057.7	33072.8
II-3	0.035510	0.008358	0.353478	0.197870	10717.6	191.6	9336.7	6.0	6.8	1176.5	33131.5
II-4	0.035954	0.009810	0.344191	0.194215	10519.6	224.9	9091.4	6.0	6.6	1190.7	33117.3
III. $W' = 54164.5 \pm 11.5$ Дж/Ом, $\langle -\Delta_c U° \rangle = 13567.6 \pm 62.8$ Дж/г											
III-1	0.042071	0.007598	0.364415	0.191829	10390.3	174.2	9625.5	12.1	6.5	572.0	13596.1
III-2	0.029168	0.019600	0.376164	0.199301	10795.0	449.3	9935.9	7.1	7.2	395.5	13559.4
III-3	0.038103	0.024602	0.376445	0.203836	11040.7	564.0	9943.3	10.0	7.2	516.2	13547.5

Обозначения: $m_{в\text{-}ва}$, $m_{пл}$, $m_{б.к}$ – массы исследованного вещества, териленовой пленки и бензойной кислоты (г), $\Delta R_и$ – подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен калориметра с оболочкой (Ом), W' – энергетический эквивалент калориметра с поправкой на разность теплоемкостей веществ, содержащихся в бомбе после сожжения $\Delta(W' = W + \Delta)$, Дж/Ом; $q_{пл}$, $q_{б.к}$ – энергии сгорания териленовой пленки и бензойной кислоты (Дж); q_{HNO_3} – энергия образования 0.1 н. раствора азотной кислоты (Дж); $q_{с.с}$ – поправка на приведение системы к стандартному состоянию, вычисленная по рекомендации [8] (Дж); $q_{в\text{-}ва}$ – энергия сгорания исследованного вещества (Дж); $-\Delta_c U°$ – стандартная энергия сгорания образца в опыте (Дж/г); $\langle -\Delta_c U° \rangle$ – средние значения стандартных энергий сгорания исследованных веществ (Дж/г). В расчетах использованы следующие величины: стандартная энергия сгорания эталонной бензойной кислоты $-\Delta_c U°$(б.к.) = 26413.7 ± 2.2 Дж/г, вычислена из приведенной в тексте величины энергии сгорания бензойной кислоты при стандартизированных условиях сожжения; стандартная энергия сгорания териленовой пленки $-\Delta_c U°$(пл.) = 22924.6 ± 8.2 Дж/г; количество CO_2, образующееся при сгорании 1 г пленки, 2.2872 ± 0.0004 [9]; стандартная энергия реакции образования 0.1 н. раствора азотной кислоты из N_2(г), O_2(г) и H_2O(ж) равна –59.8 кДж/моль [10]. В опыте I-1 обнаружено небольшое количество сажи, на сгорание которой введена поправка 7.4 Дж (энергия сгорания сажи принята равной –32762 ± 11 Дж/г [11]).

фициент Стьюдента для 95% доверительного интервала, s – стандартное отклонение от среднего.

Из-за трудоемкости синтеза образцы веществ получены в небольших количествах. Это создавало дополнительные трудности для термохимических измерений. Для достижения необходимого в опыте подъема температуры в качестве вспомогательного вещества использовали спрессованную в таблетки эталонную бензойную кислоту. Перед сжиганием вещества герметично запаивали в ампулы из териленовой пленки. В платиновый тигель помещали таблетку бензойной кислоты, а на нее – ампулу с исследуемым веществом. Для поджигания использовали платиновую проволочку, которая была уложена под ампулу с веществом. Образцы веществ сжигали при начальной температуре опыта 298.15 K и давлении 3.04 МПа. После каждого сожжения в газообразных продуктах сгорания количественно определяли CO_2 весовым методом [8] и контролировали отсутствие CO с помощью индикаторных трубок (чувствительность анализа 6×10^{-6} г). Ни в одном из опытов CO не обнаружено. Результаты анализа на содержание диоксида углерода в продуктах сгорания представлены в табл. 1 как отношение массы CO_2, найденной экспериментально, к массе CO_2, рассчитанной из формулы вещества (А). Они подтверждают высокую чистоту веществ I–III, а также полноту сгорания в условиях эксперимента. Результаты опытов по определению стандартной энергии сгорания исследованных соединений представлены в табл. 2.

Количество энергии, приходившееся в опыте на каждое из веществ, составляло от 4 до 14% от общего количества, выделившегося в опыте. Это резко увеличило погрешность определения стандартной энергии сгорания исследованных соединений,

Таблица 3. Стандартные термохимические величины нитроалканов с малыми циклами при 298.15 K

Вещество	$-\Delta_c U^\circ$, Дж/г	$-\Delta_c U^\circ_m$, кДж/моль	$-\Delta_c H^\circ_m$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ_m$ (ж или тв.), кДж/моль	$-\Delta_{vap(sub)} H^\circ_m$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ_m$ (г), кДж/моль
I (ж)	29035.6 ± 44.1	3691.6 ± 5.6	3693.5 ± 5.6	46.2 ± 5.7	49.7	95.9
II (тв.)	33108.9 ± 40.1	5536.0 ± 6.7	5540.3 ± 6.7	140.8 ± 6.7		
III (ж)	13567.6 ± 62.8	1791.9 ± 8.3	1786.9 ± 8.3	34.7 ± 8.3	63.2	97.9

Примечания. Энтальпии испарения веществ I и III вычислены по формуле Клагеса [12].

малые количества которых позволили провести только по три–четыре определения.

Измеренная стандартная энергия сгорания $\langle -\Delta_c U^\circ \rangle$ относится к реакции (в общем случае):

$$C_aH_bN_d(\text{ж или тв.}) + (a + b/4 - c/2)O_2(\text{г}) = a CO_2(\text{г}) + (b/2)H_2O(\text{ж}) + (d/2)N_2(\text{г}). \quad (1)$$

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_m$ исследованных веществ рассчитаны с использованием ключевых величин $\Delta_f H^\circ_m(H_2O, \text{ж}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ_m(CO_2, \text{г}) = -393.51 \pm 0.13$ кДж/моль, рекомендованных КОДАТА [10]. Стандартные термохимические функции для исследованных веществ приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных по энтальпиям образования соединений I и III вычислены энтальпийные вклады группы C_2^3–NO_2 с использованием классификации групп атомов величин из [13]. Согласно этой классификации нижний индекс 2 означает, что атом C соединен еще с двумя атомами C, верхний индекс 3 означает, что атом C входит в трехчленный цикл. Для соединения I энтальпийный вклад равен –26.6 кДж/моль для жидкого состояния. В литературе есть сведения по энтальпиям образования двух нитроалканов с малыми циклами [14]: нитроциклопропана и нитроспиропентана. Для них величина энтальпийного вклада C_2^3–NO_2 равна –37.5 и –20.6 кДж/моль соответственно. Аналогичная величина для нециклических алканов составляет –93.5 для C_1–NO_2, –82.5 для C_2–NO_2 и –61.2 кДж/моль для C_3–NO_2 [15]. Как видно, для соединения I и нитроспиропентана искомый вклад практически совпадает. Это не случайно, так как оба соединения являются спиросочлененными, в то время как нитроциклопропан более стабилен. Для соединения III энтальпийный вклад C_2^3–$(NO_2)_2$ равен 43.1 кДж/моль. Аналогичная величина для нециклических алканов составляет –88.8 для C_1–$(NO_2)_2$ и –77.2 кДж/моль для C_2–$(NO_2)_2$ [15].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burcat A.* // J. Phys. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 63.
2. *Burcat A.* // J. Propulsion and Power. 2000. V. 16. № 1. P. 105.
3. *Иванова О.А., Яшин Н.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 11. С. 2008.
4. *Budynina E.M., Averina E.B. et al.* // Synthesis. 2004. № 16. P. 2609.
5. IUPAC commission on atomic weights and isotopic abundances. Atomic weights of the elements, 1995. // Pure. Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 2339.
6. *Beckhaus H. D., Rüchardt C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 48. P. 11854.
7. *Скуратов С.М., Горошко Н.Н.* // Измер. техн. 1964. Т. 2. С. 6.
8. Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.: Interscience, 1956. V. 1. 326 p.
9. *Pimenova S.M., Melkhanova S.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 189.
10. Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В.П. М.:ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. 1–10.
11. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA recommended key values for thermodynamics. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 324 p.
12. *Klages F.* // Chem. Ber. 1949. B. 82. S. 358.
13. *Грикина О.Е., Татевский В.М.* // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 1. С. 22.
14. *Пименова С.М., Мельханова С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2106.
15. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 805.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1975–1978

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Al–Ce

© 2006 г. Т. В. Куликова*, Н. И. Ильиных, Г. К. Моисеев*, К. Ю. Шуняев*, В. А. Быков***, В. Е. Сидоров*****

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург*
***Уральский технический институт связи и информатики, Екатеринбург*
****Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург*
E-mail: therm@bk.ru

Проведено термодинамическое моделирование расплавов Al–Ce при общем давлении $p = 10^5$ Па в атмосфере аргона в интервале температур 1773–2373 K и концентраций $0 \le x_{Ce} \le 1$, соответствующих жидкофазной области на диаграмме состояния данной системы. Рассчитаны концентрационные и температурные зависимости термодинамических характеристик расплавов, содержания компонентов расплавов и газовой фазы над расплавом, определены температуры, энтальпии и энтропии перехода "жидкость–газ", также построена фазовая диаграмма перехода "жидкость–жидкость + + газ–газ".

В последние годы в нашей стране и за рубежом ведется интенсивное исследование бинарных систем типа Al–РЗМ в твердом и жидком состояниях. Повышенное внимание к этим объектам обусловлено как чисто научным интересом, так и возможным практическим использованием получаемых в этих системах аморфных и нанокристаллических материалов. Кроме того, многие из этих сплавов, даже в областях богатых алюминием, при комнатных температурах являются ферромагнетиками, не уступающими по своим свойствам сплавам на основе железа [1–4].

Следует отметить, что физико-химические свойства этих объектов в твердом состоянии изучены достаточно хорошо, в то время как в жидком – практически не исследованы или имеются немногочисленные данные по сплавам отдельных составов. Это обусловлено рядом причин, в частности, сложностью проведения высокотемпературного эксперимента, большой химической активностью и высокой окислительной способностью Al–РЗМ. Поэтому для выявления критериев перехода металлических расплавов в аморфное состояние и путей последующих превращений необходимы точные данные о составе и термодинамических характеристиках этих расплавов [5, 6].

Настоящая работа посвящена исследованию равновесного состава и термодинамических характеристик расплавов системы Al–Ce, а также изучению термодинамики фазового перехода "расплав–газ".

Согласно диаграмме состояния [7], в этой системе в твердом состоянии существуют фазы AlCe, Al_2Ce, Al_3Ce, $AlCe_3$ и $Al_{11}Ce_3$ (Al_4Ce). Анализ литературных данных показал, что термохимические свойства указанных фаз изучены недостаточно полно. Наиболее изученной является стандартная энтальпия образования ΔH°_{298} [1–6], однако литературные данные существенно различаются между собой. Что же касается остальных свойств (энтропии образования S°_{298}, температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$, приращения энтальпии $H^\circ_{298} - H^\circ_0$, энтальпий и энтропий фазовых переходов), то в доступной литературе сведений о них обнаружить не удалось. Неизвестные термодинамических характеристики (ΔH°_{298}, S°_{298}, $C_p(T)$ и C_p при $T > T_{ф.п}$, $T_{ф.п}$ и $\Delta H_{ф.п}$) для этих фаз рассчитаны в [8] с использованием оригинальных и стандартных расчетных методик, представленных в [9, 10]. Полученные данные были использованы при термодинамическом моделировании (ТМ) расплавов системы Al–Ce.

Состав расплавов и активности компонентов. Исследование равновесного состава и термодинамических характеристик расплавов системы Al–Ce выполнено с применением методов термодинамического моделирования (ТМ), программного комплекса АСТРА-4 и модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [11]. Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па в интервале температур и концентраций, соответствующих области жидкого состояния согласно диаграмме состояния исследуемой системы: $T = 1773–2373$ K, $0 \le x_{Ce} \le 1$, где x_{Ce} – исходное содержание церия в расплаве (мол. доли). При моделировании учитывались термодинамические функции следующих элементов и соединений: *газообразных* Al, Al_2, Al_3, Ce, Ce_2, Ar и *конденсированных* Al, Ce, AlCe, Al_2Ce, Al_3Ce, $AlCe_3$ и $Al_{11}Ce_3$. В состав идеального раствора были включены только атомы Al и Ce. Согласно модели ИРПВ, состав ассоциатов, входящих в рас-

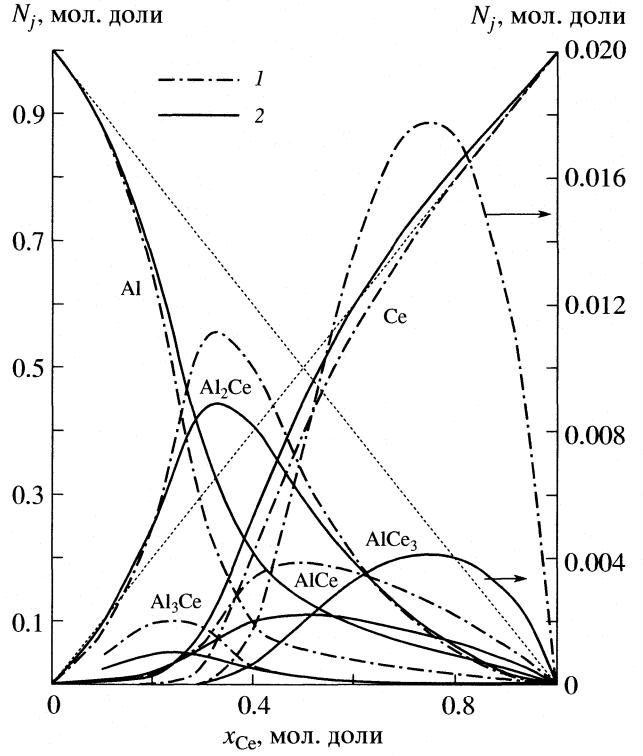


Рис. 1. Концентрационные зависимости содержания компонентов расплавов Al–Ce при 1873 K (*1*) и 2173 K (*2*) по данным ТМ.

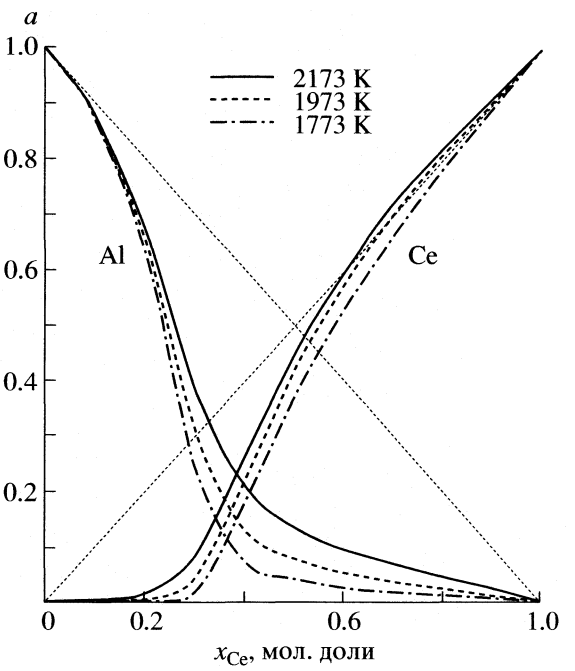


Рис. 2. Концентрационные зависимости активностей алюминия и церия (*a*) в расплавах Al–Ce при различных температурах.

твор, тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммой состояния. Поэтому наряду с атомами Al и Ce, в число составляющих раствора были включены ассоциаты, соответствующие соединениям AlCe, Al_2Ce, Al_3Ce, $AlCe_3$ и $Al_{11}Ce_3$.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости содержания компонентов расплавов Al–Ce при 1873 K (*1*) и 2173 K (*2*) по данным ТМ. С ростом температуры содержание атомов Al и Ce в расплаве растет, в то время как содержание ассоциатов снижается. Кроме того, для всех группировок $[Al_xCe_y]$ при изменении исходного содержания церия в системе наблюдаются немонотонные зависимости с максимальными концентрациями ассоциатов при определенных атомных соотношениях Ce и Al. Так, при 1873 (2173) K максимальное содержание $N[AlCe]_{max}$ = 0.19164 (0.10908) при исходном соотношении элементов 1 : 1; $N[Al_2Ce]_{max}$ = 0.54234 (0.43174) при Ce : Al = = 1 : 2; $N[Al_3Ce]_{max}$ = 0.09574 (0.0475) при Ce : Al = = 1 : 3; $N[AlCe_3]_{max}$ = 0.0174 (0.004021) при Ce : Al = = 3 : 1, $N[Al_{11}Ce_3]_{max} = 1.91 \times 10^{-5}$ (2.34×10^{-6}). Таким образом, максимальные концентрации ассоциатов соответствуют соотношениям элементов, характерным для образования соединений Al_xCe_y согласно диаграмме состояния.

Согласно модели идеальных ассоциированных растворов (МИАР), активность *i*-го компонента в расплаве равна мольной доле его ассоциата без учета самоассоциации [12]. Поскольку модель ИРПВ является частным случаем МИАР, активности компонентов расплавов Al–Ce считали равными мольным долям соответствующих ассоциатов. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости активностей алюминия и церия в расплавах Al–Ce при различных температурах. Как видно из рис. 2, с ростом температуры активности компонентов растут во всем интервале x_{Ce}.

Исследованы концентрационные зависимости парциальных и интегральных энергий Гиббса при различных температурах. Выявлено, что зависимость интегральной энергии Гиббса имеет экстремум при x_{Ce} = 0.3 (см. рис. 3), что соответствует составу соединения Al_2Ce. Эти результаты не являются неожиданными, так как содержание ассоциата $[Al_2Ce]$ в расплаве максимально, следовательно, образование этого ассоциата вносит наибольший вклад в энергетику расплава.

Изучение давления паров над расплавами Al–Ce. Изучение давления паров над расплавами системы Al–Ce проводили в атмосфере аргона в температурных и концентрационных интервалах соответственно, T = 1773–5000 K; $0 \le x_{Al} \le 1$. При проведении термодинамического моделирования в газовой фазе учитывали существование паров Al, Al_2, Ce, Ce_2 и Ar.

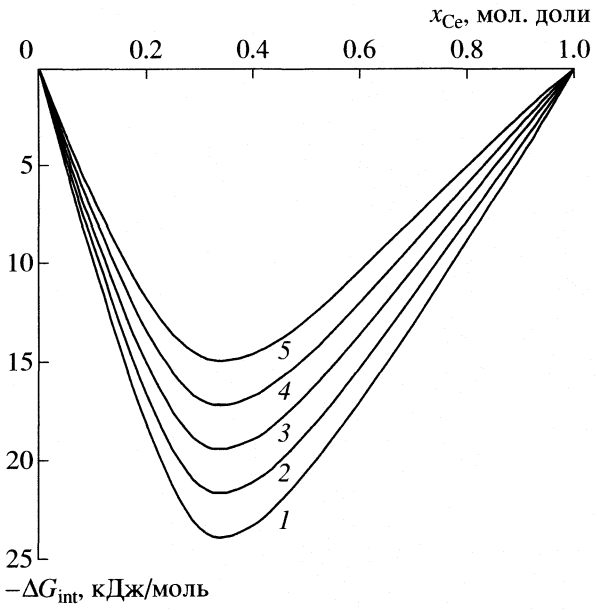


Рис. 3. Концентрационные зависимости интегральных энергий Гиббса при различных температурах: 1773 (*1*), 1873 (*2*), 1973 (*3*), 2073 (*4*), 2173 (*5*).

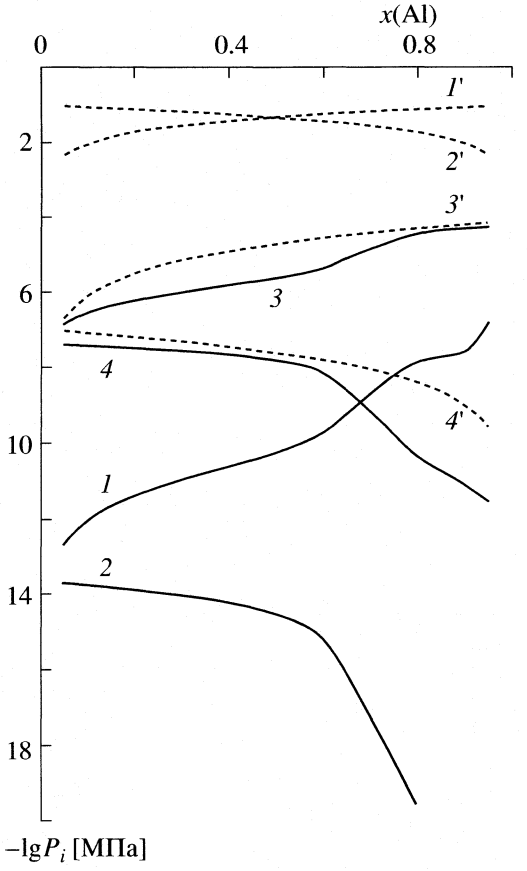


Рис. 4. Концентрационные зависимости давления паров компонентов газовой фазы над расплавами Al–Ce: *1*, *1'* – Al_2, *2*, *2'* – Ce_2, *3*, *3'* – Al, *4*, *4'* – Ce. Сплошные линии T = 1773 K, пунктирные линии T = 4973 K.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости давления паров компонентов газовой фазы. По условию задачи давление паров аргона постоянно и не зависит от температуры и состава расплава, поэтому на наших графиках не представлено. С ростом x_{Al} давление паров Al, Al_2 растет, Ce, Ce_2 падает. С ростом температуры от 1773 до 4973 K во всем концентрационном интервале давление всех компонентов растет.

Определение температур, энтальпий и энтропий фазового перехода "жидкость–газ". В области температур фазовых превращений полная энтальпия системы $I = f(T)$ испытывает скачкообразное изменение. Это позволяет определить температуру, близкую к температуре фазового превращения (температуру испарения), а также энтальпию и энтропию фазового превращения в области интенсивного перехода расплава в газовую фазу. Для определения $T_{ф.п}$, $H_{ф.п}$, $S_{ф.п}$ "жидкость–газ" использовали методику, подробно описанную в работе [10]. Результаты расчета представлены в таблице и на рис. 5.

Таким образом, с использованием методологии термодинамического моделирования и модели идеальных растворов продуктов взаимодействия определены равновесные характеристики и состав растворов Al–Ce в исходной среде аргона при общем давлении 10^5 Па. Результаты моделирования показывают, что в расплавах Al–Ce даже при достаточно высоких перегревах над линией ликвидуса доминируют ассоциаты [Al_2Ce]. Возможно, эти области являются микронеоднородными и, возможно, это ситуация является универсальной для всех сплавов РЗМ с алюминием.

Впервые определены температуры, энтальпии и энтропии перехода "жидкость–газ", построена

Температура, энтальпия и энтропия фазового перехода "расплав–газ" системы Al–Ce

x(Al)	$\Delta H_{ф.п}$, Дж/моль	$\Delta S_{ф.п}$, Дж/(моль K)	$T_{исп}$, K
0.05	3.7×10^4	9.98	3723
0.1	1.4×10^4	3.74	3713
0.2	6.8×10^3	1.83	3683
0.3	3.2×10^3	0.89	3653
0.4	2.0×10^3	0.56	3613
0.5	1.6×10^3	0.44	3573
0.6	1.2×10^3	0.35	3523
0.7	640.60	0.19	3453
0.8	515.96	0.15	3373
0.9	406.10	0.13	3243
0.95	334.83	0.11	3123

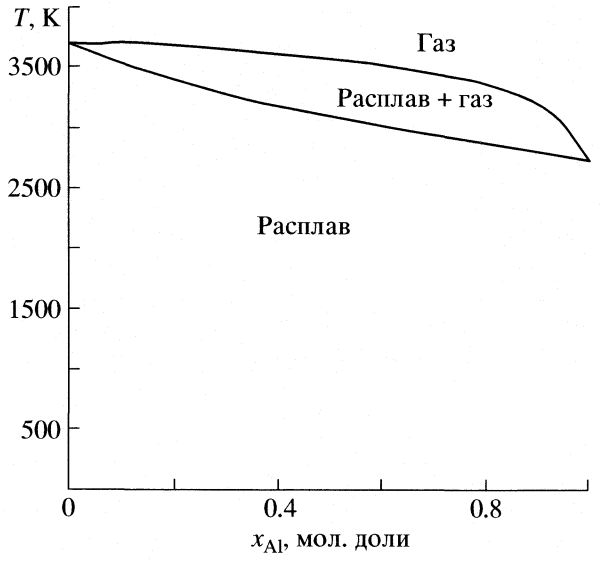


Рис. 5. Фазовая диаграмма перехода "жидкость–жидкость + газ–газ" для системы Al–Ce.

фазовая диаграмма перехода "жидкость–жидкость + газ–газ".

Полученные результаты дают основание полагать, что термодинамические характеристики расплавов Al–Ce адекватно описываются в рамках модели ИРПВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-96110-урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cacciamani G., Ferro R.* // Calphad. 2001. V. 25. № 4. P. 583.
2. *Sommer F., Keita M.* // J. Less-Common Metals. 1987. V. 136. P. 95.
3. *Borzone G., Cacciamani G., Ferro R.* // Metallurgical Transactions A. 1991. V. 22A. P. 2119.
4. *Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.J.* // J. Chem. Thermodynamics. 1985. V. 17. № 12. P. 1133.
5. *Cacciamani G., Borzone G., Ferro R.* // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 220. P. 106.
6. *Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Кондратов А.С.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 5. С. 101.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997–1999.
8. *Куликова Т.В., Ильиных Н.И., Горнов О.А. и др.* // Изв. Челябинского научного центра. 2005. Вып. 1(27). С. 51.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135 с.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных ACTPA.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
11. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: ЮУрГУ, 1999. 256 с.
12. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1979–1985

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

УДК 536:541.183

ВЛИЯНИЕ ДИОКСАНА НА ГИДРАТАЦИЮ БЫЧЬЕГО ПАНКРЕАТИЧЕСКОГО α-ХИМОТРИПСИНА ПО ДАННЫМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2006 г. В. А. Сироткин, Д. В. Королев

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: vsir@mail.ru

На основании сопоставления данных изотермической калориметрии по термохимии взаимодействия фермента бычьего панкреатического α-химотрипсина с водой в присутствии и в отсутствие диоксана и данных по адсорбции паров воды и органического растворителя на белке, полученных методом ИК-спектроскопии, изучено влияние органического растворителя на термохимические характеристики гидратации фермента во всем интервале значений термодинамической активности воды.

Гидратация белковых катализаторов (ферментов) – это явление, имеющее важное фундаментальное значение и практический интерес. Хорошо известно, что вода играет ключевую роль при осуществлении ферментами их биологических функций [1, 2]. Взаимодействие белков с водой также важно для формирования нативной пространственной структуры белков.

В настоящее время одной из актуальных проблем в этой области является установление физико-химических закономерностей взаимодействия ферментов с водой в присутствии низкомолекулярных соединений, в том числе органических растворителей. Решение этой проблемы представляет значительный интерес для неводной энзимологии и биотехнологии. В частности, белковые катализаторы в органических средах способны катализировать промышленно важные синтетические реакции с высокой регио- и энантиоселективностью [3–6]. Причем, термодинамическое равновесие сдвинуто в сторону продуктов синтеза. Однако эффективность таких биокаталитических систем существенно зависит от влажности среды.

Понимание закономерностей гидратации ферментов в присутствии органических растворителей требует применения эффективных методов анализа, способных дать термодинамическую информацию о межмолекулярных взаимодействиях типа "фермент–вода" и "фермент–органический растворитель". Одним из таких методов является ИК-спектроскопия. Этот метод успешно используется для получения информации о взаимодействиях белковых молекул с окружением в водных растворах [7, 8], органических растворителях [9–12], а также для изучения закономерностей гидратации твердых белковых сорбентов [1, 2, 13]. Эффективность ИК-спектроскопии для изучения конкурентной адсорбции воды и органических растворителей на белках была ранее продемонстрирована в [14–16].

Изотермическая калориметрия зарекомендовала себя как один из эффективных методов, способных дать прямую термодинамическую информацию об особенностях взаимодействиях белков с водой в различном окружении, включая органические среды. Так, в частности, в [17] осуществлено прямое калориметрическое определение тепловых эффектов адсорбции паров воды на препарате бычьего сывороточного альбумина. В работе [18] калориметрически измерены энтальпии адсорбции воды на лизоциме в интервале относительных давлений паров воды 0–0.895.

В [17] с использованием метода изотермической калориметрии были измерены энтальпии взаимодействия сывороточного альбумина с водой в отсутствие и присутствии органического растворителя во всем интервале значений термодинамической активности воды. В серии работ [19–21] проведено сопоставительное изучение термохимии взаимодействия сывороточного альбумина с водно-органическими смесями различного состава и адсорбции воды на белке. Термохимические эксперименты проведены в восьми органических средах – ДМСО, ацетонитриле, диоксане, пиридине, метаноле, этаноле, пропаноле-1, бутаноле-1. Показано, что во всех случаях энтальпии смачивания белка содержат значительный вклад сорбции/десорбции воды на белке.

В настоящей работе впервые предпринята попытка количественно оценить влияние органического растворителя на гидратацию фермента во всем интервале значений термодинамической ак-

тивности воды на основании сопоставления данных методов изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии. Цель работы – разработка экспериментального приема, позволяющего выделить вклад, который вносит органический растворитель в термохимические и сорбционные характеристики гидратации ферментов во всем интервале значений термодинамической активности воды.

В качестве объекта исследования выбран фермент бычий панкреатический α-химотрипсин. Это хорошо изученный белок, у него надежно установлены аминокислотный состав, пространственная структура, механизм функционирования. Он широко применяется при изучении закономерностей поведения ферментов как водных растворах [22], так и органическом окружении [3–5]. В качестве модельного органического растворителя выбран диоксан. Он способен образовывать прочные водородные связи, однако, в отличие от воды, не обладает протонодонорной способностью. Это различие использовано в настоящей работе при анализе механизма протекающих процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат бычьего панкреатического химотрипсина ("Sigma", C 4129) использован без последующей очистки. Каталитическая активность α-химотрипсина 66 ед./мг препарата. Одна единица гидролизует 1.0 микромоль этилового эфира N-бензоил-L-тирозина в мин при pH 7.8 и 298 K. Диоксан марки "х.ч." был очищен и осушен в соответствии с рекомендациями [23], а затем выдержан над молекулярными ситами 3 Å. Использовалась бидистиллированная вода.

Изотермическая калориметрия. Тепловые эффекты измеряли при 298 K на калориметре BT-2.15 "SETARAM". Калибровку прибора проводили электрически с помощью эффекта Джоуля. Для измерения тепловых эффектов взаимодействия белковых препаратов с водно-органическими смесями или тепловых эффектов растворения в воде навеску белка (5–10 мг) сначала помещали в титановый контейнер с тефлоновыми прокладками. Герметично закрытый контейнер размещали в калориметрической ячейке прибора, заполненной предварительно растворителем (4.0 мл). По достижении теплового равновесия тефлоновые прокладки прокалывали, и растворитель вступал во взаимодействие с белком. Равновесную концентрацию воды в жидкой фазе определяли после проведения калориметрического эксперимента с помощью электрохимического титрования воды по Фишеру. Методики измерения тепловых эффектов и экспериментов по электрохимическому титрованию воды детально изложены в [19–21].

Осушенный белковый препарат получали выдерживанием при 298 K и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDTD-17S "SETARAM" до установления постоянной массы образца. Влажность белка после осушки составляла 0.2 ± 0.1% (г воды/г белка).

Белковые препараты с варьируемой влажностью (для измерения тепловых эффектов взаимодействия белка с водой в отсутствие органического растворителя) получали выдерживанием в эксикаторе при 298 K над насыщенными водными растворами солей (LiCl, CH_3COOK, $CaCl_2$, K_2CO_3, $Mg(NO_3)_2$, NaCl, $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$) и пентаоксидом фосфора в течение 1 недели. Активности воды над насыщенными растворами солей взяты из работы [24]. Влажность белковых препаратов определяли выдерживанием при 298 K и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDTD-17S "SETARAM" до установления постоянной массы.

ИК-спектроскопия. Методика спектроскопических экспериментов детально изложена в [14–16]. Инфракрасные спектры снимались на фурье-ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker) при температуре 298 K в диапазоне 4000–1000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$, число сканов 256. В качестве образцов использовались оптически прозрачные пленки белка, полученные выпариванием 25 мкл 2% водного раствора белка на кюветном окне из CaF_2 на воздухе при комнатной температуре и влажности. Приготовленная пленка помещалась в герметичную камеру с флюоритовыми окнами. Образец дегидратировался непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3450 $см^{-1}$. Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 K составляет <0.01 [25]. Спектр этого образца использовался в качестве реперного при построении разностных спектров. Далее образец подвергался воздействию паров чистой воды или смеси вода–диоксан. В первом случае пропускался поток воздуха последовательно через сатуратор с водой и ячейку с белком. Активность воды в паровой фазе регулировалась изменением разности температур между измерительной ячейкой и сатуратором. Данные по давлению паров воды при различных температурах были взяты из справочника [24]. Во втором случае поток сухого воздуха пропускался через сатуратор с водно-органической смесью и ячейку с белком при одинаковой температуре 298 K. Относительное давление паров воды регулировалось изменением активности воды в жидкой водно-органической смеси.

Адсорбция воды контролировалась по спектру поглощения в области 3450 $см^{-1}$, диоксана – по полосе валентного колебания C–O-группы в области

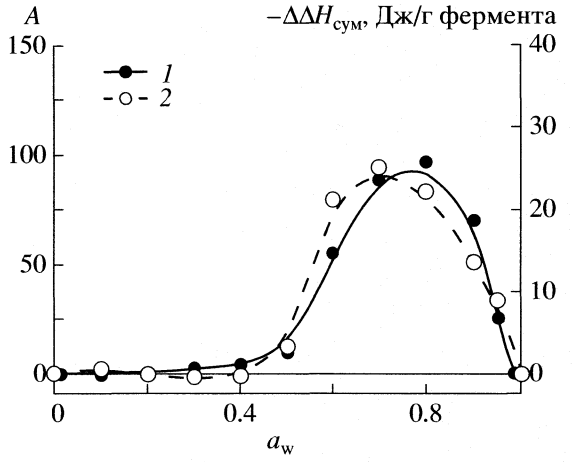


Рис. 1. Адсорбция паров диоксана (A, моль/моль химотрипсина) на бычьем панкреатическом α-химотрипсине как функция от активности воды. Различия между тепловыми эффектами ($\Delta\Delta H_{сум}$) взаимодействия химотрипсина с водой в присутствии и отсутствие органического растворителя.

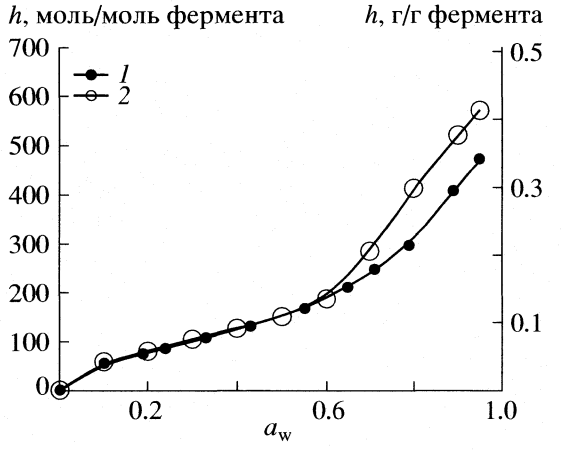


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды (h) на α-химотрипсине: *1* – адсорбция воды в отсутствие паров диоксана; *2* – адсорбция воды в присутствии паров диоксана. Сплошные линии проведены путем аппроксимации изотерм адсорбции набором полиномиальных выражений. Экспериментальные ошибки определения влажности белка – 0.002–0.005 г воды/г белка.

1121 см$^{-1}$. Предполагая, что в процессе адсорбции воды набухание пленки белка происходит преимущественно за счет увеличения ее толщины, величину гидратации можно рассчитать по уравнению:

$$h = 2.3S_w\varepsilon_p/B_wD_p, \quad (1)$$

где h – влажность белка, моль воды/моль белка, S_w – площадь полосы поглощения воды (см$^{-1}$), ε_p – коэффициент экстинкции в максимуме полосы амид I белка (л/(моль см)), B_w – интегральный коэффициент экстинкции воды (л/(моль см)), D_p – оптическая плотность в максимуме полосы амид I. Для воды использовалось значение интегрального коэффициента экстинкции $B_w = 96000 \pm 1000$ л/(моль см) [26]. Сорбция диоксана рассчитывалась по формуле, аналогичной (1). Интегральный коэффициент экстинкции диоксана определялся по площади полосы чистого вещества в кювете с толщиной слоя 10 микрон, $B_{диоксан} = 19100 \pm 17$ л/(моль см). Коэффициент экстинкции бычьего панкреатического α-химотрипсина определялся на основе измерения спектра белка известной концентрации в тяжелой воде, $\varepsilon_p = 80000 \pm 700$ л/(моль см). Молекулярная масса белка принималась равной 25000.

Активность воды в диоксане. Активность воды в диоксане рассчитывалась по уравнению:

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (2)$$

где x_w – мольная доля воды в растворе, γ_w – коэффициент активности воды (мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывались на основании литературных данных по парожидкостному равновесию для смеси вода/диоксан [27] по уравнению:

$$\gamma_w = y_w p_t / x_w p_0, \quad (3)$$

где y_w – мольная доля воды в газовой фазе, p_t – суммарное давление, p_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_w – мольная доля воды в жидкой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция диоксана и воды

На рис. 1 (кривая *1*) представлена изотерма адсорбции паров диоксана из бинарных водно-органических смесей. Исходным состоянием для изучения адсорбции диоксана является белковый препарат, осушенный в потоке воздуха при активности воды <0.01. Как видно из рис. 1, изотерма адсорбции диоксана содержит две части. При низких активностях воды диоксан практически не сорбируется на ферменте. При активности воды ~0.5 адсорбция органического соединения резко возрастает, достигая максимума при a_w = 0.7–0.8. Выше активности воды 0.8 адсорбция диоксана резко спадает до нуля.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции паров воды химотрипсином как из чистой жидкой воды, так и из смесей вода–диоксан. Исходным состоянием при изучении сорбции воды (как и в случае с диоксаном) служил белковый препарат, осушенный в потоке воздуха при активности воды менее 0.01. Все полученные изотермы адсорб-

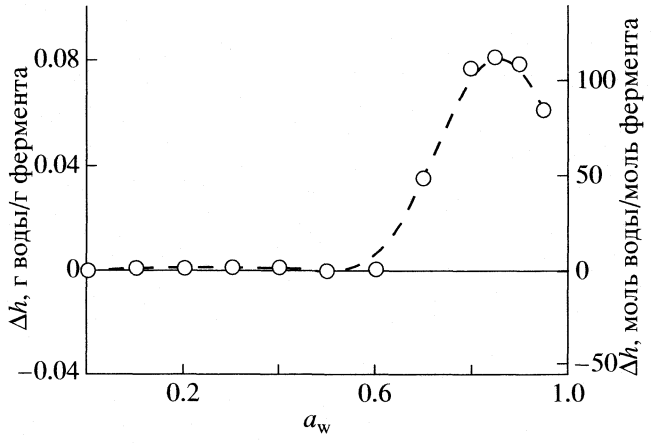


Рис. 3. Разность в величинах гидратации бычьего панкреатического α-химотрипсина (Δh) между изотермами адсорбции воды, измеренными в присутствии и отсутствие паров диоксана.

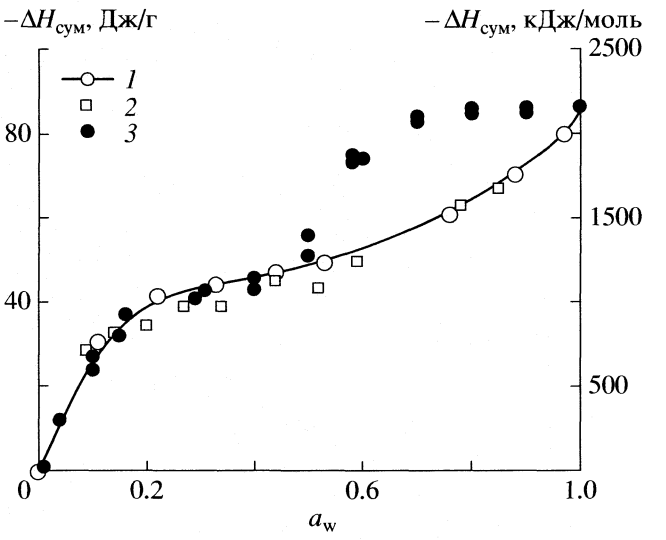


Рис. 4. Тепловые эффекты ($\Delta H_{сум}$) взаимодействия бычьего панкреатического α-химотрипсина с водой в отсутствие (*1*, на основании данных работы [30]; *2*, настоящая работа) и в присутствии диоксана (*3*, настоящая работа).

ции воды имеют характерную S-образную форму, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 15, 16, 28].

Присутствие паров органического соединения оказывает заметное влияние на способность фермента сорбировать воду. Влияние диоксана на адсорбцию воды охарактеризовано разницей в сорбции воды (Δh) между соответствующими ветвями изотерм адсорбции (рис. 3). Обнаружено два различных эффекта влияния органического растворителя на сорбцию воды ферментом. При низких активностях воды (≤0.5) изотермы адсорбции близки между собой, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния органического растворителя на сорбционный процесс. Этот факт находится в согласии с результатами, полученными ранее в [15, 29]. При активностях воды >0.5, изотерма адсорбции воды, измеренная в присутствии паров диоксана, лежит выше соответствующей ветви для паров чистой воды. Этот результат свидетельствует об активизирующем влиянии диоксана на сорбцию воды ферментом.

Тепловые эффекты взаимодействия воды с химотрипсином в отсутствие и в присутствии диоксана

Тепловые эффекты ($\Delta H_{сум}$) взаимодействия химотрипсина с водой в отсутствие и в присутствии органического растворителя определены следующим образом: *исходным состоянием* является белок, который осушен в потоке воздуха при активности воды 0.01 и 298 K; *конечное состояние* – это белок, помещенный в водно-органическую смесь с варьируемой активностью воды или белок, находящийся в равновесии с парами воды с варьируемой активностью, которые перенесены из чистой жидкой воды при температуре 298 K и давлении 1.01×10^5 Па.

Величина $\Delta H_{сум}$ (кДж/моль белка) представляет собой разность парциальных молярных энтальпий белка в системе с варьируемой активностью воды ($\overline{H_Б}$) и белка в осушенном состоянии ($\overline{H_Б^\circ}$).

$$\Delta H_{сум} = \overline{H_Б} - \overline{H_Б^\circ}. \quad (4)$$

Два типа калориметрических данных использованы для того, чтобы определить величины $\Delta H_{сум}$ в отсутствие диоксана.

1. Величины $\Delta H_{сум}$ (рис. 4, набор данных № 1) рассчитаны по уравнению

$$\Delta H_{сум} = (\Delta H_{гидр} + \Delta H_{исп})h, \quad (5)$$

где $\Delta H_{гидр}$ – энтальпия адсорбции паров воды на белке (кДж/моль воды) [24]; $\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения воды (43.7 кДж/моль воды [24]); h – влажность белка (моль воды/моль белка) с использованием энтальпий адсорбции паров воды на химотрипсине, которые взяты из работы [30]. Величины $\Delta H_{гидр}$ рассчитаны на основании температурных зависимостей изотерм адсорбции паров воды на химотрипсине из [30].

2. Величины $\Delta H_{сум}$ определены в настоящей работе (рис. 4, набор данных № 2) на основании данных изотермической калориметрии по уравнению:

$$\Delta H_{сум} = \Delta H^\circ_{раст} - \Delta H_{раст}, \quad (6)$$

где $\Delta H^{\circ}_{раст}$ – энтальпия растворения осушенного белка в воде при 298 K (кДж/моль белка). Эта величина определена в работе [12]: –2165 ± 70 кДж/моль химотрипсина или –86.6 ± 2.8 Дж/г химотрипсина; $\Delta H_{раст}$, кДж/моль белка, – энтальпия растворения в воде белка, увлажненного выдерживанием над насыщенными водными растворами солей (таблица).

На рис. 4 (набор данных № 3) представлена зависимость тепловых эффектов взаимодействия осушенного химотрипсина со смесями вода–диоксан. Влияние диоксана на величины $\Delta H_{сум}$ охарактеризовано разностными термохимическими величинами (рис. 1 (кривая *2*), $\Delta\Delta H_{сум}$). На рис. 1 (кривая *2*) можно выделить две области. Ниже активностей воды 0.5 диоксан не оказывает влияния на термохимические характеристики гидратации белка. При высоких активностях воды разностные термохимические величины значительно отличаются от нуля.

Термохимические результаты находятся в хорошем согласии с данными по адсорбции диоксана и воды, полученными методом ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 1 (кривая *1*), в области низких активностей воды адсорбция диоксана близка нулю. Влияние диоксана на гидратацию белка и его термохимические свойства также незначительно (рис. 3 и рис. 1, кривая *2*). Существенное влияние органический растворитель оказывает на термохимические и сорбционные свойства белка только при высоких активностях воды (рис. 1 и 3).

Влияние диоксана на термохимические и сорбционные свойства α-химотрипсина

Активность воды менее 0.5. Объяснение влияния диоксана на адсорбцию воды белком предложено на основании гипотезы о существовании прочных межмолекулярных контактов в осушенном белке. Эта гипотеза ранее была высказана в работах [15, 29]. Согласно этой гипотезе, при дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты, преимущественно, за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка. Эти процессы приводят к образованию структуры фермента с повышенной жесткостью, однако, заметно искаженной по сравнению с нативной. При этом, значительная часть полярных групп в осушенном белке неспособна выступать в качестве сорбционных центров в силу того, что уже участвует в образовании межбелковых контактов.

С другой стороны, ранее было показано, что стабильность и структура осушенных белков существенно зависит от способности органического растворителя к образованию водородных связей [12]. Только в растворителях, способных образованию прочных водородных связей (например, ДМСО), наблюдались значительные структурные изменения и экзотермические тепловые эффекты. Следовательно, знание баланса протонодонорных и протоноакцепторных свойств растворителя важно при прогнозировании возможного эффекта органических молекул на сорбционные свойства белкового сорбента. Так, когда разрывается межбелковый контакт, образованный за счет водородной связи, молекулы сорбата (воды или диоксана) могут выбирать между протонодонорным и протоноакцепторным фрагментом разорванного контакта. Молекулы воды будут сольватировать как протонодонорные, так и протоноакцепторные группы белка. В свою очередь, протоноакцепторные молекулы диоксана будут сольватировать только протонодонорную группу разорванного контакта, в то время как оставшуюся протоноакцепторную группу более эффективно будут сольватировать молекулы воды. Следовательно, молекулы диоксана не способны к разрушению межбелковых контактов самостоятельно, в отсутствие воды. Молекулы диоксана не способны также сорбироваться и одновременно с водой на осушенном белке, по-видимому, в силу стерических и диффузионных ограничений. Мольный объем диоксана (85.2 $см^3$/моль) более чем в 4 раза выше, чем у молекулы воды (18 $см^3$/моль). Поэтому не наблюдается заметной адсорбции диоксана при самых низких активностях воды (рис. 1, кривая *1*). При внесении осушенного химотрипсина в безводный диоксан также не наблюдалось значи-

Тепловые эффекты растворения увлажненных препаратов химотрипсина ($\Delta H_{раст}$) и соответствующие величины влажности белковых препаратов при выдерживании над насыщенными растворами солей при 298 K

№	Соль	a_w	h, %	$-\Delta H_{раст}$, кДж/моль белка
1	LiCl	0.11	3.8 (0.4)	1253 (78)
2	CH_3COOK	0.22	5.7 (0.5)	984 (75)
3	$CaCl_2$	0.33	7.5 (0.8)	910 (71)
4	K_2CO_3	0.44	9.7 (0.8)	838 (62)
5	$Mg(NO_3)_2$	0.53	11.8 (0.9)	784 (61)
6	NaCl	0.75	20.0 (1.2)	500 (45)
7	$BaCl_2$	0.88	28.6 (2.5)	275 (14)
8	$K_2Cr_2O_7$	0.97	36.0 (3.7)	25 (12)

Примечание. В скобках представлены величины стандартных квадратичных отклонений. Каждое измерение было проведено 3–4 раза; h – влажность белка (г/г белка).

тельных тепловых эффектов (рис. 1, кривая *2* и рис. 4) и структурных изменений [12].

Таким образом, основным процессом, протекающим в интервале активностей 0–0.5, является взаимодействие воды с белком. Согласно предлагаемой модели, этот этап сорбционного процесса представляет собой внедрение молекул воды в структуру осушенного сорбента, разрыв межбелковых контактов, гидратацию полярных групп этих контактов и создание новых сорбционных мест.

Активность воды выше 0.5. Согласно сформировавшимся представлениям [1, 2], в отсутствие органического растворителя в этой области завершается гидратация полярных групп белка. Затем происходит взаимодействие воды со слабо связывающими участками белковой макромолекулы и образование многослойного покрытия. Все это в конечном счете приводит к формированию пространственной нативной структуры белка.

Заметные отличия в механизме гидратации фермента наблюдаются в присутствии органического растворителя. Так, выше $a_w = 0.5$, после разрыва и гидратации образующихся полярных фрагментов большинства межбелковых контактов, начинается резкий рост в сорбции диоксана. При этом следует отметить, что каждая молекула диоксана содержит четыре гидрофобные метиленовые группы. Поэтому предполагается, что при внедрении в структуру гидратированного белкового сорбента молекулы диоксана (в отличие от воды) способны сольватировать полярные группы не только в гидрофильных, но и гидрофобных областях белковой макромолекулы, создавая новые сорбционные места для молекул воды. Дополнительное количество воды по сравнению с сорбцией чистой воды, наблюдаемое при $a_w > 0.5$ (рис. 3), представляет собой пример активизирующего действия диоксана на сорбцию воды на белке. Интересно отметить, что максимальное число избыточно сорбированных молекул воды (рис. 3) близко числу молекул диоксана, сорбированных при $a_w = 0.8$ (~100 моль/моль фермента) (рис. 1, кривая *1*).

Разностные термохимические характеристики также чувствительны к изменению в механизме сорбции воды (рис. 1, кривая *2*). При внесении сывороточного альбумина в органические растворители, обладающие значительными по величине гидрофобными группами (пиридин, бутанол-1, пропанол-1), в области средних активностей воды ~0.5–0.6 наблюдались значительные по величине экзотермические скачки в энтальпиях смачивания [20] (таблица).

Таким образом, согласно предлагаемой модели, особенностью гидратации фермента при высоких активностях воды является внедрение молекул органического растворителя преимущественно в гидрофобные области белкового сорбента, разрыв межбелковых контактов и создание новых сорбционных мест. Максимумы в сорбции диоксана (рис. 1, кривая *1*), избыточное количество сорбированной воды (по сравнению с сорбцией чистой воды) (рис. 1, кривая *2*) и величины $\Delta\Delta H_{сум}$ при $a_w = 0.8$ (рис. 1, кривая *2*) являются свидетельством в пользу данного сорбционного механизма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Protein-Solvent Interactions / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker. 1995. P. 191.
2. *Rupley J.A., Careri G.* // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
3. *Klibanov A.M.* // Nature. 2001. V. 409. P.241.
4. *Carrea G., Riva S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. B. 39. S. 2226.
5. *Gupta M.N.* Methods In Non-Aqueous Enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel-Boston-Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 c.
6. *Dabulis K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1992. V. 39. P. 176.
7. *Dong A., Kendrick B.S., Kreilgard L. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1997. V. 347. P. 213.
8. *Haris P.I., Severan F.* // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 207.
9. *Dong A., Meyer J. D., Kendrick B.S. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 334. P. 406.
10. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53. P. 351.
11. *Сироткин В.А., Зинатуллин А.Н., Соломонов Б.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 743.
12. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
13. *Grdadolnik J., Marechal Y.* // Biopolymers. 2001. V. 62. P. 40.
14. *Sirotkin V.A., Korolev D.V.* // Thermochim Acta. 2005. V. 432. P. 246.
15. *Sirotkin V.A.* // Biochim. Biophys. Acta. 2005. V. 1750. P. 17.
16. *Sirotkin V.A., Faizullin D.A.* // Thermochimica Acta. 2004. V. 415. P. 127.
17. *Amberg C.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3980.
18. *Smith A.L., Shirazi H.M., Mulligan S.R.* // Biochim. Biophys. Acta. 2002. V. 1594. P. 150.
19. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Zakharychev D.V., Solomonov B.N.* Methods in Biotechnology. Book № 15. V. 2. Enzymes in Nonaqueous Solvents / Ed. by E.N. Vulfson, P.J. Halling. 2001. P. 183.
20. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.

21. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 175.

22. *Fersht A.* Structure and mechanism in protein science: a guide to enzyme catalysis and protein folding. N.Y.: Freeman&Co, 1999.

23. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 c.

24. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1072 с.

25. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

26. *Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1203.

27. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.

28. *Bull H.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1499.

29. *Сироткин В.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2276.

30. *Lüscher M., Rüegg M.* // Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 533. P. 428.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1986–1988

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123.3:546.72`821-31

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Fe–Ti–O

© 2006 г. А. А. Лыкасов, А. В. Голлай, М. С. Павловская

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: hollay@fizchim.susu.ac.ru

Рассчитаны активности компонентов шпинельного раствора системы Fe–Ti–O в интервале температур 1050–1600 K. Для описания термодинамических ствойств шпинельного раствора использована модель субрегулярных ионных растворов. Предсказаны свойства раствора при низких температурах, оценена температура его расслоения (957 ± 5 K).

Исследование условий образования соединений системы Fe–Ti–O имеет важное значение для производства титана, ферротитана и пигментов, а также для решения ряда проблем геохимии и т.д. Термодинамические свойства этих веществ изучены недостаточно. Наиболее подробная информация о диаграмме состояния системы Fe–Ti–O получена для температур 1223, 1473 и 1573 K. Нами были построены изотермические сечения диаграммы при этих температурах [1].

Согласно [1–12], в интервале температур 1100–1600 K магнетит (Fe_3O_4) и ульвошпинель (Fe_2TiO_4) неограниченно растворяются друг в друге. Подробное исследование равновесия шпинельной фазы с вюститным раствором проведено в работе [3]. Используя данные [3] и результаты исследований [2], мы определили составы равновесных шпинельной и вюститной фаз системы Fe–Ti–O при температурах 1073–1573 K.

Для расчета термодинамических характеристик шпинельного раствора использовали метод непосредственной обработки опытных данных. Состав раствора выражали формулой: $Fe_{1-c}Ti_cO_y$, где c – катионная доля титана, y – степень окисленности раствора, т.е. отношение числа молей кислорода к сумме чисел молей катионов.

Если в качестве компонентов вюститной фазы выбраны Fe, Ti, O, а шпинельного раствора – Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4, то условия равновесия этих фаз можно выразить следующей системой уравнений Гиббса–Дюгема:

$$(1-3c_w)d\lg a_{Fe_3O_4} + 3c_w d\lg a_{Fe_2TiO_4} = \\ = \frac{1}{2}(4-3y)d\lg p_{O_2}, \qquad (1)$$

$$(1-3c_S)d\lg a_{Fe_3O_4} + 3c_S d\lg a_{Fe_2TiO_4} = 0,$$

где a_i – термодинамическая активность, S – шпинельная фаза, W – вюститная фаза. Решая систему уравнений (1) и переходя от активности к парциальному давлению кислорода, получим формулу для активности Fe_3O_4:

$$\lg a_{Fe_3O_4} = \int_{\lg p^*}^{\lg p'} \frac{1}{2}\frac{(4-3y)c_S}{c_S - c_w} d\lg p_{O_2} + \int_{\lg p'}^{\lg p} 2 d\lg p_{O_2}.$$

Второе слагаемое учитывает то обстоятельство, что при высоких содержаниях титана шпинельный раствор находится в равновесии с чистым железом.

Активность Fe_2TiO_4 рассчитывали по формуле

$$a_i = \gamma_i x_i,$$

где γ_i – коэффициент активности по Раулю. Он определяется из соотношения:

$$\lg\gamma_{Fe_2TiO_4} = -\int_{\ln\gamma^*_{Fe_3O_4}}^{\ln\gamma_{Fe_3O_4}} \frac{1-3c_S}{3c_S} d\lg\gamma_{Fe_3O_4}.$$

Для расчета $\gamma_{Fe_2TiO_4}$ необходимо знать коэффициент активности Fe_3O_4 в бесконечно разбавленном его растворе в Fe_2TiO_4. Его определяли экстраполяцией зависимости $(1-3c_S) - \lg\gamma_{Fe_3O_4}$ до $3c_S = 1$. Результаты расчета показаны точками на рис. 1а.

Из условий равновесия шпинельной (S) и ильменитовой фазы (I) активность Fe_3O_4 определяется по формуле:

$$\lg a_{Fe_3O_4} = \int_{\lg p^*_{O_2}}^{\lg p_{O_2}} \frac{c_S}{4(c_I - c_S)} d\lg p_{O_2}. \qquad (2)$$

Результаты расчета по формуле (2) представлены на рис. 1б сплошной линией. Для сопоставления нанесены пунктирные линии значений активности Fe_3O_4, полученных из условий равновесия шпинельного и вюститного растворов. Различия объясняются либо наличием протяженной по со-

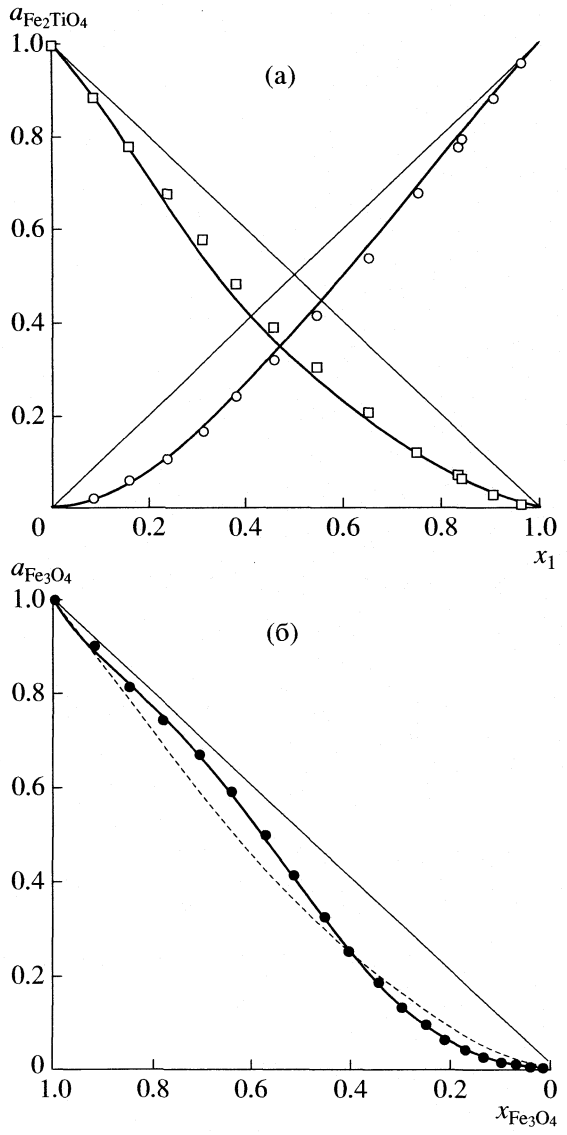


Рис. 1. Активности Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 при 1473 K.

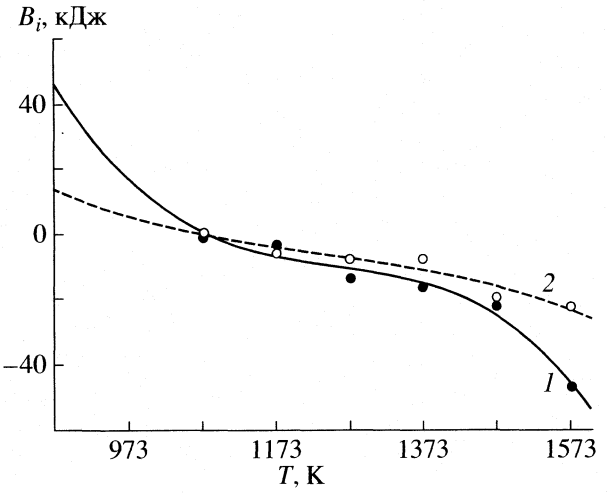


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов B_i: *1* – B_1, *2* – B_2.

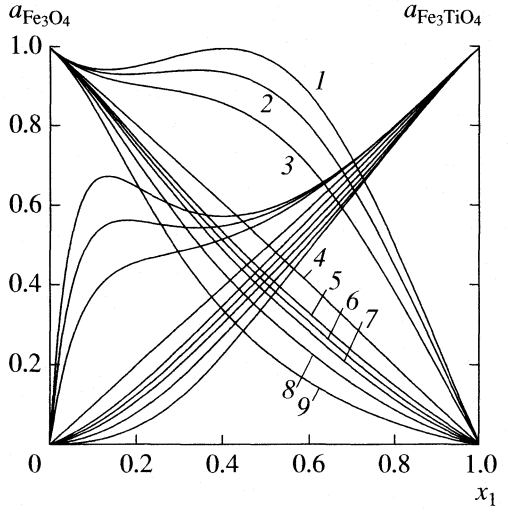


Рис. 3. Зависимости активностей компонентов шпинельного раствора от его состава при различных температурах: *1* – 923, *2* – 973, *3* – 1073, *4* – 1173, *5* – 1273, *6* – 1373, *7* – 1473, *8* – 1573 K.

держанию кислорода области гомогенности шпинельного раствора, либо экспериментальными погрешностями в оценке условий существования шпинельного раствора и равновесных с ним фаз.

Для дальнейшего прогнозирования термодинамических свойств компонентов этого раствора использованы результаты, полученные методом непосредственной обработки данных из условий равновесия шпинельного раствора с вюститной фазой. Концентрационная зависимость активности компонентов была описана теорией субрегулярных растворов. Зависимость энергии смешения от состава имеет вид:

$$Q = x_2 B_1 + x_1^2 B_2,$$

где x_1 и x_2 – молярная доля Fe_2TiO_4 и Fe_3O_4 соответственно, B_1 и B_2 – энергетические коэффициенты. Их значения при различных температурах приведены на рис. 2.

Активность Fe_3O_4 рассчитывали по формуле:

$$a_2 = x_2 \exp\{x_1^2[2x_2B_1 + (x_1^2 - 2x_1x_2)B_2]/RT\},$$

а активность ульвошпинели – по уравнению Гиббса–Дюгема. Результаты расчетов в сопоставлении с опытными данными приведены на рис. 1а.

Удовлетворительное согласие результатов расчета с опытом позволяет прогнозировать свойства раствора при более низких температурах (рис. 3). Из рис. 3 видно, что при $T < 957$ K происходит рас-

слоение шпинельного раствора с образованием растворов на основе Fe_3O_4 и на основе Fe_2TiO_4, что находит свое подтверждение в работе [4].

Таким образом, методом непосредственной обработки экспериментальных данных по равновесию шпинельного раствора с сопряженными фазами определена активность компонентов шпинельного раствора Fe_3O_4–Fe_2TiO_4. По данным расчета, неограниченная растворимость Fe_3O_4 и Fe_2TiO_4 сохраняется до температуры 957 K. При более низкой температуре раствор должен распадаться на два раствора: на основе Fe_3O_4 и на основе Fe_2TiO_4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыкасов А.А., Голлай А.В., Лопатко В.М., Судариков М.В.* // Вестник УПИ. № 3 (20). Фундаментальные проблемы металлургии, 2002. С. 160.
2. *Лыкасов А.А.* // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. 2002. № 2 (15). С. 32.
3. *Шахин Е.Л., Михайлов Г.Г.* // Вопросы производства и обработки стали. (ЧПИ). 1975. № 163. С. 13.
4. *Rumble D.* (III) // Carnegie Institution of Washington Year Book. 1970. 69. P. 198.
5. *Borowiec K., Rosenqvist T.* // Scand. I. Met. 1981. V. 10. № 5. P. 217.
6. *Itoh Satoshi, Osamu Inoue, Takeshi Azakami* // Materials Trans. JIM. 1998. V. 39. № 3. P. 391.
7. *Itoh Satoshi* // ISTJ International. 1999. V. 39. № 11. P. 1107.
8. *Schmahe N.G., Frisch B., Hargarter E.* // Z. Anogr. Allg. Chemie. 1960. B. 305. S. 40.
9. *Merritt R.R., Turnbull A.G.* // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. P. 252.
10. *Taylor L.A., Williams R.J., McCallieber R.H.* // Earth and Planetary Science Letters. 1972. V. 16. P. 282.
11. *Webster A.H., Bright N.F.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 44. P. 110.
12. *Щепеткин А.А., Антонов В.К., Двинин В.И., Чуфаров Г.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 4. С. 42.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1989–1991

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123.3:546.72`821-31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Fe–Cu–O

© 2006 г. А. В. Голлай, А. А. Лыкасов, М. С. Павловская, С. В. Булдыгин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: hollay@fizchim.susu.ac.ru

Методом непосредственной обработки экспериментальных данных по равновесию шпинельного раствора с сопряженными фазами в системе Fe–Cu–O рассчитана активность Fe_3O_4 в этом растворе. Концентрационная зависимость активности Fe_3O_4 обсуждена с позиции теории субрегулярных ионных растворов.

В системе Fe–Cu–O в широкой области парциальных давлений кислорода и состава системы существует фаза со структурой шпинели [1–10]. Примем за компоненты этой фазы магнетит (Fe_3O_4) и феррит меди ($CuFe_2O_4$) и выразим ее состав формулой $Fe_{1-c}Cu_cO_y$. Степень окисленности шпинели в пределах ее области гомогенности изменяется незначительно, так что можно считать $y = 1.333$.

При температурах выше 1250 K [10] Fe_3O_4 и $CuFe_2O_4$ неограниченно растворяются друг в друге. Ниже 1250 K в результате диспропорционирования образуются два раствора: один раствор на основе Fe_3O_4, другой – на основе $CuFe_2O_4$. С понижением температуры предельные содержания $CuFe_2O_4$ в магнетите и Fe_3O_4 в феррите меди уменьшаются. Растворы не сопряжены друг с другом. Равновесными фазами насыщенных растворов являются Fe_2O_3 и делафоссит ($CuFeO_2$). Составы шпинельных фаз в условиях моновариантных равновесий с Fe_2O_3 и $CuFeO_2$ приведены на рис. 1. Левая ветвь "купола" распада определяет предельное содержание Fe_3O_4 в фазе на основе магнетита, а правая – на основе феррита меди.

Равновесные давления кислорода в условиях равновесия шпинели с сопряженными фазами исследовались в работах [1–10]. Полученной информации явно недостаточно, чтобы утверждать, что зависимость p_{O_2} от состава шпинели, даже в исследованном интервале температур, установлена достоверно. В настоящей работе сделана попытка объединить имеющиеся данные и получить зависимость $\lg p_{O_2}$ от состава шпинельной фазы в интервале температур 1100–1270 K. Для иллюстрации на рис. 2 приведены зависимости $\lg p_{O_2}$ от состава шпинели, находящейся в равновесии с низкокислородными фазами при 1273 и 1213 K [10].

При самых низких значениях p_{O_2} шпинель находится в равновесии с вюститным раствором. Состав ее практически не отличается от чистого Fe_3O_4. Значения p_{O_2} для равновесной смеси FeO_x и Fe_3O_4 заимствованы из работы [9]. При давлениях кислорода вплоть до рассчитанных по формуле

$$\lg p_{O_2}^{(I)} = (-22720/T + 11.16) \pm 0.2 \qquad (1)$$

шпинельный раствор сопряжен с металлической фазой, которая представляет собой практически чистую медь, насыщенную кислородом. Зависимость (1) получена по данным [2, 3, 5, 10]. По достижении $p_{O_2}^{(I)}$ реализуется моновариантное равно-

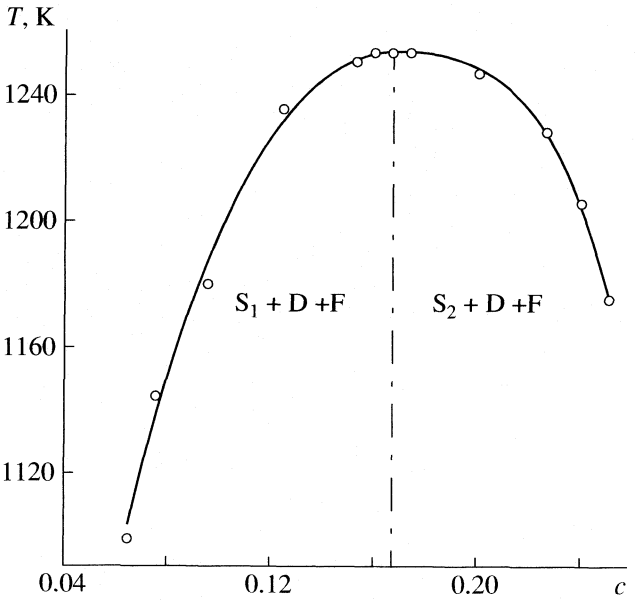


Рис. 1. Состав шпинельных фаз в условиях моновариантного равновесия Fe_2O_3 и $CuFeO_2$; S_1 – шпинельный раствор на основе магнетита, S_2 – шпинельный раствор на основе феррита, D – делафоссит, F – гематит.

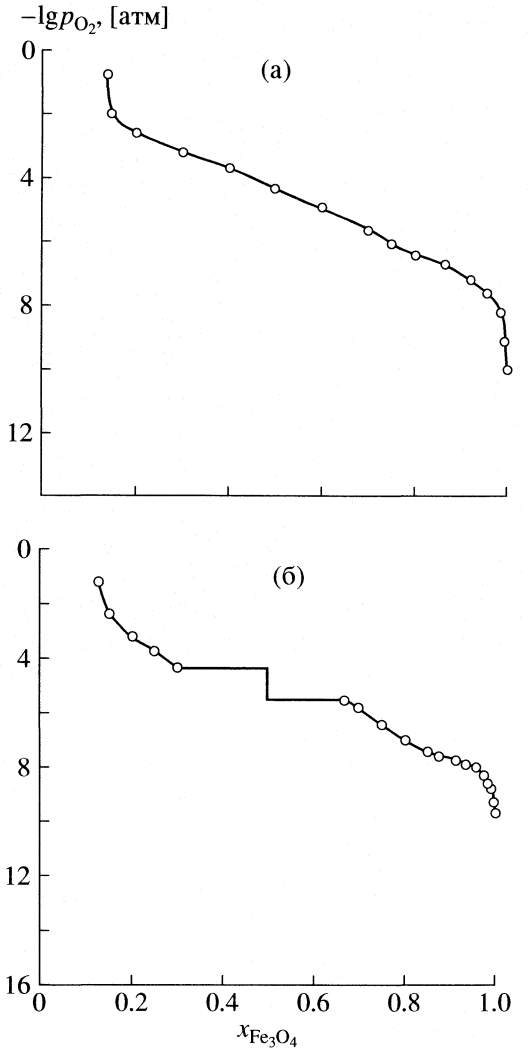


Рис. 2. Зависимости равновесного давления кислорода над шпинельным раствором, находящимся в равновесии с низкокислородными фазами, от состава раствора при T = 1273 (а) и при T = 1213 K (б).

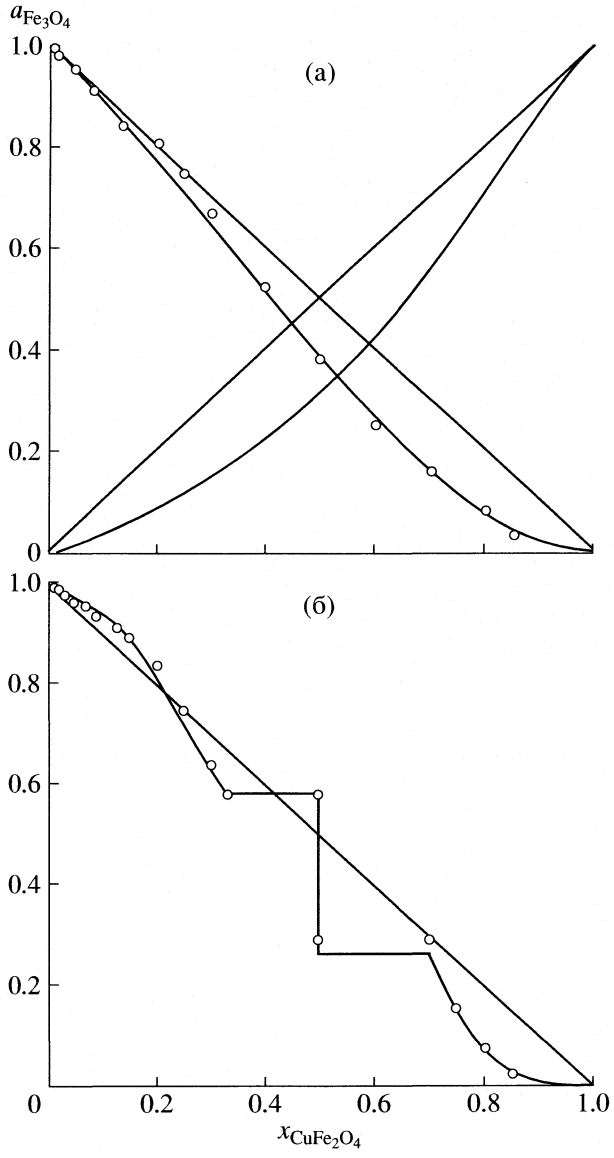


Рис. 3. Активности Fe_3O_4 и $CuFeO_2$ в шпинельном растворе при T = 1273 (а) и 1250 K (б).

весие шпинельный раствор + металл + делафоссит. При более высоких значениях p_{O_2} шпинельный раствор не находится в равновесии с металлической фазой.

При температурах выше 1250 K в интервале давлений кислорода $p_{O_2}^{(I)} - p_{O_2}^{(II)}$ ($\lg p_{O_2}^{(II)} = -10446/T + 7.438$ [3]) шпинельный раствор находится в равновесии с делафосситом. Здесь и далее давление кислорода выражено в атмосферах. В условиях, когда $p_{O_2} = p_{O_2}^{(II)}$, наблюдается равновесие трех конденсированных фаз: шпинельный раствор + + делафоссит + CuO. Состав шпинельной фазы в этих условиях мало изменяется с температурой. По данным [2, 5, 6, 8], зависимость состава шпинели от температуры в интервале 1000–1700 K может быть выражена уравнением

$$x_{Fe_3O_4} = 1.137 - 2.167 \times 10^{-4}T.$$

При T < 1250 K область гомогенности шпинельной фазы расслаивается на две. Богатая Fe_3O_4 область при заданной температуре стабильна до $p_{O_2} = p_{O_2}^{(III)}$ ($\lg p_{O_2}^{(III)} = -29068/T + 18.46$ [10]), а фаза на основе $CuFeO_2$ стабильна при $p_{O_2} \geq p_{O_2}^{(IV)}$ ($\lg p_{O_2}^{(IV)} = 18060/T - 19.22$ [10]). Полученные зависимости $\lg p_{O_2} = f(x_{Fe_3O_4})$ позволили рассчитать активности Fe_3O_4 в шпинельном растворе, используя условия равновесия и уравнение Гиббса–Дюгема:

$$a_{Fe_3O_4} = \int_{p_{O_2}^0}^{p_{O_2}^{(I)}} \frac{2c}{(c-1)} d\ln p_{O_2} + \int_{p_{O_2}^{(I)}}^{p_{O_2}^{(II)}} \frac{c}{2c-1} d\ln p_{O_2}.$$

Концентрационные зависимости активности Fe_3O_4 в шпинельном растворе представлены на рис. 3. При $T = 1273$ K в условиях равновесия шпинели с металлом активность Fe_3O_4 практически равна молярной доле Fe_3O_4. В дальнейшем наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, возрастающие по мере уменьшения содержания Fe_3O_4 в растворе. С понижением температуры при равновесии с металлом проявляется тенденция к положительным отклонениям от закона Рауля, особенно при $T = 1250$ K. Ниже 1250 K отклонения от закона Рауля знакопеременные для раствора на основе магнетита и отрицательные для раствора на основе феррита меди (рис. 3б).

Для описания зависимости активности Fe_3O_4 от состава раствора и температуры при $T > 1250$ K использовалась модель субрегулярного раствора Fe_3O_4 и $CuFeO_2$:

$$a_{Fe_3O_4} = x_{Fe_3O_4} \exp\{(1 - x_{Fe_3O_4})^2 (w_1 + (1 - x_{Fe_3O_4})) \times (1 - 3x_{Fe_3O_4}) w_2 / RT\}, \quad (2)$$

где $w_1 = 21132 - 18.992T$, $w_2 = -224304 + 174.409T$ (1253–1273 K). Расчеты по формуле (2) сопоставимы с опытными данными на рис. 3б. Согласие достаточное, чтобы эту модель применить для описания зависимости $a_{CuFe_2O_4}$ от состава раствора (рис. 3а) и термодинамических свойств растворов Fe_3O_4 и $CuFe_2O_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.
2. *Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1636.
3. *Schaefer S.C., Hundley G.L., Block F.E. et al.* // Metal. Trans. 1970. V. 1. № 9. P. 2557.
4. *Katsutoshi O., Yoshihiro I., Ario Y. et al.* // J. Japan Inst. Metals. 1972. V. 36. №7. P. 701.
5. *Paulsson H., Rosen E., Terman R.* // Chem. Scr. 1975. V. 8. № 5. P. 193.
6. *Fredriksson M., Rosen E.* // Ibid. 1976. V. 9. № 3. P. 118.
7. *Eriksson G., Tegman R.* // Ibid. 1976. V. 10. № 4. P. 164.
8. *Jacob K.T., Fitzner K., Alcock C.B.* // Metal. Trans. 1977. V. 8B. №3. P. 451.
9. *Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др.* Физико-химические свойства вюстита и его растворов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
10. *Катков А.Э., Лыкасов А.А.* // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 2. С. 223.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1992–1994

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 536.7

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ПОЛНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2006 г. А. В. Сенин, О. В. Кузнецова, А. А. Лыкасов

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: sen@fizchim.susu.ac.ru

С использованием методологии полного термодинамического моделирования и модели ассоциированного раствора рассчитано содержание веществ в оксидных расплавах двойных и тройных систем $FeO–SiO_2$, $CaO–SiO_2$, $Al_2O_3–CaO–SiO_2$ и $FeO–CaO–SiO_2$, активности индивидуальных оксидов как компонентов раствора при 1873 K. Показано, что использованный подход позволяет описывать термодинамические характеристики оксидных расплавов, отличающихся сильным взаимодействием компонентов.

Методология полного термодинамического моделирования (ПТМ) и программный комплекс "АСТРА-4" [1] использованы для расчета активности компонентов оксидных расплавов в двойных и тройных системах $FeO–SiO_2$, $CaO–SiO_2$, $Al_2O_3–CaO–SiO_2$ и $FeO–CaO–SiO_2$, отличающихся сильным взаимодействием компонентов.

Состав жидкого раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора. В качестве составляющих жидкого расплава принимали индивидуальные простые оксиды Al_2O_3, CaO, FeO, SiO_2, а также группировки (кластеры) $CaSiO_3$, $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_4, Ca_3SiO_5, $Ca_3Al_2O_6$, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, $CaAl_{12}O_{19}$, $Al_6Si_2O_{13}$, $CaAl_2Si_2O_8$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaFe_2O_4$, $Ca_2Fe_2O_5$, Fe_2SiO_4, $CaFeSiO_4$, состав которых тождественен реально существующим сложным оксидам диаграмм состояния $FeO–SiO_2$, $CaO–SiO_2$, $Al_2O_3–CaO–SiO_2$ и $FeO–CaO–SiO_2$. Термодинамические свойства группировок в жидком растворе описывали термодинамическими свойствами соответствующих соединений при температуре раствора. В модели ассоциированного раствора (приближение идеального раствора продуктов взаимодействия [1]) теплоты смешения между оксидами и соответствующими группировками принимаются равными нулю, энтропия смешения рассчитывается как для идеального раствора. Состав раствора определяется равновесным состоянием всей системы "оксидный расплав–газ" при достижении системой глобального экстремума термодинамического потенциала (максимум энтропии) в преобразованной изолированной системе.

Моделирование выполняли для системы Al–Ca–Si–Fe–O–Ar. В качестве исходных параметров для ПТМ задавали брутто-состав системы, соответствующий выбранной фигуративной точке состава на диаграмме состояния, общее давление 0.1 МПа (1 атм) и температуру равновесного состояния 1873 K. Первичную информацию ПТМ использовали для расчета термодинамических свойств расплавов.

Температуры плавления индивидуальных веществ, выбранных в качестве составляющих ассоциированного раствора, имеют следующие значения [2], K: Al_2O_3 – 2327, CaO – 2888, SiO_2 – 1996, $CaSiO_3$ – 1813, $Ca_3Si_2O_7$ – 2000, Ca_2SiO_4 – 1693,

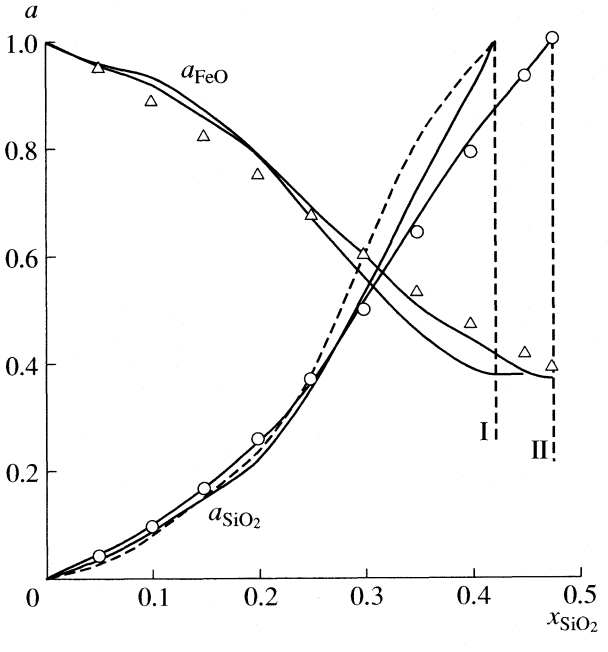


Рис. 1. Активности индивидуальных оксидов в системе $FeO–SiO_2$ при 1600°C: линии – экспериментальные данные по [3]; точки – расчет, настоящая работа. Стандартное состояние: FeO – чистый жидкий оксид, SiO_2 – насыщенный по оксиду кремния раствор; I – насыщение при 1350°C, II – при 1600°C.

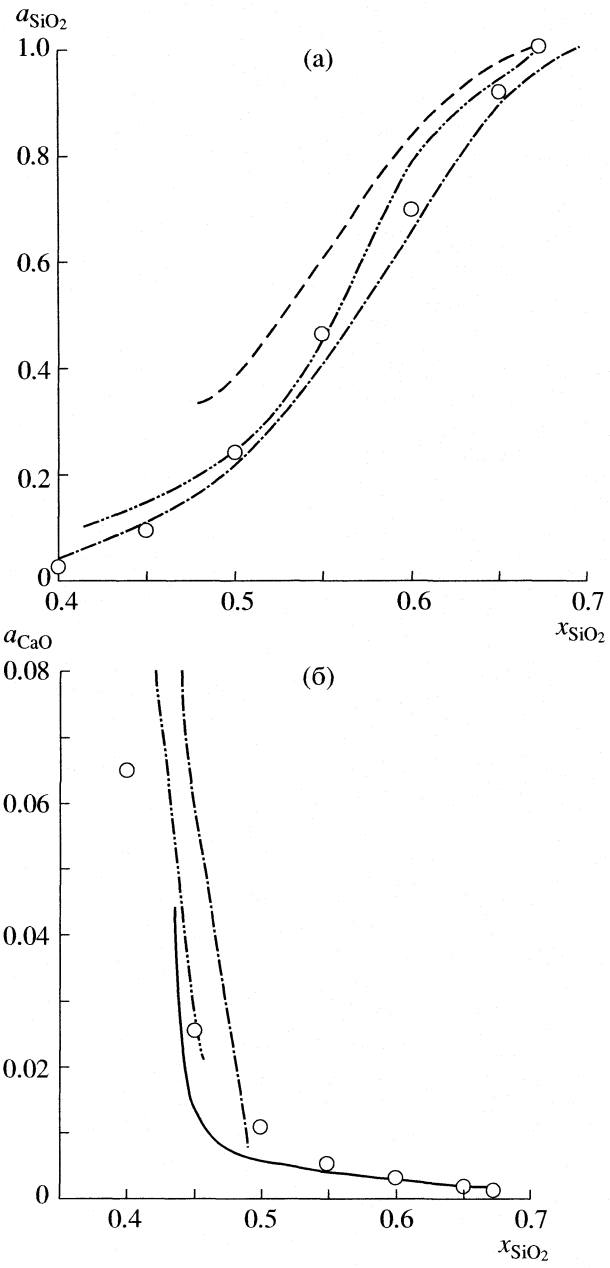


Рис. 2. Активности SiO_2 (а) и CaO (б) в системе CaO–SiO_2 при 1600°C: линии – экспериментальные данные по [3]; точки – расчет, настоящая работа.

Стандартное состояние – насыщенный по данному компоненту жидкий оксидный раствор.

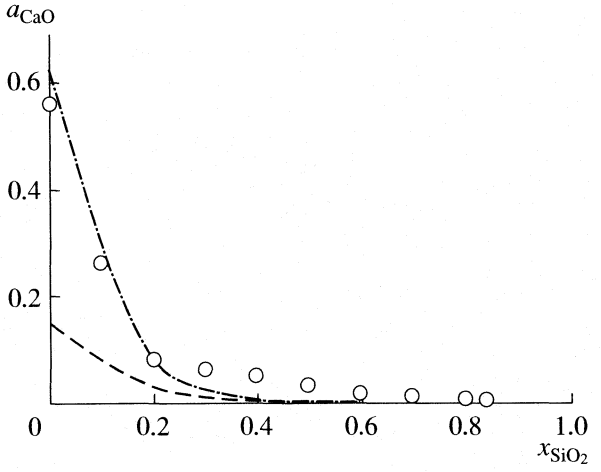


Рис. 3. Активность CaO в системе Al_2O_3–CaO–SiO_2 при 1600°C вдоль сечения 60 мас. % Al_2O_3, 40 мас. % CaO – 90 мас. % SiO_2, 10 мас. % CaO; обозначения см. рис. 2.

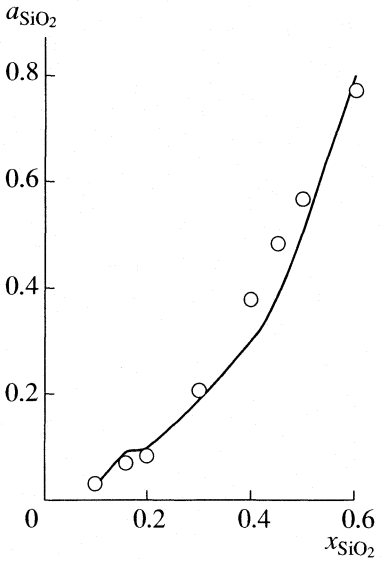


Рис. 4. Активность SiO_2 в системе FeO–CaO–SiO_2 при 1600°C вдоль сечения 100 мас. % FeO – 60 мас .% SiO_2, 40 мас. % CaO; обозначения см. рис. 2.

Ca_3SiO_5 – 2343, $Ca_3Al_2O_6$ – 1808, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ – 1728, $CaAl_2O_4$ – 1872, $CaAl_4O_7$ – 2048, $CaAl_{12}O_{19}$ – 2100, $Al_6Si_2O_{13}$ – 2123, $CaAl_2Si_2O_8$ – 1816, $Ca_2Al_2SiO_7$ – 1856, $CaFe_2O_4$ – 1504, $Ca_2Fe_2O_5$ – 1744, Fe_2SiO4 – 1493, $CaFeSiO_4$ – 1488. Температура плавления некоторых индивидуальных веществ превышает выбранную для моделирования, поэтому предварительно термодинамические характеристики веществ были преобразованы в соответствии с гипотетическим переходом твердых веществ в жидкое состояние при 1373 K. В основе преобразований лежит представление о независимости энтропии плавления вещества от температуры, например, энтропия плавления оксида кальция равна

$$\Delta_{пл}S^\circ = \Delta_{пл}H^\circ/T^\circ_{пл} = 17961/2888 = 24.92 \text{ Дж/(моль K)}. \quad (1)$$

При температуре гипотетического плавления $T^*_{пл}$ = 1373 K значение энтальпии гипотетическо-

го плавления составит

$$\Delta_{пл}H^* = \Delta_{пл}S^\circ T^*_{пл} = 24.92 \times 1373 = \\ = 34215 \text{ Дж/моль}. \quad (2)$$

В интервале от 1373 до 2888 K выполнена линейная аппроксимация температурной зависимости энтальпии таким образом, чтобы при увеличении температуры энтальпия гипотетического жидкого оксида кальция совпала с энтальпией реального жидкого оксида кальция при 2888 K. Для этого к энтальпии твердого оксида кальция при 1373 K добавлено значение энтальпии гипотетического плавления

$$H^*_{ж}(1373) = H^\circ_{тв}(1373) + \Delta_{пл}H^* = \\ = 62793 + 34215 = 97008 \text{ Дж/моль}, \quad (3)$$

затем рассчитана теплоемкость гипотетического жидкого оксида кальция:

$$C^*_{p,ж} = (H^\circ_{ж}(2888) - H^*_{ж}(1373))/(T^\circ_{пл} - T^*_{пл}) = \\ = (219710 - 97008)/(2888 - 1373) = \\ = 80.96 \text{ Дж/(моль K)}. \quad (4)$$

В результате преобразований получен новый комплект термодинамических характеристик индивидуальных и сложных оксидов в изучаемой системе.

Первичную информацию ПТМ о составе оксидного раствора использовали для расчета термодинамической активности индивидуальных оксидов в расплавах систем $FeO–SiO_2$, $CaO–SiO_2$, $Al_2O_3–CaO–SiO_2$ и $FeO–CaO–SiO_2$. Активности Al_2O_3, CaO, FeO, SiO_2 в жидком растворе рассчитывали по отношению к стандартному состоянию "чистый жидкий оксид" (по Раулю) по формуле

$$a_i^R = x_i, \quad (5)$$

где x_i – мольная доля i-го простого оксида в растворе. Для сравнения полученных результатов с имеющимися литературными данными активности, рассчитанные методом ПТМ, проводили к стандартному состоянию насыщенного раствора по формуле

$$a_i = a_i^R / a_i^{нас}, \quad (6)$$

где $a_i^{нас}$ – активность i-го простого оксида в его насыщенном растворе. По полученным данным построены зависимости активности индивидуальных оксидов от состава жидких оксидных растворов (рис. 1–4).

Из результатов расчетов следует, что модель ассоциированного раствора и используемые термодинамические характеристики веществ позволяют адекватно описывать термодинамические активности индивидуальных оксидов в жидких оксидных растворах. Рассмотренная методика может быть применена для описания высокотемпературных равновесий между металлом и шлаком при термодинамическом моделировании металлургических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.

2. *Кубашевски О., Олкокк К.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.

3. Атлас шлаков. Справ. изд. / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1985. 208 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 1995–1999

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 536.7

СТЕКЛОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ И ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2006 г. В. М. Ушаков, Н. В. Борисова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург
E-mail: ushakov@isc.nw.ru; ushakov@vu2650.spb.edu;

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы стекла и кристаллы, отвечающие по составу конгруэнтно плавящимся соединениям $M_2O \cdot 2SiO_2$ (M = Na, Rb, Cs) и $M_2O \cdot 4SiO_2$ (M = K, Rb, Cs). Для стекол получены значения структурной температуры (T_f) и их избыточной энтропии при T_f в зависимости от скорости охлаждения соответствующих расплавов, оценены величины энергии активации процесса стеклования (ΔE) и масштаб кооперативного движения в интервале стеклования (ξ_a). На основании комплекса полученных данных сопоставлены термодинамический (отношение избыточной по отношению к соответствующему кристаллу энтропии стекла при T_f к энтропии плавления кристалла), кинетический (фражильность $m = f(\Delta E, T_f)$) и микроскопический (ξ_a) параметры стеклования щелочносиликатных расплавов. Показано сходство в поведении щелочносиликатных и щелочноборатных расплавов.

Проблема стеклования, т.е. перехода метастабильной переохлажденной жидкости (МСЖ) в твердое стекло (С), и по настоящее время является одной из актуальных проблем физикохимии конденсированного состояния. Интерес вызывают характерные явления, происходящие в процессе стеклования расплава. В частности, при охлаждении жидкости вязкость расплава η (соответственно и время структурной релаксации τ_a)) возрастает на много порядков в относительно узком температурном интервале, не подчиняясь аррениусовскому закону. Общность этого явления для процесса стеклования наряду с определенными различиями в изменении вязкости разных стеклообразующих систем явились основой для введения количественной характеристики, позволяющей классифицировать расплавы по их свойствам вблизи интервала стеклования. На так называемом графике Анжела $\lg[\eta/\eta(T_f)] = f(T_f/T)$ (или $\lg[\tau_a/\tau_a(T_f)] = f(T_f/T)$) величина наклона температурной зависимости вязкости (времени релаксации) расплава $m = [d\lg\eta/d(T_f/T)]_{T_f}$ характеризует степень отклонения от аррениусовского поведения [1]. Чем больше эта величина, тем более фражильными (хрупкими) являются соответствующие стекла; расплавы же, для которых эта величина близка к 16, называются стронг (прочными). Величина m носит название фражильности.

Следует отметить, что этот подход напоминает распространенное ранее в отечественной и немецкой литературе разделение стекол на "короткие" и "длинные". Так, еще в 1964 г. С.В. Немилов указал на корреляцию между структурой стекла и энтропией активации вязкого течения, которую рассматривал как меру длины стекла [2]. В литературе сделана попытка выявления корреляции между фражильностью и неэкспоненциальным характером релаксации в интервале стеклования для хрупких и прочных стекол [3]. Представляется вероятным, что указанные особенности температурной и временной зависимости времен релаксации могут быть связаны с тем, что по мере снижения температуры процессы, развивающиеся в интервале стеклования, носят все более и более кооперативный характер.

Настоящая работа посвящена 1) определению фражильности щелочносиликатных стекол на основании исследования соответствующих расплавов, стекол, кристаллов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); 2) сопоставлению фражильности как кинетического параметра стеклования с термодинамическим параметром, определенным нами как отношение конфигурационной энтропии при так называемой структурной (фиктивной) температуре к энтропии плавления соответствующих кристаллов; 3) выявлению связи с третьим параметром, оцененным из экспериментальных данных, а именно масштабом кооперативных перестроек в интервале стеклования, т.е. между фражильностью и кооперативностью в интервале стеклования, 4) сравнению поведения щелочноборатных, исследованных нами ранее [4, 5], и щелочносиликатных расплавов при их стекловании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбрали следующие конгруэнтно плавящиеся стехиометрические стеклообразующие щелочные силика-

ты $M_2O \cdot 4SiO_2$ (M = K, Rb, Cs), $M_2O \cdot 2SiO_2$ (M = = Na, Rb, Cs).

Стекла получали плавлением рассчитанных количеств M_2CO_3 и SiO_2 и последующей отливкой расплава на массивную металлическую изложницу, а кристаллы, за исключением тетрасиликата калия, – кристаллизацией стекол того же состава при температурах, лежащих в интервале температура стеклования – температура плавления соответствующего кристалла. Кристалл состава $K_2O \cdot 4SiO_2$ получали из K_2CO_3 и SiO_2 методом твердофазного синтеза.

Температурные зависимости теплоемкости кристаллов и стекол того же состава с разной предысторией исследовали в режиме нагрева со скоростью 10 К/мин с помощью дифференциальных сканирующих калориметров DSC 404 C Netzsch и DSC 111 Setaram. Стекла с различной предысторией получали путем охлаждения их метастабильных расплавов непосредственно в калориметрах со скоростями 2–30 К/мин, обеспечиваемыми калориметрами. Порядок проведения опытов подробно описан в [5]. Погрешность определения теплоемкости составляет 2%, энтальпий и температур фазовых превращений – 5% и ±1 К соответственно.

Фражильность. Измерения свойств стекол с разной предысторией позволяет определить фражильность (m) по следующему соотношению [3]:

$$m = \Delta E/RT_f \ln 10, \qquad (1)$$

где ΔE – кажущаяся энергия активации процесса стеклования, T_f – структурная температура. Энергию активации определяли в рамках модели Аррениуса из зависимостей логарифм скорости охлаждения расплава – обратная структурная температура для стекол, имеющих различную предысторию, обусловленную различными скоростями прохождения через интервал стеклования. Для исследованных щелочносиликатных стекол значения T_f рассчитывали по соотношению, предложенному в [6].

Термодинамический параметр. Обычно переход метастабильной жидкости в стекло связывается с исчезновением конфигурационной энтропии (ΔS_c), определяемой как избыточная энтропия жидкости по отношению к кристаллу. Величину ΔS_c при структурной температуре можно рассматривать как меру позиционного разупорядочения МСЖ (С) при T_f по отношению к соответствующему кристаллу. Конфигурационная энтропия, вообще говоря, зависит от структуры расплава, сложившейся при его охлаждении к моменту прохождения процесса стеклования, в большей степени, нежели от равновесной конфигурации, т.е. является функцией структурной температуры, определяемой экспериментально через разность теплоемкостей жидкости и стекла, а точнее кристалла.

Различные структурные температуры стеклования, получаемые для одного и того же объекта при разных условиях охлаждения стеклообразующей жидкости, отвечают с большой степенью вероятности различному строению стекла и соответственно различным конфигурационным энтропиям. Тогда непосредственно вблизи интервала стеклования генетическая связь между структурой расплава и стекла, полученного в результате охлаждения расплава, представляется достаточно очевидной, и в термодинамическом плане свойства этого стекла могут характеризоваться отношением избыточной по сравнению с соответствующим кристаллом энтропии $\Delta S_c(T_f)$ к энтропии плавления кристалла $\Delta_m S$ ($0 < \Delta S_c(T_f)/\Delta_m S < 1$)

$$\Delta S_c(T_f)/\Delta_m S = \\ = 1 - 1/\Delta_m S \int_{T_f}^{T_{пл}} \frac{(C_p(\text{МСЖ}) - C_p(\text{К}))}{T} dT, \qquad (2)$$

где C_p(МСЖ) и C_p(К) – теплоемкости МСЖ и кристалла соответственно. Значения $\Delta_m S$ рассчитывали делением энтальпий плавления кристаллов ($\Delta_m H$) на их температуры плавления ($T_{пл}$). Эти величины для всех исследованных кристаллов определены нами экспериментально.

Соотношение (2) и использовалось в качестве термодинамического параметра. Становится понятным необходимость исследования объектов в кристаллическом состоянии, что представляет и самостоятельный интерес ввиду неполноты термодинамических данных для $Rb_2O \cdot 4SiO_2$, $Cs_2O \cdot 4SiO_2$, $Cs_2O \cdot 2SiO_2$.

Характеристический масштаб. Оценка объемов кооперативных перестроек производилась в рамках флуктуационно-кинетической модели Донта по следующему соотношению [7]:

$$V_{CRR} = \xi_a^3 = \frac{k_B T_f^2 \Delta(1/C_p)}{\rho(\delta T)^2}, \qquad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $\Delta(1/C_p) = (1/C_p(\text{С}) - 1/C_p(\text{МСЖ}))_{T_f}$, C_p(С) – теплоемкость стекла, ρ – плотность стекла, δT – средняя флуктуация температуры усредненной области кооперативных перестроек, оцениваемая по термограмме ДСК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании экспериментально полученных данных для всех исследованных щелочносиликатных стекол рассчитаны значения термодинамического, кинетического и микроскопического параметров стеклования (соотношения (1)–(3)). На рис. 1 сопоставлены термодинамический параметр стеклования щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов с их фражильностями. Можно отме-

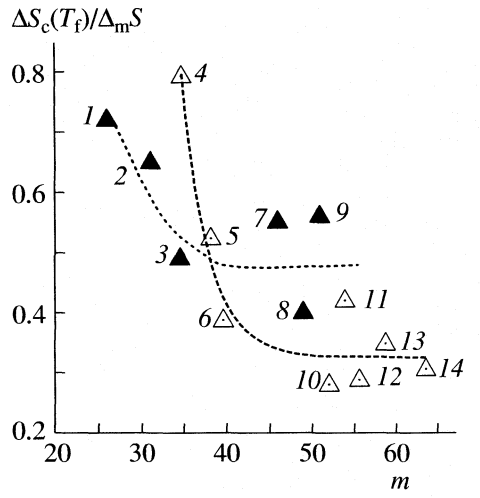


Рис. 1. Термодинамический параметр стеклования $\Delta S_c(T_f)/\Delta_m S$ щелочносикатных и щелочноборатных расплавов в зависимости от фражильности; *1* – $K_2O \cdot 4SiO_2$, *2* – $Rb_2O \cdot 4SiO_2$, *3* – $Cs_2O \cdot 4SiO_2$, *4* – B_2O_3, *5* – $Cs_2O \cdot 9B_2O_3$, *6* – $Cs_2O \cdot 5B_2O_3$, *7* – $Na_2O \cdot 2SiO_2$, *8* – $Rb_2O \cdot 2SiO_2$, *9* – $Cs_2O \cdot 2SiO_2$, *10* – $Cs_2O \cdot 3B_2O_3$, *11* – $Rb_2O \cdot 5B_2O_3$, *12* – $Rb_2O \cdot 3B_2O_3$, *13* – $Rb_2O \cdot 2B_2O_3$, *14* – $Na_2O \cdot 2B_2O_3$.

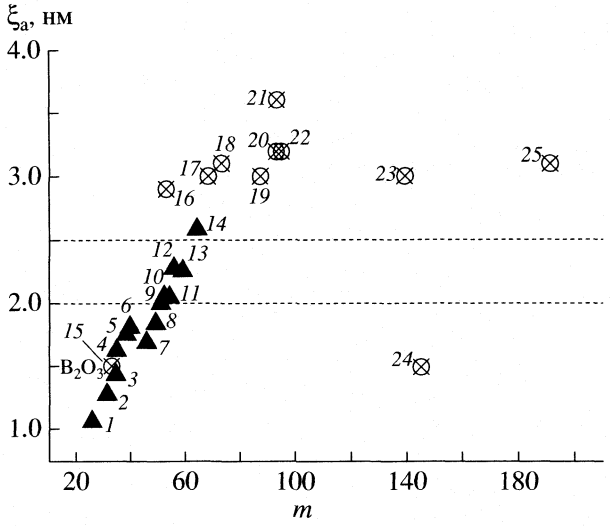


Рис. 2. Взаимосвязь характеристической длины ξ_a и фражильности *m*; *1–14* – наши данные (см. рис. 1); *15–25* – литературные данные: *m* – [3], ξ_a – [9]), *15* – B_2O_3, *16* – глицерин, *17* – *о*-терфенил, *18* – салол, *19* – селен, *20* – $K_2Ca_2(NO_3)_7$, *21* – сорбит, *22* – ПВА, 23 – полистирол, 24 – ПММА, *25* – ПВХ.

тить, что термодинамический параметр имеет тенденцию к уменьшению по мере роста фражильности. Во всяком случае, это справедливо для величин фражильности меньше 40. Поскольку величина $\Delta S_c(T_f)/\Delta_m S$ является степенью замороженности энтропии в МСЖ(С) при T_f, то чем больше это отношение, тем более разупорядочена МСЖ(С) по отношению к кристаллу. Так как энтропия в статистическом смысле является логарифмом числа допустимых состояний системы, то, чем больше это отношение, тем больше доля остаточной энтропии, тем больше возможных замороженных конфигураций в структуре данного стекла, тем ближе это стекло в термодинамическом смысле к жидкости. Можно полагать, что кристаллизация МСЖ тем вероятнее, чем меньше число возможных состояний (меньше избыточная энтропия).

Действительно, стекла, имеющие $m > 40$ кристаллизовались в процессе сканирования по температуре. Для этих стекол значения соответствующего термодинамического фактора лежат в пределах от 0.55 до 0.3. Иначе говоря, не удается выделить граничного значения термодинамического параметра, характеризующего стеклообразующую способность расплавов. Мы принимаем, что стеклообразующая способность расплава может быть охарактеризована, исходя из противоположного свойства – склонности к кристаллизации, которое может быть определено, исходя из термограммы ДСК при наличии пика кристаллизации как отношение температуры кристаллизации к температуре стеклования.

На рис. 2 для исследованных расплавов сопоставлены оценочные значения масштаба кооперативных перестроек или масштаба характеристической длины (ξ_a) в интервале стеклования и значения их фражильностей. Приведены также некоторые найденные в литературе данные для стеклообразующих веществ: B_2O_3, нитрата ($Ca(NO_3)_2$ – 40, KNO_3 – 60 мол. %), селена; стеклообразующих полимеров – поли(винилацетата) (ПВА), поли(винилхлорида) (ПВХ), полистирола, поли(метилметакрилата) (ПММА), молекулярных жидкостей – салола, *о*-терфенила; спиртов – глицерина, сорбита (*m* – [3], ξ_a – [7, 8]). Видно, что данные для ПММА, ПВХ и полистирола нарушают достаточно строгую корреляцию между характеристической длиной и фражильностью. В [8] указывается на наличие промежутка между величинами характеристической длины от 2 до 2.5 нм. Именно в этот интервал попадают наши данные для щелочных боратов. Следует отметить, что щелочноборатные и щелочносиликатные расплавы хорошо кристаллизуются при значениях $\xi_a > 1.8$ нм и $m > 40$. Неудачные попытки найти параметры стеклообразующих систем, имеющих всеобъемлющую корреляцию (фражильность и неэкспоненциальность [3], фражильность и характеристическая длина [8]) свидетельствуют о сложности процесса стеклования и, возможно, о необходимости поиска новых подходов к этой проблеме.

Представляет интерес для исследованных нами соединений сопоставить количество атомов, участвующих в одновременном кооперативном

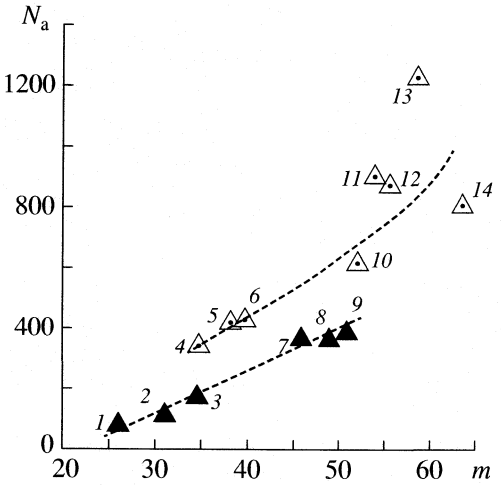


Рис. 3. Кооперативность N_a (число частиц в объеме кооперативных перестроек в интервале стеклования) в зависимости от фражильности m. Обозначения см. рис. 1.

акте перестройки при стекловании, с их фражильностями.

Кооперативность. Большие величины энергий активации стеклования, сравнимые с энергиями связей, косвенно свидетельствуют о вовлечении в единичный акт этого процесса значительного количества частиц. Исходя из масштаба кооперативного движения, можно рассчитать количество атомов, находящихся в объеме области кооперативных перестроек:

$$N_a = V_{CRR}\rho N_A/M_0, \quad (4)$$

где M_0 – грамм-формульная масса стекла, N_A – число Авогадро. Величина N_a характеризует кооперативность процесса. В [8] справедливо подчеркивается, что такой в принципе подход имеет определенный произвол, заключающийся в выборе значения M_0. При расчете мы, как и в [8], исходили из химической формулы соединения.

Взаимосвязь между кооперативностью и фражильностью видна на рис. 3. Отметим, что, во-первых, для боратов и силикатов одному и тому же значению m отвечают разные значения N_a. Кооперативность более ионных, чем силикаты, боратов выше. Степень ионности усредненной составляющей связи для расплавленных боратов и силикатов оценивалась в предположении образования двух тетраэдров $[BO_{4/2}]^-$ ($[SiOO_{3/2}]^-$) при введении моля M_2O в B_2O_3 (SiO_2). В качестве степени ионности связи для силикатов бралось отношение количества немостиковых атомов кислорода к мостиковым: $2x/(2-3x)$; для боратов – отношение количества мостиковых атомов кислорода в $[BO_{4/2}]^-$ к числу мостиковых атомов кислорода в $[BO_{3/2}]^0$: $4x/(3-6x)$, где x – мольная доля щелочного оксида. При $0 \le x \le 0.333$ степень ионности силикатов меняется от 0 до 0.67, а боратов – от 0 до 1.33. Во-вторых, некристаллизующиеся в ходе опыта ДСК расплавы B_2O_3, $Cs_2O \cdot 9B_2O_3$, $Cs_2O \cdot 5B_2O_3$, $M_2O \cdot 4SiO_2$ (M = K, Rb, Cs) содержат в объеме кооперативного движения 80–400 атомов, а кристаллизующиеся – 400–1200 атомов.

Зависимости $\Delta S_c(T_f)/\Delta_m S = f(m)$ и $N_a = f(m)$ (рис. 1, 3) распадаются на две ветви – одна для силикатов, другая – для боратов, т.е. проявляется чувствительность к составу расплава. Если придерживаться понимания энтропии как меры числа возможных состояний системы, то обе эти зависимости отражают тот факт, что при фиксированном общем числе частиц значение $\Delta S_c(T_f)$ будет тем больше, чем меньше частиц находится в объеме кооперативного движения при стекловании расплава, т.е. получающееся стекло будет ближе по своим свойствам к соответствующему расплаву.

С другой стороны, монотонность изменения микроскопического размерного фактора ξ_a от кинетического параметра m подчеркивает общность свойств стеклообразующих силикатов и боратов в кинетическом плане и меньшую зависимость от структуры стекла. Действительно, стекло не обладает такими специфическими характеристиками как индивидуальные соединения. Даже такая характерная величина для стекол как температура стеклования (структурная температура) может меняться для одного и того же стекла в зависимости от его предыстории в достаточно заметных пределах (до 100 K) [5]. Различие во взаимодействии атомов, образующих то или иное стекло, определяет размер кооперативно перестраивающихся структурных группировок, вовлекаемых в процесс стеклования. И именно размеры областей кооперативных перестроек, которые определяются, видимо, характером межатомного и межмолекулярного взаимодействий, определяют в данном случае кинетический характер стеклования.

Из изложенного материала можно сделать следующие выводы.

1. Переход жидкости в стекло следует анализировать скорее с кинетических (фражильность) и микроскопических (масштаб кооперативного движения в интервале стеклования) позиций, чем с точки зрения термодинамики. Взаимосвязь вышеуказанных параметров подчеркивает в определенной степени общность процесса стеклования различных по своей природе веществ. Можно предположить, что в стекловании важную роль играет размерный фактор, определяющий объем кооперативных перестроек.

2. Для некристаллизующихся в ходе опыта ДСК расплавленных силикатов и боратов кооперативность процесса стеклования составляет 80–400 атомов, а для кристаллизующихся – 400–1200 атомов.

3. В практическом плане для щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов удается выделить граничные значения кинетического и микроскопического параметров ($m < 40$ и $\xi_a < 1.8$ нм), отвечающих некристаллизующимся стеклам при их сканировании по температуре. Термодинамический параметр такого граничного значения не имеет.

4. Отсутствие параметров, дающих обобщенное описание стеклообразующих веществ, имеющих разную химическую природу, подчеркивает необходимость дальнейшего развития систематических исследований свойств стеклообразующих расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32502а) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект № НШ-187.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angell C.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 13.
2. *Немилов С.В.* // Журн. прикл. химии. 1964. С. 293.
3. *Bömer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek D.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4201.
4. *Ушаков В.М., Борисова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1812.
5. *Ушаков В.М., Борисова Н.В.* // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 5. С. 546.
6. *Moynihan C.T., Easteal A.J., De Bolt M.A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. V. 59. № 1–2. P. 12.
7. *Donth E.* The glass transition. Relaxation dynamics in liquids and disordered materials reihe: Springer serie in Materials science. Bd 48. Verlag Berlin Heidelberg, 2001, 420 s.
8. *Hempel E., Hempel G., Hemsel A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2460.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2000–2005

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123.6

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЬ–ФОРМИАТ НАТРИЯ–МЕТАНОЛ–ВОДА

© 2006 г. М. В. Котельникова, О. С. Кудряшова

Федеральное государственное научное учреждение "Естественнонаучный институт", Пермь
E-mail: marisha@perm.ru

Впервые изучена растворимость в четырехкомпонентных водно-органических системах неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода (реакционная смесь) при 30°С. Установлены оптимальные температурно-концентрационные параметры процессов получения неопентилгликоля и формиата натрия, основанных на кристаллизации продуктов из реакционной смеси.

Синтез ряда органических продуктов, протекающий в водной среде, идет достаточно быстро и не требует сложного технологического оформления. Основная проблема – выделение образовавшихся веществ из реакционной смеси. Для извлечения органических соединений часто используют экстракцию растворителями, которые не смешиваются с водой. С точки зрения экологии, наиболее безопасным процессом разделения продуктов реакции является кристаллизация.

Для определения температурно-концентрационных параметров процесса кристаллизации неопентилгликоля и формиата натрия, полученных по реакции альдольной конденсации изомасляного альдегида с формальдегидом, изучена растворимость в четырехкомпонентных системах, состоящих из неопентилгликоля и формиата натрия (целевой и побочный продукт), воды или реакционной смеси (модельная и реальная системы) и компонента – высаливателя (метанола).

В работе использовали неопентилгликоль фирмы "Perstorp" (содержание основного вещества 99.0 мас. %); формиат натрия марки "ч.д.а."; метанол $n_D^{30} = 1.3232$; реакционную смесь $n_D^{30} = 1.3640$–1.3660; дистиллированную воду $n_D^{30} = 1.3304$. В процессе работы твердые вещества хранили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция. Растворимость исходных веществ и их смесей определяли графоаналитическим методом сечений при 30°С [1, 2]. В качестве измеряемого физического свойства выбрали показатель преломления жидкой фазы, который измеряли на рефрактометре марки УРЛ модель 1 при 30°С.

Выбор температуры исследования связан с физико-химическими свойствами компонентов систем. При температуре ниже 30°С происходит образование кристаллогидратов формиата натрия (при 26°С образуется двухводный кристаллогидрат, а при понижении температуры до 15°С – трехводный кристаллогидрат), что приводит к резкому повышению вязкости растворов и затрудняет процесс кристаллизации неопентилгликоля. Увеличение температуры усложняет аппаратурное оформление процесса и повышает летучесть растворителя.

Полученные значения растворимости исходных веществ в воде хорошо согласуются с литературными данными [3, 4]. Система неопентилгликоль–формиат натрия–вода (реакционная смесь) изучена ранее в интервале температур 0–50°С [5]. Однако получаемый неопентилгликоль содержит более 2.0 мас. % формиата натрия, что сужает область его дальнейшего использования. Один из путей усовершенствования предлагаемого процесса – введение в систему нового компонента, который бы высаливал формиат натрия из растворов неопентилгликоля и позволял получать более чистый продукт. Анализ трехкомпонентных систем, содержащих метанол, показал, что он снижает растворимость формиата натрия в насыщенных растворах неопентилгликоля и его целесообразно использовать в качестве высаливателя.

В четырехкомпонентных системах неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода (реакционная смесь) изучены разрезы, проходящие через вершины твердых компонентов и точки, отвечающие отношению воды (реакционной смеси) и метанола 50 : 50, 75 : 25 и 90 : 10 соответственно. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–3.

Особый интерес представляет рассмотрение проекций разрезов системы неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–реакционная смесь на грани и разрезы тетраэдра состава системы неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода (рис. 1–3). Так как концентрация примесей в реакционной смеси неизвестна, то при проецировании точки состава реакционной смеси на грань тетра-

Таблица 1. Составы насыщенных растворов (мас. %) системы неопентилгликоль(I)–формиат натрия(II)–метанол(III)–вода(IV) при 30°C

I	IV	II	III	n_D^{30}	Равновесные фазы
			Система I–II–IV		
0.00	49.30	50.70	–	1.3935	HCOONa
1.00	49.00	50.00	–	1.3942	то же
2.56	48.64	48.80	–	1.3944	»
3.25*	48.40	48.35	–	1.3945	HCOONa + L_1
6.10	54.90	39.00	–	1.3877	$L_1 + L_2$
6.82	54.50	38.68	–	1.3885	то же
13.11	56.30	30.59	–	1.3870	»
13.90	55.60	30.50	–	1.3875	»
22.23	51.87	25.90	–	1.3926	»
24.55	50.90	24.55	–	1.3940	»
31.20	46.80	22.00	–	1.3990	»
41.12	41.13	17.75	–	1.4058	»
52.00	35.00	13.00	–	1.4115	»
68.13	24.30	7.57	–	1.4245	»
68.91	23.59	7.50	–	1.4242	»
74.64	18.66	6.70	–	1.4275	»
75.92*	17.30	6.78	–	1.4283	HCOONa + L_2
79.52	16.30	4.18	–	1.4300	то же
82.45	14.55	3.00	–	1.4310	»
84.57	13.70	1.73	–	1.4323	»
85.89*	12.00	2.11	–	1.4335	HCOONa + I
86.25	12.38	1.37	–	1.4335	I
87.25	12.11	0.64	–	1.4335	то же
87.80	12.20	0.00	–	1.4335	»
			Система I–II–III		
0.00	–	3.40	96.60	1.3290	HCOONa
19.52	–	2.38	78.10	1.4090	то же
29.37	–	2.10	68.53	1.4140	»
49.50	–	1.00	49.50	1.4195	»
83.75*	–	0.75	15.50	1.4210	HCOONa + I
83.00	–	0.17	16.83	1.4200	I
82.60	–	0.00	17.40	1.4190	то же
			Система I–III–IV		
88.00	12.00	–	0.00	1.4205	I
86.50	10.80	–	2.70	1.4240	то же
84.90	9.06	–	6.04	1.4265	»
84.00	6.40	–	9.60	1.4290	»
83.50	3.30	–	13.20	1.4310	»
82.60	0.00	–	17.40	1.4325	»
			Система II–III–IV		
–	49.30	50.70	0.00	1.3290	HCOONa
–	46.40	42.00	11.60	1.3440	то же
–	39.60	34.00	26.40	1.3590	»
–	31.70	20.75	47.55	1.3735	»
–	18.00	10.00	72.00	1.3850	»
–	0.00	3.40	96.60	1.3935	»

Таблица 1. Окончание

I	IV	II	III	n_D^{30}	Равновесные фазы
Разрез I–II – 50%-ный раствор III в IV					
0.00	36.15	27.70	36.15	1.3675	HCOONa
15.70	31.40	21.50	31.40	1.3770	то же
45.50	22.75	9.00	22.75	1.3945	»
79.25	10.075	0.60	10.07	1.4210	»
84.20*	7.65	0.50	7.65	1.4295	HCOONa + I
84.70	7.65	0.00	7.65	1.4300	I
Разрез I–II – 25%-ный раствор III в IV					
0.00	45.08	39.90	15.02	1.3805	HCOONa
13.10	39.30	34.50	13.10	1.3875	то же
36.25	27.19	27.50	9.06	1.4000	»
61.95	19.91	11.50	6.64	1.4190	»
79.36	14.88	0.80	4.96	1.4235	»
85.60*	10.42	0.50	3.48	1.4300	HCOONa + I
86.10	10.42	0.00	3.48	1.4305	I
Разрез I–II – 10%-ный раствор III в IV					
0.00	48.15	46.50	5.35	1.3885	HCOONa
2.78*	47.45	44.50	5.28	1.3915	HCOONa + L_1
9.22	47.05	38.50	5.23	1.3900	$L_1 + L_2$
12.90	46.44	35.50	5.16	1.3895	то же
41.50	37.35	17.00	4.15	1.3990	»
63.70	24.57	9.00	2.73	1.4100	$L_1 + L_2$
75.20*	16.92	6.00	1.88	1.4295	HCOONa + L_2
85.70*	11.52	1.50	1.28	1.4300	HCOONa + I
87.20	11.52	0.00	1.28	1.4290	I

* Эвтоника найдена экстраполяцией.

эдра вода–неопентилгликоль–формиат натрия (рис. 1) сделано следующее допущение: концентрации компонентов смеси (без учета примесей) рассчитаны по уравнению реакции образования неопентилгликоля и формиата натрия

$$(CH_3)_2CHCHO + HCHO + NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(CH_2OH)_2 + HCOONa$$

в предположении, что реакция идет до конца, а изомасляный альдегид и гидроксид натрия расходуются полностью только на образование неопентилгликоля и формиата натрия. Такой подход позволил установить влияние примесей на растворимость формиата натрия и неопентилгликоля. Однако вид диаграммы растворимости может быть уточнен при наличии конкретных данных о содержании примесей в реакционной смеси.

При сопоставлении изотермы растворимости системы неопентилгликоль–формиат натрия–вода с изотермой разреза неопентилгликоль–формиат натрия–реакционная смесь (рис. 1) установлено, что границы монотектической области разреза и системы практически совпадают, рост концентраций неопентилгликоля приводит к сдвигу поля кристаллизации формиата натрия к стороне формиат натрия–неопентилгликоль. Экстраполяция линии насыщенных растворов формиата натрия показала, что концентрация формиата натрия в эвтоническом растворе разреза значительно ниже, чем в аналогичном растворе системы неопентилгликоль–формиат натрия–вода. Таким образом, технологические примеси уменьшают растворимость формиата натрия в растворах неопентилгликоля.

Исследования показали, что метанол выступает как гомогенизатор для расслаивающихся смесей. С увеличением концентрации метанола в разрезах систем область расслаивания уменьшается и исчезает при концентрации метанола ~15% (рис. 1–3). При введении метанола суммарный высаливающий эффект в отношении формиата на-

Таблица 2. Составы насыщенных растворов системы неопентилгликоль (I)–формиат натрия(II)–метанол(III)–реакционная смесь(R) при 30°C

I	R	II	III	n_D^{30}	Равновесные фазы
			Система I–II–R		
0.00	81.00	19.00	–	1.3790	$L_1 + L_2$
26.54	61.94	11.52	–	1.4050	то же
41.12	50.26	8.62	–	1.4110	»
46.11	46.11	7.78	–	1.4120	»
51.21	41.89	6.90	–	1.4140	»
66.65	28.57	4.78	–	1.4200	»
76.75*	20.00	3.25	–	1.4295	HCOONa + L_1
77.60	19.40	3.00	–	1.4300	HCOONa
84.09*	14.84	1.07	–	1.4320	HCOONa + I
86.00	14.00	0.00	–	1.4330	I
0.00	67.50	32.50	–	1.3910	HCOONa + L_1 + L_2
			Система I–III–R		
82.60	0.00	–	17.40	1.4200	I
82.50	3.50	–	14.00	1.4220	то же
80.50	7.80	–	11.70	1.4245	»
79.00	12.60	–	8.40	1.4280	»
76.00	19.20	–	4.80	1.4330	»
86.00	14.00	–	0.00	1.4225	»
			Система II–III–R		
–	0.00	3.40	96.60	1.3425	HCOONa
–	19.70	1.50	78.80	1.3290	то же
–	37.30	6.75	55.95	1.3550	»
–	51.30	14.50	34.20	1.3690	»
–	64.00	20.00	16.00	1.3830	»
–	72.37	24.13	3.50	1.3875	»
–	73.33*	24.45	2.22	1.3880	HCOONa + L_1
–	71.54	27.00	1.46	1.3825	HCOONa + L_1 + L_2
–	67.50	32.50	0.00	1.3790	то же
–	79.50	18.12	2.38	1.3910	$L_1 + L_2$
–	81.34	17.00	1.66	1.3930	то же
–	81.00	19.00	0.00	1.3910	»
			Разрез I–II – 25%-ный раствор III в R		
0.00	45.08	39.90	15.02	1.3785	HCOONa
13.10	39.30	34.50	13.10	1.3880	то же
36.25	27.19	27.50	9.06	1.3980	»
61.95	19.91	11.50	6.64	1.4130	»
85.60*	10.42	0.50	3.48	1.4250	HCOONa + I
76.90	17.32	0.00	5.78	1.4255	I
			Разрез I–II – 10%-ный раствор III в R		
0.00	69.26	23.04	7.70	1.3850	HCOONa
16.30	58.68	18.50	6.52	1.3960	то же
39.50*	45.00	10.50	5.00	1.4060	HCOONa + L_1
46.25	41.62	7.50	4.67	1.4080	$L_1 + L_2$
57.30	34.38	4.50	3.82	1.4140	то же
67.50*	25.65	4.00	2.85	1.4190	HCOONa + L_2
74.62	22.39	0.50	2.49	1.4270	HCOONa
80.50*	17.10	0.50	1.90	1.4300	HCOONa + I
81.00	17.10	0.00	1.90	1.4310	I

* – Эвтоника найдена экстраполяцией.

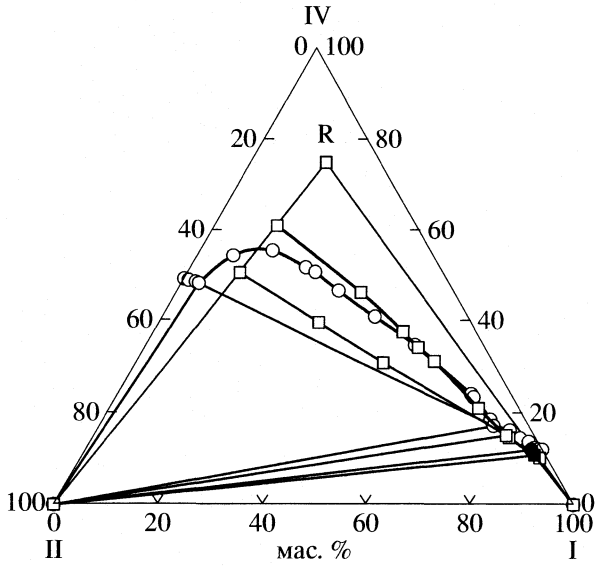


Рис. 1. Проекция разреза неопентилгликоль (I)–формиат натрия (II)–реакционная смесь (R) на грань тетраэдра неопентилгликоль–формиат натрия–вода (IV).

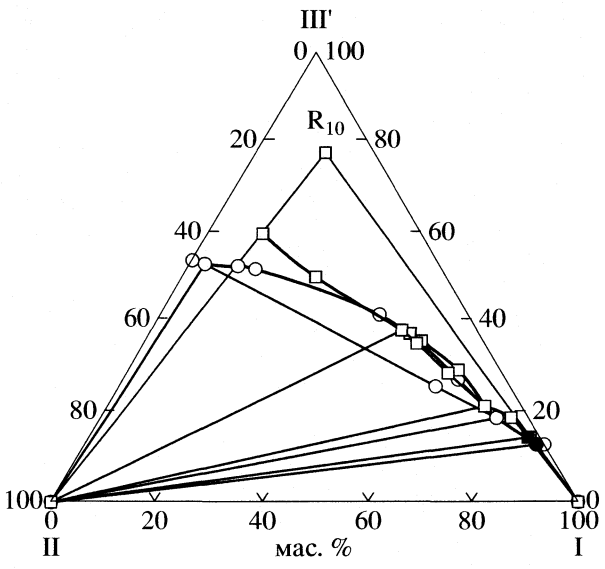


Рис. 2. Проекция разреза неопентилгликоль (I)–формиат натрия (II)–10%-ный раствор метанола (III') в реакционной смеси (R_{10}) на грань тетраэдра неопентилгликоль–формиат натрия–10%-ный водный раствор метанола.

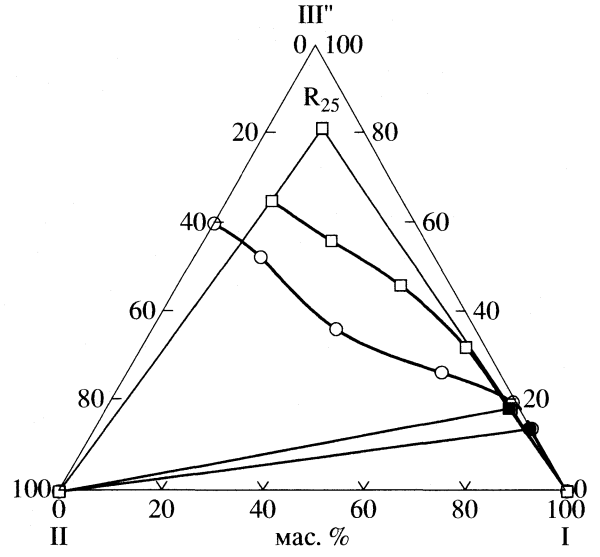


Рис. 3. Проекция разреза неопентилгликоль (I)–формиат натрия (II)–25%-ный раствор метанола (III") в реакционной смеси (R_{25}) на грань тетраэдра неопентилгликоль–формиат натрия–25%-ный водный раствор метанола.

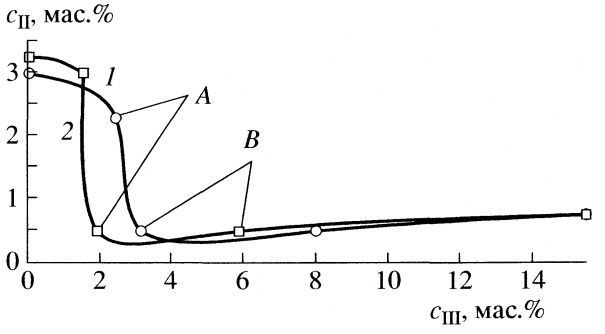


Рис. 4. Зависимости содержания формиата натрия (c_{II}) от концентрации метанола (c_{III}) в эвтонических растворах: *1* – система неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода, *2* – система неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–реакционная смесь; *A* и *B* – 10%- и 25%-ный растворы метанола.

трия усиливается. В разрезах с 10%-ным раствором метанола происходит уменьшение области монотектического равновесия в системе с реакционной смесью за счет расширения поля кристаллизации формиата натрия (рис. 2). Дальнейшее повышение концентрации метанола приводит к увеличению области кристаллизации формиата натрия, причем в системе с реакционной смесью этот эффект проявляется более ярко (рис. 3).

Зависимость содержания формиата натрия от концентрации метанола в эвтонических растворах (рис. 4) позволяет установить минимальную концентрацию метанола для максимального высаливания формиата натрия. Для системы с реакционной смесью оптимальная концентрация метанола в эвтоническом растворе составляет 2–4 мас. %, при этом содержание формиата натрия менее 0.5 мас. %.

На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет процессов получения неопентилгликоля и формиата натрия, предложена технологическая схема и осуществлен укрупненный лабораторный эксперимент. Расчет материального баланса процесса позволил оценить потери маточного раствора с твердой фазой на стадии фильтрации и при разделении двух жидких фаз. Они составляют не более 1.4%, что вполне приемлемо с точки зрения дальнейшего осуществления процесса на опытной установке. Практический выход неопентилгликоля составляет ~55% при содержании формиата натрия не более 0.3 мас. % в пересчете на сухое вещество.

Результаты научных исследований служат исходными данными для разработки технологии получения неопентилгликоля, основанной на кристаллизации целевого продукта из реакционной смеси, что приведет к снижению экологической опасности производства и упростит технологическую схему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1969.
2. *Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 11. С. 2630.
3. *Рудковский Д.М., Кецлах М.М., Эппель Ф.А.* Многоатомные спирты. Л.: Химия, 1972. С. 114.
4. Справочник по растворимости // Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л.: Наука, 1961–1963. Т. 1. Кн. 1. С. 137, 138. Т. 2. Кн. 1. С. 180.
5. *Кудряшов С.Ф., Васянин А.Н., Кудряшова О.С., Шеина М.В.* // Избранные главы физико-химического анализа. В 2 ч. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. Ч. 1. С. 79.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2006–2010

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 542.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Ni–Co–Fe

© 2006 г. А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман

Санкт-Петербургский политехнический университет, ОАО "Институт Гипроникель", Санкт-Петербург
E-mail: LBCym@nikel.spb.su

На основании данных о граничных двойных системах с применением геометрических моделей и метода Редлиха–Кистера рассчитаны интегральные термодинамические характеристики и активности компонентов в жидких сплавах системы Cu–Ni–Co–Fe при 1600°C.

К настоящему времени при термодинамическом описании жидких многокомпонентных металлических систем расчетные методы, основанные на использовании экспериментальных данных для граничных двойных систем, получили достаточно широкое распространение. В основе подхода лежит предпосылка, что термодинамические свойства жидких трехкомпонентных и более сложных систем определяются, прежде всего, парными взаимодействиями компонентов; тройные взаимодействия, как правило, не оказывают заметного влияния на термодинамические характеристики системы.

Ввиду высоких температур плавления чистых компонентов и близости химической природы исследование в жидком состоянии термодинамических свойств систем, включающих металлы семейства железа, требует применения сложной экспериментальной техники. Наиболее надежные результаты могут быть получены при использовании ячейки Кнудсена в сочетании с масспектрометрическим анализом паровой фазы. Применение расчетных методов при изучении такого рода многокомпонентных систем позволяет существенно сократить объем исследований.

Сведения обобщающего характера о термодинамических свойствах двойных жидких сплавов, содержащих железо, имеются в монографии [1]. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Fe–Ni изучались неоднократно, основные работы рассмотрены в обзоре [2]. Наиболее информативны исследования [3–5], их результаты достаточно хорошо согласуются между собой. В системе Fe–Ni наблюдаются умеренные отрицательные отклонения от идеального поведения (табл. 1).

Результаты исследований термодинамических свойств жидких сплавов системы Ni–Co суммированы в обзоре [6]. Наиболее надежными представляются результаты, полученные с помощью эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масспектрометрией [7]. Величина $\Delta G^{изб}$ отрицательна во всем интервале составов, однако, ее экстремальное значение составляет всего –0.550 кДж/моль.

Сведения об исследованиях термодинамических свойств жидких сплавов системы Fe–Co содержатся в монографии [1] и обзоре [8]. К числу наиболее надежных следует отнести результаты работ [9, 10]. Величина $\Delta G^{изб}$ для жидких сплавов системы Fe–Co при 1600°C положительна во всей области составов (табл. 1).

Жидкие сплавы меди с металлами семейства железа при 1600°C характеризуются положительными значениями $\Delta G^{изб}$ при всех составах (табл. 1). Рекомендуемые значения термодинамических функций содержатся в справочнике [11]. При оценке термодинамических свойств жидких сплавов системы Cu–Ni за основу приняты результаты [12, 13]. Термодинамические свойства жидких сплавов Cu–Fe также изучались неоднократно, к числу наиболее поздних и надежных исследований относятся работы [14, 15]. При рассмотрении всех результатов исследования этой системы мы остановились на работе [16], рекомендуемой также в монографии [1] и справочнике

Таблица 1. Интегральная молярная избыточная энергии Гиббса ($\Delta G^{изб}$, кДж/моль) двойных систем при 1600°C (x_1 – молярная доля первого компонента, стандартное состояние – чистые жидкие компоненты)

x_1	Cu–Ni	Co–Cu	Cu–Fe	Co–Ni	Ni–Fe	Co–Fe
0.1	1.33	3.01	3.05	–0.22	–0.66	0.14
0.2	2.68	5.04	4.98	–0.40	–1.25	0.40
0.3	3.69	6.30	6.44	–0.52	–1.80	0.73
0.4	4.39	6.95	7.28	–0.60	–2.33	1.09
0.5	4.73	7.07	7.49	–0.63	–2.76	1.35
0.6	4.67	6.68	7.11	–0.61	–3.02	1.42
0.7	4.20	5.81	6.36	–0.53	–2.93	1.32
0.8	3.33	4.41	5.17	–0.41	–2.40	1.06
0.9	2.04	2.49	3.26	–0.23	–1.41	0.66

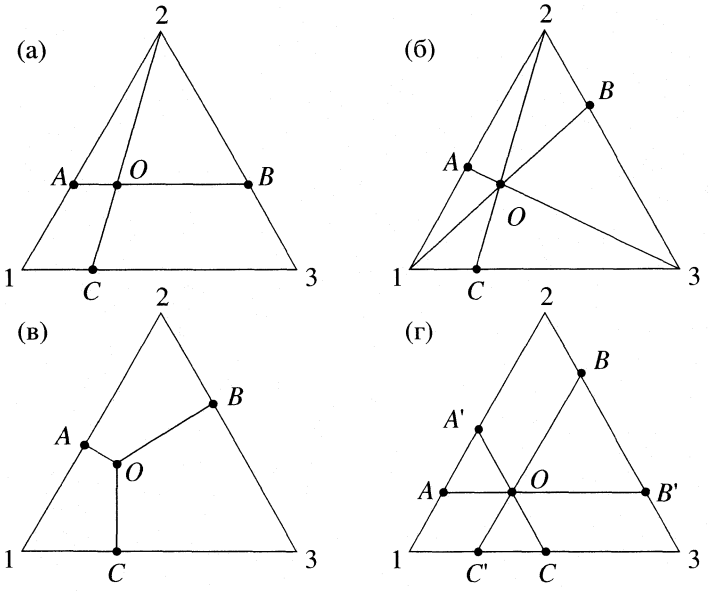


Рис. 1. Графические построения к расчетным методам Тупа (а), Колера (б), Муггиану (в) и Колине (г), пояснения в тексте.

[11]. Характер отклонений от идеального поведения в жидких сплавах системы Cu–Fe с помощью различных модельных представлений анализируется в [17, 18].

В отличие от систем Cu–Ni и Cu–Fe термодинамические свойства жидких сплавов системы Cu–Co относительно мало исследованы. Очень обстоятельна работа [19], выполненная методом ЭДС с применением твердого кислородпроводящего электролита ZrO_2 + MgO. Полученные результаты хорошо согласуются с более ранним исследованием [20], в котором для расчета активности компонентов (1422–1597°C) применялся метод масс-спектрометрии. Сводка рекомендуемых значений интегральной избыточной энергии Гиббса рассматриваемых двойных систем приведена в табл. 1.

Подробный анализ методов расчета термодинамических свойств жидких тройных металлических систем по данным о граничных двойных системах содержится в обзоре [21] и монографии [22]. В серии работ, посвященных расчетам термодинамических свойств тройных жидких металлических систем, образованных медью и металлами семейства железа [23–28], использовались методы, которые мы условно объединяем термином "геометрические", а также методы, основанные на аналитическом представлении исходных термодинамических данных для двойных систем с помощью степенных полиномов Редлиха–Кистера [22].

Геометрические модели делятся на две группы несимметричные и симметричные. В первом случае в алгоритм для расчета интегрального свойства закладывается неравноценное участие граничных двойных систем, результат расчета в определенной степени зависит от выбора того или иного расположения компонентов в тройной системе. Во втором случае расположение компонентов не влияет на конечный результат. Схемы типичных графических построений приведены на рис. 1. Точка *O* обозначает состав тройного сплава, для которого рассчитывается интегральное термодинамическое свойство. Точки *A*, *B* и *C* указывают на составы граничных двойных систем, интегральные термодинамические величины которых используются в расчетах. При применении модели рис. 1г возможны два варианта расчетов с использованием интегральных величин в точках *A*, *B* и *C* или в точках *A*', *B*', *C*'. Как правило, одновременно ведется расчет по двум вариантам и результаты усредняются. Ниже приведены расчетные формулы:

метод Тупа:

$$\Delta\Phi = \left[\frac{x_1}{1-x_2}\Delta\Phi_{12} + \frac{x_3}{1-x_2}\Delta\Phi_{23}\right]_{x_2,\, x_1/x_3} + (1-x_2)^2[\Delta\Phi_{13}]_{x_1/x_3,\, x_2=0}, \quad (1)$$

метод Колера:

$$\Delta\Phi = (x_1+x_2)^2[\Delta\Phi_{12}]_{x_1/x_2} + (x_2+x_3)^2[\Delta\Phi_{23}]_{x_2/x_3} + (x_1+x_3)^2[\Delta\Phi_{13}]_{x_1/x_3}, \quad (2)$$

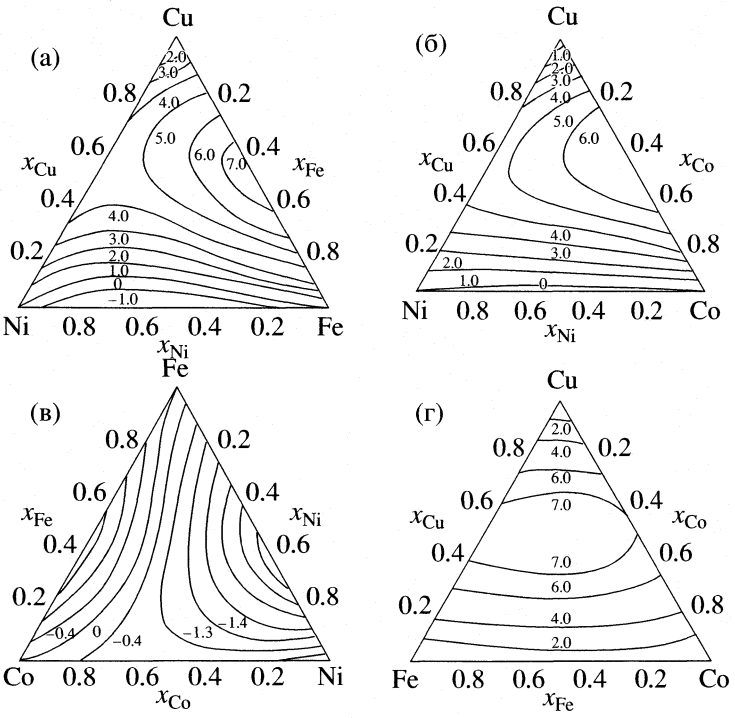


Рис. 2. Линии равных значений интегральной молярной избыточной энергии Гиббса (кДж/моль) в системах Ni–Cu–Fe (а), Ni–Cu–Co (б), Co–Fe–Ni (в), Fe–Cu–Co (г) при 1600°C.

метод Муггиану:

$$\Delta\Phi = \frac{4x_1x_3}{(2x_1+x_2)(2x_3+x_2)}[\Delta\Phi_{13}]_{x_3+x_2/2} + \frac{4x_2x_3}{(2x_2+x_1)(2x_3+x_1)}[\Delta\Phi_{23}]_{x_2+x_1/2} + \frac{4x_1x_2}{(2x_1+x_3)(2x_2+x_3)}[\Delta\Phi_{12}]_{x_1+x_{3/2}}, \quad (3)$$

метод Колине:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}\left\{\frac{x_1}{1-x_2}[\Delta\Phi_{12}]_{x_2} + \frac{x_2}{1-x_3}[\Delta\Phi_{23}]_{x_3} + \frac{x_3}{1-x_1}[\Delta\Phi_{13}]_{x_1} + \frac{x_2}{1-x_1}[\Delta\Phi_{12}]_{x_1} + \frac{x_3}{1-x_2}[\Delta\Phi_{23}]_{x_2} + \frac{x_1}{1-x_3}[\Delta\Phi_{13}]_{x_3}\right\}. \quad (4)$$

Функция $\Delta\Phi$ обозначает любую из трех интегральных молярных термодинамических величин: $\Delta G^{изб}$, ΔG или ΔH, вид расчетных уравнений для них одинаков. Схема рис. 1а иллюстрирует несимметричный метод, при его использовании компоненты, как правило, располагаются таким образом, чтобы система 1–3 обладала наименьшими отклонениями от идеального поведения. Модели Колера, Муггиану, Колине симметричны по индексам, нумерующим компоненты системы.

Как показано в работах [23, 24, 26, 27], расчеты с применением различных геометрических моделей, а также с помощью метода Редлиха–Кистера дают хорошо согласующиеся результаты. На рис. 2 приведены линии равных значений интегральной молярной избыточной энергии Гиббса для изученных тройных систем.

Недавно автор [29] с помощью усовершенствованного им метода, включающего ячейку Кнудсена и масс-спектрометр, изучил термодинамические свойства жидких сплавов системы Fe–Co–Ni. Полученные им значения активности компонентов очень хорошо согласуются с результатами наших расчетов [28]. Для системы Cu–Ni–Fe экспериментальные данные японских исследователей [30, 31] также согласуются с нашими результатами расчетов термодинамических характеристик жидких сплавов этой системы [23, 25].

Имеется относительно небольшое число работ, в которых рассмотрено распространение моделей, выраженных уравнениями (1)–(4), на четырехкомпонентные системы. В одной из них [32] на основании уравнения, относящегося к методу Тупа, получены зависимости для расчета как интегральных, так и парциальных молярных термодинамических величин. В работе [33] приводятся уравнения для расчета интегральных молярных

Таблица 2. Интегральная молярная избыточная энергия Гиббса ($\Delta G^{изб}$, кДж/моль) и активности компонентов i (i = 1–4) для некоторых составов четверной системы Cu–Fe–Ni–Co при 1600°C

x_1	x_2	x_3	$\Delta G^{изб}$	a_1	a_2	a_3	a_4
0.5	0.3	0.1	6.62	0.80	0.51	0.12	0.19
0.5	0.2	0.2	5.85	0.80	0.29	0.25	0.20
0.5	0.2	0.1	6.69	0.80	0.32	0.12	0.37
0.5	0.1	0.2	5.95	0.79	0.18	0.23	0.32
0.5	0.1	0.1	6.66	0.80	0.20	0.12	0.51
0.3	0.1	0.5	3.96	0.61	0.09	0.48	0.13
0.3	0.5	0.1	5.95	0.71	0.61	0.08	0.13
0.2	0.5	0.2	3.42	0.62	0.54	0.14	0.12
0.2	0.5	0.1	4.42	0.63	0.55	0.07	0.24
0.2	0.2	0.5	2.51	0.55	0.16	0.43	0.23
0.2	0.1	0.5	2.91	0.50	0.08	0.46	0.24
0.2	0.1	0.2	3.94	0.56	0.12	0.17	0.55
0.2	0.2	0.1	4.63	0.59	0.25	0.08	0.56
0.1	0.5	0.3	0.83	0.43	0.50	0.21	0.12
0.1	0.5	0.2	1.73	0.43	0.51	0.14	0.24
0.1	0.3	0.5	0.54	0.36	0.25	0.40	0.12
0.1	0.2	0.5	0.96	0.34	0.17	0.42	0.22
0.1	0.1	0.3	1.71	0.37	0.11	0.26	0.53
0.1	0.2	0.2	2.22	0.38	0.22	0.16	0.55
0.1	0.3	0.1	2.94	0.40	0.34	0.08	0.55

термодинамических величин четырехкомпонентных систем на базе методов Тупа, Колера и Муггиану с использованием данных не только о двойных системах, но и об одной или двух граничных тройных системах. Это позволяет оценивать интегральную величину при заданном составе разнообразными путями.

В основе работы [34] лежит предпосылка, что в реальных системах, как и в регулярных растворах, каждая бинарная система вносит свой независимый вклад в интегральную термодинамическую характеристику процесса смешения многокомпонентной системы. При таком подходе модели Колера и Муггиану при переходе к четырехкомпонентным системам остаются симметричными.

В разработанном нами программном обеспечении интегральные термодинамические характеристики системы Cu–Ni–Co–Fe рассчитывались при 1600°C с помощью уравнений, основанных на моделях Тупа, Колера и Муггиану. Наряду с интегральными величинами программа предусматривает определение активности каждого из компонентов при любом составе четверной системы. В основе этой операции лежит применение уравнения Гиббса–Дюгема к многокомпонентной системе по методу Даркена [35]. При операции дифференцирования для аналитического представления зависимости интегральной величины от состава по тому или иному разрезу применялся метод сплайн-функций. Программа предусматривает также возможность оценки парциальных молярных величин компонентов четверной системы без привлечения расчета интегральных величин и только на основе данных о граничных двойных системах. Для ряда составов системы Cu–Ni–Co–Fe результаты расчетов приведены в табл. 2. Какими-либо экспериментальными данными об активностях компонентов четверной системы для сопоставления с результатами расчетов мы не располагаем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баталин Г.И.* Термодинамика жидких сплавов на основе железа. Киев: Выща шк., 1982. 132 с.
2. *Lee B.J.* // CALPHAD. 1993. V. 17. № 3. P. 251.
3. *Kubaschewski O., Geider K.-H., Hack K.* // Z. Metallkunde. 1977. B. 68. № 5. S. 337.
4. *Conard B.R., McAneney T.B., Sridhar R.* // Met. Trans. B. 1978. V. 9B. № 9. P. 463.
5. *Rammensee W., Fraser D.G.* // Ber. Bunsengesel. Phys. Chem. 1981. B. 85. S. 588.
6. *Fernandez Guillermet A.* // Z. Metallkunde. 1987. B. 78. № 9. S. 639.
7. *Tomiska J, Nowotny H., Erdelyi L., Neckel A.* // Ber. Bunsengesel. Phys. Chem. 1979. B. 83. S. 1035.
8. *Fernandez Guillermet A.* // High Temper.-High Pressures. 1987. V. 19. № 5. P. 477.
9. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 5. P. 1403.
10. *Tomiska J., Neckel A.* // Z. Metallkunde. 1986. B. 77. № 10. S. 649.
11. *Белоусов А.А., Бахвалов С.Г., Алешина С.Н. и др.* Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов. Справочник. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
12. *Березуцкий В.В., Лукашенко Г.М.* // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 10. С. 1029.
13. *Турчанин М.А., Порохня С.В., Белевцов Л.В., Кохан А.В.* // Расплавы. 1994. № 4. С. 8.
14. *Турчанин М.А., Порохня С.В., Кохан А.В.* // Там же. 1995. № 1. С. 9.
15. *Турчанин М.А., Агравал П.Г.* // Порошковая металлургия. 2001. № 7–8. С. 34.
16. *Баталин Г.И., Судавцова В.С.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 2. С. 45.
17. *Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 11.
18. *Сорокин М.Л., Андрюшечкин Н.А., Николаев А.Г.* // Там же. 1996. № 6. С. 10.
19. *Taskinen P.* // Z. Metallkunde. 1982. B. 73. № 7. S. 445.
20. *Timberg L., Toguri J.M., Azakami T.* // Met. Trans. B. 1981. V. 12. B. June. P. 275.
21. *Hillert M.* // CALPHAD. 1980. V. 4. № 1. P. 1.

22. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б.* Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ "Академкнига", 2003. 334 с.
23. *Морачевский А.Г., Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1801.
24. *Морачевский А.Г., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б., Федорова Н.А.* // Там же. 2003. Т. 76. № 11. С. 1779.
25. *Морачевский А.Г., Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю.* // Там же. 2004. Т. 77. № 9. С. 1438.
26. *Морачевский А.Г., Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Цемехман Л.Ш.* // Там же. 2005. Т. 78. № 1. С. 59.
27. *Морачевский А.Г., Цымбулов Л.Б., Колосова Е.Ю., Цемехман Л.Ш.* // Там же. 2005. Т. 78. № 7. С. 1074.
28. *Морачевский А.Г., Колосова Е.Ю., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш.* // Там же. 2005. Т. 78. № 12. С. 1963.
29. *Tomiska J.* // J. Alloys and Compounds. 2004. V. 373. P. 142.
30. *Itagaki K., Hino M., Pagador R.U., Surapunt S.* // Ber. Bunsengesel. Phys. Chem. 1998. B. 102. № 9. S. 1304.
31. *Fujita Y., Pagador R.U., Hino M., Azakami T.* // J. Japan Inst. Metals. 1997. V. 61. P. 619.
32. *Jiran E., Jakob K.T.* // Metall. Trans. A. 1986. V. 17A. June. P. 1102.
33. *Li R.-Q.* // CALPHAD. 1989. V. 1. № 1. P. 61.
34. *Wang Z-C., Luck R., Predel B.* // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 117–118. P. 529.
35. *Darken L.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 7. P. 2909.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2011–2015

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОФОРМА И НЕКОТОРЫХ ПРОТОНОАКЦЕПТОРОВ

© 2006 г. В. Б. Новиков, Д. И. Абайдуллина, Н. З. Гайнутдинова, М. А. Варфоломеев, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: Vladimir.Novikov@ksu.ru

Методом калориметрии измерены энтальпии растворения хлороформа в различных протоноакцепторах и, наоборот, протоноакцепторов в хлороформе. На основе ранее предложенного уравнения рассчитаны энтальпии специфического взаимодействия, которые сопоставлены с имеющимися литературными данными по энтальпиям образования водородной связи хлороформа с протоноакцепторами. Сделан вывод о составе Н-комплексов, преимущественно образующихся при растворении протоноакцепторов в хлороформе. Показано, что при растворении в хлороформе простых эфиров преимущественно образуются комплексы состава 1 : 1, в то время как для ацетона, диметилформамида и диметилсульфоксида существенен вклад образования комплексов более сложного состава.

Образование водородной связи растворяемого вещества (A) с растворителем (S) вносит экзотермический вклад в энтальпию растворения ($\Delta H_p^{A/S}$ (перенос растворяемого вещества из стандартного состояния в раствор при предельном разбавлении) и энтальпию сольватации ($\Delta_{solv}H^{A/S}$) (перенос растворяемого вещества из парообразного состояния в раствор). Известно несколько методов выделения этого вклада из экспериментальных данных по энтальпиям растворения [1–3]. Общим ограничением этих методов является то, что протонодонор может быть только растворяемым соединением, но не растворителем, кроме того, для учета неспецифических взаимодействий с растворителем необходимо подобрать модельное соединение (имеющее подобную структуру, но не вступающее с растворителем в специфическое взаимодействие). Чаще всего в качестве модельного соединения использовались соответствующие метил-производные (например, модельным соединением для бутанола является метил-бутиловый эфир). Способность хлороформа выступать в качестве протонодонора хорошо известна [4–7], однако, необходимость использования модельного соединения делает вышеупомянутые методы выделения вклада водородной связи в энтальпию растворения неприменимыми для хлороформа, поскольку, например, соответствующее метилпроизводное (1,1,1-трихлорметилметан) также обладает слабыми протонодонорными свойствами из-за индуктивного эффекта трихлорметильной группы.

Недавно был предложен новый способ выделения вклада водородной связи растворяемого вещества с растворителем [8], не требующий использования модельных соединений. Отсутствие модельных соединений позволяет применять метод и в том случае, когда растворяемым веществом является не протонодонор, а протоноакцептор. В связи с последним положением, хлороформ, как протонодонорный растворитель, вызывает особый интерес, поскольку в отличие от других протонодоноров (например: спирты, амины и т.п.) он не проявляет заметных протоноакцепторных свойств. Это значит, что, являясь протонодонорным растворителем, он не ассоциирован за счет водородного связывания. Поэтому нет необходимости учитывать реорганизацию системы водородных связей растворителя при растворении в хлороформе протоноакцепторов (например, при растворении протоноакцепторов в спирте было бы необходимо учитывать не только образование водородных связей протоноакцептора со спиртом, но и сопутствующий этому разрыв водородных связей спирт–спирт). В настоящей работе мы рассчитывали энтальпии специфического взаимодействия хлороформа с различными протоноакцепторами по методу [8], используя как литературные [3, 4, 9, 10–16, 17–22], так и определенные нами энтальпии растворения для двух случаев: когда хлороформ является растворяемым веществом и когда он является растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии растворения (удельные величины на моль растворяемого вещества) определены при 298 K на калориметре, описанном в [23]. Объем растворителя в калориметрической ячейке со-

ставлял 110 мл, а навеска растворяемого соединения бралась приблизительно 0.04–0.06 г. При этом мольное отношение растворяемое вещество – растворитель составляло от 1 : 880 до 1 : 6500 в зависимости от мольных масс растворяемого соединения и растворителя. В качестве энтальпии растворения бралось среднеарифметическое значение из результатов четырех–шести измерений. Погрешность выполненных в работе калориметрических измерений (среднее отклонение от среднего) не превышала 1.5 кДж/моль.

Растворители и растворяемые соединения очищались и осушались по стандартным методикам [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпия специфического взаимодействия ($\Delta H^{A/S}_{вз(сп)}$) в соответствии с методом [8] рассчитывалась по уравнению (1):

$$\Delta H^{A/S}_{вз(сп)} = \Delta H^{A/S}_{р} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{р} - (\delta h^{S}_{пол} - \delta h^{C_6H_{12}}_{пол}) V^{A}_{x} - (a_{S_0} - b_{S_0}(\delta h^{S}_{пол})^{1/2}) \times \quad (1)$$
$$\times [\Delta H^{A/S_0}_{р} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{р} - (\delta h^{S_0}_{пол} - \delta h^{C_6H_{12}}_{пол}) V^{A}_{x}],$$

где $\Delta H^{A/S}_{р}$, $\Delta H^{A/C_6H_{12}}_{р}$ и $\Delta H^{A/S_0}_{р}$ – энтальпии растворения вещества A в растворителях S, циклогексане и S_0 (стандартный растворитель); $\delta h^{S}_{пол}$, $\delta h^{C_6H_{12}}_{пол}$ и $\delta h^{S_0}_{пол}$ – удельные относительные энтальпии образования полости для тех же растворителей; V^{A}_{x} – характеристический объем растворяемого вещества, определяемый по методу [25]; a_{S_0} и b_{S_0} – эмпирические коэффициенты, зависящие от выбора стандартного растворителя. Значения удельной относительной энтальпии образования полости для каждого растворителя в соответствии с работами [8, 26] рассчитывались делением энтальпии растворения какого-либо линейного (жидкого) алкана (обычно – *н*-гексана) в данном растворителе на величину объема молекулы алкана (V_x).

Согласно [8, 27] в качестве стандартного растворителя (S_0) может быть выбран любой растворитель (но не алкан), не вступающий с растворяемым веществом в специфическое в взаимодействие. Для растворяемых веществ – протонодоноров в качестве стандартного растворителя наиболее удобно выбрать тетрахлорметан (ТХМ). Однако, для некоторых растворяемых веществ – протоноакцепторов (например: триэтиламин, пиридин, диэтиловый эфир, диоксан и т.п.) наблюдается специфическое взаимодействие с тетрахлорметаном, как растворителем [27]. В таких случаях в качестве стандартного растворителя может быть взят, например, бензол. В свою очередь, для протонодоноров бензол, как стандартный растворитель, разумеется, непригоден, поскольку протонодоноры способны образовывать водородную связь с ароматическим кольцом бензола. В настоящей работе для хлороформа, как растворяемого вещества, использовался стандартный растворитель – тетрахлорметан ($a_{ТХМ} = 0.34$ и $b_{ТХМ} = 0.61$). При определении энтальпии специфического взаимодействия протоноакцепторов с хлороформом, как растворителем, в качестве стандартного растворителя использовался бензол (Bz) ($a_{Bz} = 0.20$ и $b_{Bz} = 0.38$).

Рассчитанные значения энтальпий специфического взаимодействия хлороформа (ХФ) с различными протоноакцепторами (B) для случаев, когда ХФ является растворяемым веществом ($\Delta H^{ХФ/B}_{вз(сп)}$) и растворителем ($\Delta H^{B/ХФ}_{вз(сп)}$) приведены в табл. 1.

Сравнение с имеющимися литературными данными полученных нами энтальпий специфического взаимодействия хлороформа с некоторыми протоноакцепторами ($\Delta H^{ХФ/B}_{вз(сп)}$) приведено в табл. 2. (В табл. 2 приведены данные из наиболее полного справочника по термодинамике образования водородной связи [28], и более поздние данные, полученные одним и тем же ИК-спектральным методом для дейтерохлороформа [29]). Значительное отклонение от данных [29] (3 кДж/моль) наблюдается только для пиридина. Для остальных протонакцепторов стандартное отклонение составляет 0.62 кДж/моль.

Соответствия же колонок наших данных и данных [28] практически нет (стандартное отклонение 3.9 кДж/моль). С нашей точки зрения, последнее сопоставление свидетельствует скорее о низком качестве литературных данных по хлороформу, приведенных в справочнике [28].

Энтальпии специфического взаимодействия хлороформа с протоноакцепторным растворителем ($\Delta H^{ХФ/B}_{вз(сп)}$) могут отличаться от энтальпий образования водородной связи ($\Delta H^{ХФВ}_{ВС}$) по нескольким причинам. Во-первых, возможно, не все молекулы растворяемого соединения образуют водородные связи с молекулами растворителя, а только часть их. Если степень закомплексованности существенно ниже единицы, то энтальпии специфического взаимодействия должны быть меньше по абсолютной величине. В [1] высказано мнение, что степень закомплексованности в среде чистого основания (т.е. в протоноакцепторном растворителе) близка к единице из-за большого избытка молекул протоноакцептора по отношению к протонодонору. Судя по данным табл. 2, это предположение справедливо (возможно, за исключением пиридина) и для такого протонодонора как

Таблица 1. Рассчитанные по (1) энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta H_{вз(сп)}^{ХФ/В}$ и $\Delta H_{вз(сп)}^{В/ХФ}$, кДж/моль), и исходные данные для расчета: энтальпии растворения (кДж/моль, 298 K) хлороформа в протоноакцепторах ($\Delta H_р^{ХФ/В}$), протоноакцепторов в хлороформе ($\Delta H_р^{В/ХФ}$), циклогексане ($\Delta H_р^{В/C_6H_{12}}$) и стандартном растворителе ($\Delta H_р^{В/S_0}$); удельные относительные энтальпии образования полости в протоноакцепторах ($\delta h_{пол}^{В}$, кДж/см^3); характеристические объемы молекул протоноакцепторов ($V_x^В$, см^3/моль)

Протоноакцептор (В)	$-\Delta H_{вз(сп)}^{ХФ/В}$	$-\Delta H_{вз(сп)}^{В/ХФ}$	$-\Delta H_р^{ХФ/В}$	$\delta h_{пол}^{В} \times 10^{-2}$ [8]	$\Delta H_р^{В/ХФ}$	$\Delta H_р^{В/C_6H_{12}}$	$V_x^В$ [8]	$\Delta H_р^{В/S_0}$
Бензол	2.5	1.5	1.3	5.02	−2.0 [21]	3.9	0.716	0
Толуол	3.3	2.8	2.7	2.58	−3.1 [21]	2.9 [22]	0.857	0.5 [16]
п-Ксилол	3.7	3.9	3.2	1.31	−3.8	3.6 [11]	0.998	1.1 [11]
Мезитилен	4.0	4.2	3.6	1.10	−2.8	4.1 [19]	1.139	2.6 [16]
Диэтиловый эфир	8.6	9.4	8.1 [22]	1.59	−9.3	2.0	0.731	0.8 [18]
Дибутиловый эфир	7.2	6.9	6.7	0.50	−6.0	1.6 [3]	1.295	2.5 [3]
Тетрагидрофуран	9.2	9.5	8.4 [10]	3.28	−10.6	3.2 [12]	0.622	−0.7 [20]
1,4-Диоксан	7.1	10.7	4.9 [10]	7.57	−11.0	8.4	0.681	−0.4
Диглим	12.8	22.6	11.1	6.25	−24.4	9.5	1.130	−1.6
Ацетон	7.3	9.8	5.1 [4]	7.65	−8.5	10.0	0.547	1.1
Диметилформамид	8.4	13.2	5.8	8.62	−12.3 [15]	13.6 [15]	0.647	0.4 [12]
Диметилсульфоксид	10.5	19.1	5.7 [4]	13.87	−13.8 [12]	17.5 [12]	0.613	4.8 [9]
Этилацетат	7.4	9.0	5.8	5.98	−8.7	7.3 [9]	0.747	0.5 [9]
Триэтиламин	13.5	12.3	13.0	0.43	−11.6 [4]	1.1 [12]	1.054	2.1 [17]
Анилин	2.4	5.7	−0.7	10.13	0.7 [14]	15.6 [13]	0.816	8.7 [17]
N,N-Диметиланилин	4.4	5.4	3.3	4.11	−5.4 [14]	6.4	1.098	0.7
Пиридин	7.5	8.2	5.6	6.66	−8.2 [12]	8.7	0.675	0.0 [17]
Ацетонитрил	4.9	6.7	1.5 [22]	10.66	−4.0	15.5	0.404	1.8
Нитрометан	3.7	3.2	−1.1 [22]	13.74	0.6	16.5 [22]	0.424	3.0
Метанол	6.4	6.8	5.0 [22]	5.42	9.1	24.3	0.308	18.4
Этанол	6.5	7.3	5.8	2.82	9.5	23.9	0.449	18.7
Пропанол-2	5.0	7.0	4.3	2.75	10.1	23.8	0.590	18.8
Бутанол-1	4.9	5.7	4.4	1.61	10.1	24.5	0.731	18.0
Гексанол-1	4.0	6.6	3.5	1.22	10.4	24.4	1.013	18.6
Октанол-1	3.3	6.5	2.8	1.12	11.0	24.6	1.295	18.7

Примечание. Стандартный растворитель S_0 для спиртов и анилина – тетрахлорметан, для остальных протоноакцепторов – бензол. По данным [25] приведенные значения $V_x^В$ должны быть умножены на 10^2.

хлороформ. Другой причиной несоответствия может быть эффект реорганизации растворителя. Если протоноакцепторный растворитель способен проявлять также и протонодонорные свойства (пример: спирты, анилин и т.п.), то он самоассоциирован за счет образования водородных связей молекул растворителя друг с другом. Соответственно, прежде чем образовать водородную связь с молекулами растворяемого соединения, молекулы растворителя должны разорвать водородные связи друг с другом. Это явление требует специального рассмотрения, поэтому данные для спиртов, анилина в табл. 2 не включены.

В том случае, когда растворителем является хлороформ, эффектом реорганизации растворителя можно пренебречь, поскольку хлороформ, как известно, не проявляет в заметной степени протоноакцепторных свойств и поэтому не самоассоциирован. Подтверждением этому может служить малая величина энтальпии специфического взаимодействия хлороформа с самим собой ($\Delta H_{вз(сп)}^{ХФ/ХФ}$), рассчитываемая по уравнению (1). Эта величина

Таблица 2. Энтальпии специфического взаимодействия хлороформа с некоторыми протоноакцепторами ($\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$) и литературные данные по энтальпиям образования водородной связи ($\Delta H^{ХФ\ldots В}_{ВС}$), взятые из [28] и [29] (дейтерохлороформ)

Протоноакцептор (В)	$-\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$	$-\Delta H^{ХФ\ldots В}_{ВС}$ [28]	$-\Delta H^{ХФ\ldots В}_{ВС}$ [29]
Бензол	2.5		2.7
Толуол	3.3	9.2	
Мезитилен	4.0	10.0	
Диэтиловый эфир	8.6		7.7
Дибутиловый эфир	7.2	9.8	7.6
Тетрагидрофуран	9.2		8.2
1,4-Диоксан	7.1	9.2	6.9
Ацетон	7.3	10.0	7.0
Диметилформамид	8.4	5.9	
Диметилсульфоксид	10.5	6.7	10.2
Этилацетат	7.4	10.5	
Триэтиламин	13.5	16.9	14.2
Пиридин	7.5	10.0	10.5

составляет –0.8 кДж/моль, что не превышает среднюю погрешность метода [8]. Для алифатических спиртов, например, эта величина приблизительно равна –18 кДж/моль [27].

Еще одной причиной различия величин $\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$ и $\Delta H^{ХФ..В}_{ВС}$ может быть возможность образования при растворении нескольких типов Н-комплексов. Величины $\Delta H^{ХФ..В}_{ВС}$ всегда относятся к определенному виду комплексов, а энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$) отражают усредненную величину (в соответствии с константами комплексообразования). Если хлороформ рассматривается, как растворяемое соединение, то можно ограничиться рассмотрением только одного типа комплексов (1 : 1), поскольку хлороформ имеет лишь одну протонодонорную группу. Даже если молекула протоноакцептора способна образовать водородные связи с двумя молекулами хлороформа, доля таких комплексов в протоноакцепторном растворителе должна быть незначительна из-за малого мольного отношения растворяемое вещество : растворитель. В условиях нашего калориметрического эксперимента это отношение для разных растворителей в среднем близко к 1 : 2000. Противоположная картина должна наблюдаться в том случае, когда в качестве растворяемого соединения берется протоноакцептор, обладающий несколькими потенциальными центрами координации протона, а в качестве растворителя хлороформ. Поскольку в этом случае соотношение хлороформ : протоноакцептор будет порядка 2000 : 1, в растворе должны преобладать комплексы с максимальным количеством молекул хлороформа. Например, кислородный атом в молекуле простых эфиров обладает двумя одинаковыми неподеленными электронными парами, то есть двумя потенциальными центрами координации протона. Соответственно, при растворении хлороформа в простых эфирах наиболее вероятно образование комплексов хлороформа 1 : 1, а при растворении эфиров в хлороформе мы вправе ожидать преобладания комплексов 1 : 2. Отметим, что, говоря о числе потенциальных центров координации протона, мы заранее не обсуждаем их одновременную доступность со стерической точки зрения или их неэквивалентность с электронной точки зрения (например, неподеленных пар при атомах азота и кислорода в амидах или при атомах кислорода и серы в диметилсульфоксиде). Существенным в данном случае является возможность образования Н-комплексов состава более чем 1 : 1. Осуществляется ли реально эта возможность, можно проанализировать, сопоставляя величины $\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$ и $\Delta H^{В/ХФ}_{вз(сп)}$ (табл. 1).

Из рассмотренных нами протоноакцепторов только одним потенциальным местом координации протона обладают бензол, толуол, ксилол, мезитилен и триэтиламин. Сопоставление двух указанных величин для этих соединений приведено в табл. 1. Из нее видно, что величины $\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$ и $\Delta H^{В/ХФ}_{вз(сп)}$ для этих соединений хорошо совпадают. Для остальных соединений с той или иной степенью вероятности можно предположить возможность образования комплексов более сложного состава, чем 1 : 1.

В действительности, для простых эфиров с одним кислородным атомом величины $\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$ и $\Delta H^{В/ХФ}_{вз(сп)}$ хорошо совпадают. С нашей точки зрения, это свидетельствует о том, что реально простые эфиры с хлороформом образуют по каким-то причинам (вероятно, стерического характера) только комплексы состава 1 : 1. Для простых эфиров с несколькими кислородными атомами величина в четвертой колонке табл. 1 больше, чем в третьей колонке, хотя соотношение между ними и оказывается меньше чем число кислородных атомов в молекуле. Необходимо отметить, что из-за возможной погрешности метода определения энтальпий специфического взаимодействия растворяемого вещества с растворителем [8], достоверно о различии величин $\Delta H^{ХФ/В}_{вз(сп)}$ и

$\Delta H^{В/ХФ}_{вз(сп)}$ можно говорить только в том случае, когда разность превышает 2 кДж/моль. В связи с этим, с достаточной степенью уверенности об образовании комплексов более сложного состава, чем 1 : 1, из оставшихся протоноакцепторов можно говорить для ацетона, диметилформамида и диметилсульфоксида (разность двух величин соответственно 2.5, 4.8 и 8.6 кДж/моль – табл. 1).

Таким образом, в настоящей работе показана применимость разработанного ранее метода выделения энтальпии специфического взаимодействия растворяемого вещества с растворителем для определения энтальпий водородной связи хлороформа с различными протоноакцепторами. При растворении в хлороформе таких соединений как ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан и диглим существенное влияние на энтальпию специфического взаимодействия оказывает образование комплексов более сложного состава, чем 1 : 1. В то же время, простые эфиры с одним атомом кислорода (диэтиловый и дибутиловый эфиры, тетрагидрофуран) несмотря на наличие в их молекуле двух одинаковых неподеленных пар, по-видимому, образуют в среде хлороформа преимущественно комплексы состава 1 : 1.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32734-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arnett E.M., Murty T.S.S.R., Schleyer P.V.R., Joris L.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 23. P. 5955.
2. *Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1441.
3. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 2. P. 342.
4. *Matsui T., Hepler L.G., Fenby D.V.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 20. P. 2397.
5. *Kleeberg H., Eisenberg C., Zinn T.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 240. P. 175.
6. *Hobza P., Spirko V., Havlas Z. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 299. № 2. P. 180.
7. *Barnes A.J.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 704. № 1–3. P. 3.
8. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
9. *Drago R.S., Nozari M.S., Vogel G.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 1. P. 90.
10. *Duer W.C., Bertrand G.L.* // Ibid. 1974. V. 96. № 5. P. 1300.
11. *Fuchs R., Young T.M., Rodewald R.F.* // Ibid. 1974. V. 96. № 14. P. 4705.
12. *Spencer J.N., Sweigart J.R., Brown M.E. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 24. P. 2237.
13. *Spencer J.N., Gleim J.E., Hackman M.L. et al.* // Ibid. 1978. V. 82. № 5. P. 563.
14. *Spencer J.N., Gleim J.E., Blevins C.H.* // Ibid. 1979. V. 83. № 10. P. 1249.
15. *Spencer J.N., Berger E.M., Powell C.R. et al.* // Ibid. 1981. V. 85. № 9. P. 1236.
16. *Fuchs R., Peacock L.A., Stephenson W.K.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 15. P. 1953.
17. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Ibid. 1985. V. 63. № 9. P. 2540.
18. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Ibid. 1985. V. 63. № 9. P. 2535.
19. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Ibid. 1985. V. 63. № 9. P. 2529.
20. *Goralski P., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. № 9. P. 3083.
21. *Catalan J., Gomez J., Couto A., Laynez J.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 5. P. 1678.
22. *Trampe D.M., Eckert C.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. № 1. P. 112.
23. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
24. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
25. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. № 4. P. 243.
26. *Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 10. С. 2154.
27. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Klimovitskii A.E.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 11. P. 1132.
28. *Joesten M., Schaad L.* Hydrogen bonding. N.Y.: Marcel Dekker, 1974. P. 622.
29. *Iogansen A.V.* // Spectrochim. Acta. A. 1999. V. 55. P. 1585.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2016–2019

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 54-145.2;544-971

ЭНТАЛЬПИИ ПЕРЕНОСА МЕБИКАРА ИЗ ВОДЫ В ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ КАРБАМИДА И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ПРИ 298.15 K

© 2006 г. В. К. Абросимов, Е. В. Иванов, Д. В. Батов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: vxa@isc-ras.ru

Измерены стандартные молярные энтальпии растворения мебикара (М*б*КА) в водных растворах карбамида (КА), 1,3-диметилкарбамида (1,3-ДМКА) и 1,1,3,3-тетраметилкарбамида (ТМКА) различной моляльности, а также энтальпии разбавления растворов указанных соединений при 298.15 K. Обнаружен нетривиальный вид концентрационной зависимости энтальпии переноса М*б*КА из воды в водные растворы 1,3-ДМКА. На основании анализа энтальпийных параметров МакМиллана–Майера парных межчастичных взаимодействий показано, что гидратацию М*б*КА следует рассматривать как суперпозицию двух механизмов – гидрофобного и гидрофильного, с преобладанием второго.

Полифункциональные биологически активные соединения представляют большой интерес для современной технологии лекарственных препаратов [1]. Среди них важное место занимают *бис*-карбамид и его алкилзамещенные производные. В частности, тетраметил-*бис*-карбамид (далее – М*б*КА) применяется в фармакотерапии как препарат "Мебикар" [2–4].

Среди многих факторов, определяющих биологическую активность этих соединений в водных средах, следует особо выделить природу, число и положение гидрофильных и гидрофобных центров в их молекулах, а также доступность донорных и акцепторных центров последних к образованию Н-связей с молекулами растворителя. При решении проблем, связанных с установлением природы межчастичных взаимодействий в биологически активных водных средах, содержащих бициклические алкилпроизводные карбамида, необходимы данные о термодинамических свойствах этих систем.

В настоящей работе приводятся и анализируются результаты калориметрического определения стандартных (отнесенных к бесконечному разбавлению) молярных энтальпий растворения $\Delta_{sol}H_n^\infty$ М*б*КА в водных растворах карбамида (КА), 1,3-диметилкарбамида (1,3-ДМКА) и 1,1,3,3-тетраметилкарбамида (ТМКА)[1] различной моляльной концентрации $c_{m,3}$, а также молярных энтальпий разбавления $\Delta_{dil}H_{n,2(3)}^{c_m}$ растворов указанных соединений при 298.15 K.

[1] Подстрочными индексами 1, 2 и 3 обозначены свойства соответственно воды, М*б*КА и КА, 1,3-ДМКА или 1,1,3,3-ТМКА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали: – М*б*КА [2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазобицикло(3,3,0)октандион-3,7] квалификации "*фармакопейно чистый*" (согласно представленному изготовителем сертификату качества)[2] – с содержанием основного вещества 99.5 ± 0.1 мас. % (нерастворимые в воде и спирте примеси в препарате не обнаружены); – КА (Aldrich, *analytical grade*), 1,3-ДМКА (Aldrich, *analytical grade*) и ТМКА (Aldrich, *analytical grade*, содержание воды менее 0.1 мас. %) – без дополнительной очистки. Перед проведением измерений все кристаллические препараты высушивали в вакуумном шкафу при $p \approx 10^{-2}$ мм Hg и $t = 60°C$ в течение двух суток и хранили в эксикаторе над P_2O_5. Воду деионизировали и дважды перегоняли до удельной электропроводности бидистиллята ~1.3×10^{-5} См/м.

Энтальпии растворения измеряли при (298.15 ± ± 0.005) K на герметичном изопериболическом калориметре ампульного типа с реакционным сосудом емкостью ~60 см^3. Погрешность измерения единичных тепловых эффектов не превышала 0.2%. Тестирование калориметра проводили путем определения энтальпии растворения KCl в воде при 298.15 K. Полученная из 10 опытов средняя величина $\Delta_{sol}H_n^\infty$ (KCl) = (17.23 ± 0.07) кДж/моль соответствовала рекомендованному в [5] значению: (17.217 ± 0.042) кДж/моль. Подробное описание калориметрического комплекса приведено в [6].

[2] Препарат синтезирован и очищен (отмывкой в диэтиловом эфире с последующей двукратной рекристаллизацией из смеси этанола с хлороформом [2]) в ООО "Автоматизированные технологии" (г. Вологда). Авторы выражают признательность профессорам Б.Д. Свиридову и Ю.А. Лебедеву за оказанное содействие в получении исследованного образца М*б*КА.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Измерения энтальпий растворения показали, что величины $\Delta_{sol}H_n^c$ в области высоких разведений не зависят (в пределах погрешности) от c_m. Поэтому полученные из пяти – шести измерений среднеарифметические значения энтальпий растворения $|\Delta_{sol}H_n^c|_{cp}$ приняты равными $\Delta_{sol}H_n^\infty$.

Численные значения $\Delta_{sol}H_n^\infty$ (298.15 K) приведены в таблице.

На рис. 1 представлены предельные молярные энтальпии переноса $\Delta_{tr}H_{n,2}^\infty$ М*б*КА из воды в водные растворы КА, 1,3-ДМКА и ТМКА различной концентрации. Величины $\Delta_{tr}H_{n,2}^\infty$ рассчитывали как разность между $\Delta_{sol}H_{n,2}^\infty$ М*б*КА в растворах карбамидов и в чистой воде, поэтому они тождественны разности энтальпий сольватации $\Delta_{sol}H_{n,2}^\infty$ моля молекул М*б*КА в H_2O и в бинарном растворе, в котором КА, ДМКА и ТМКА играют роль своего рода сорастворителя.

На рис. 2 приведены энтальпийные параметры парных взаимодействий h_{22}, h_{33} и h_{23} (как уже упоминалось выше: 2 – М*б*КА, 3 – КА, 1,3-ДМКА или ТМКА). Численные значения h_{22}, h_{33} и h_{23} оценивали на основе формализма теории Мак-Миллана–Майера [1, 9, 10] из данных соответственно по энтальпиям разведения и переноса.

Обработка методом наименьших квадратов концентрационных зависимостей $\Delta_{dil}H_n^{c_m}$ по модели [1, 9] $\Delta_{dil}H_n^{c_m}(c_{m,2(3),i} \longrightarrow c_{m,2(3),f}) = h_{22(33)}(c_{m,2(3),f} - c_{m,3(3),f}) + \ldots$, где $c_{m,i}$ и $c_{m,f}$ – начальная и конечная моляльности раствора компонентов 2 или 3, позволила оценить энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{22} и h_{33}.

Для оценки h_{23} зависимость $\Delta_{tr}H_n^\infty$ от молярной доли сорастворителя x_3 выражали в виде разложения в ряд по степеням концентрации $\Delta_{tr}H_n^\infty = a_1x_3 + a_2x_3^2 + \ldots$ [10]. При $1/x_3 \longrightarrow \infty$ $a_1 = 2h_{23}/M_1$, где M_1 – молярная масса растворителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предельные молярные энтальпии растворения по определению не содержат вкладов от взаимодействия между молекулами растворенного вещества. Поэтому изменения $\Delta_{sol}H_{n,2}^\infty$ при вариации состава растворителя являются, по существу, макроскопическим откликом на микроскопические перемены, происходящие в составе и структуре сольватного окружения растворенного вещества и, как следствие, в энергетике межчастичных взаимодействий.

Стандартные молярные энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H_n^\infty$, кДж/моль) М*б*КА в H_2O и водных растворах КА, 1,3-ДМКА и ТМКА при 298.15 K

$c_{m,3}(x_3)$	H_2O – КА	H_2O – 1,3-ДМКА	H_2O – ТМКА
0	3.67 ± 0.01	3.67 ± 0.01	3.67 ± 0.01
0.500 (0.0089)	2.76 ± 0.03	3.29 ± 0.03	3.99 ± 0.02
1.000 (0.0177)	2.01 ± 0.02	3.26 ± 0.04	4.46 ± 0.04
2.000 (0.0348)	0.86 ± 0.02	4.11 ± 0.01	5.76 ± 0.03
3.000 (0.0513)	0.14 ± 0.02	4.43 ± 0.03	6.32 ± 0.10

Примечание. Полуширину доверительного интервала ($\pm\xi_m$) значений $\Delta_{sol}H_n^\infty$ определяли по формуле Питерса [7] для среднеквадратичной погрешности с поправкой на критерий Стьюдента $t_{0.95} = 2.78$ [8]: $\xi_m = 5t_{0.95}\sum_{i=1}^{n}|x_i - \bar{x}|/[4n(n-1)^{1/2}]$, где n – число измерений, $x_i = \Delta_{sol}H_n^c$ и $\bar{x} = |\Delta_{sol}H_n^c|_{cp}$.

Из данных таблицы и рис. 1 следует, что введение в состав растворителя КА или его производных приводит к существенно различающимся эф-

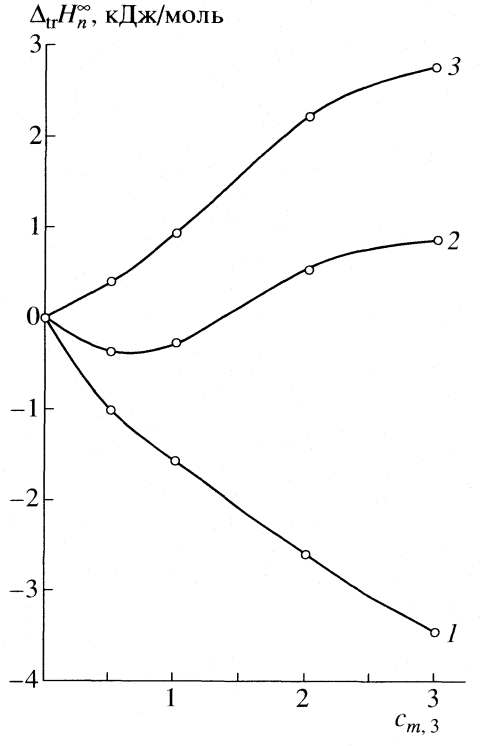


Рис. 1. Зависимости стандартных молярных энтальпий переноса мебикара в водные растворы карбамида (*1*), 1,3-диметилкарбамида (*2*) и 1,1,3,3-тетраметилкарбамида (*3*) от моляльной концентрации ($c_{m,3}$) "сорастворителя" при 298.15 K.

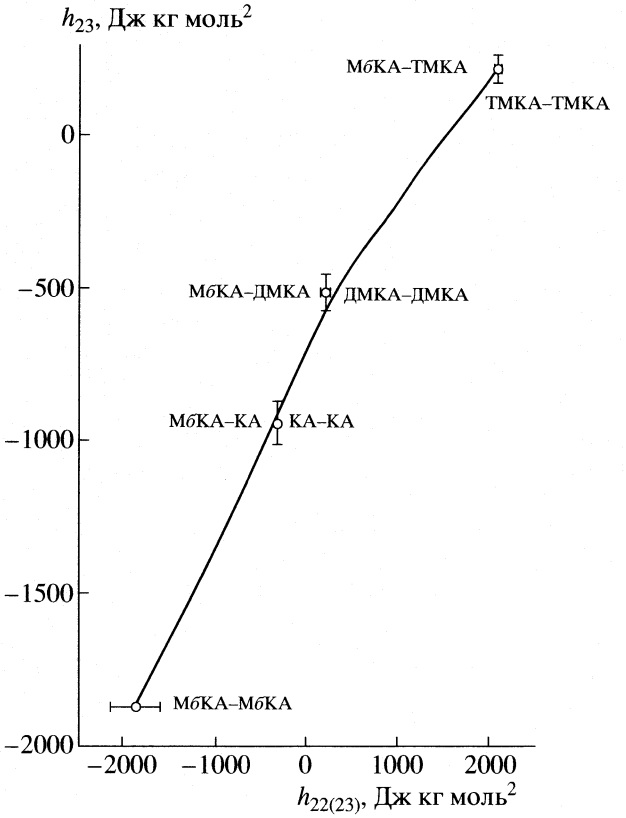


Рис. 2. Корреляционная зависимость между энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий в водных растворах мебикара, карбамида и его метилзамещенных производных ($h_{22(33)}$) и водных растворах мебикара с добавками последних (h_{23}).

фектам. При увеличении концентрации КА процесс растворения МбКА становится все более экзотермическим, а с ростом содержания ДМКА и ТМКА – более эндотермическим.

Концентрационная зависимость энтальпий переноса $\Delta_{tr}H_n^\infty$ МбКА в растворы 1,3-ДМКА имеет уникальный вид. Малые добавки 1,3-ДМКА вызывают усиление сольватации МбКА ($\Delta_{tr}H_n^\infty < 0$), в то время как большие его добавки сольватацию МбКА ослабляют ($\Delta_{tr}H_n^\infty > 0$). Подобный ход концентрационной зависимости $\Delta_{tr}H_n^\infty$ для бинарных смесей вода – неэлектролит ранее не наблюдался [11].

Обнаруженное различие во влиянии концентрации карбамидов на $\Delta_{sol}H_{n,2}^\infty$ связано с тем, что КА, 1,3-ДМКА и ТМКА гидратируются по существенно отличающимся механизмам. Первый из них гидратируется по гидрофильному механизму с образованием Н-связанных кластеров КА – $x$$H_2O$ [1, 12]. Молекулы КА легко встраиваются в пустоты структуры воды, производя при этом ее реорганизацию (разрушение), особенно заметную в области групп NH_{trans}. Появление в этой области более подвижных молекул H_2O способствует усилению гидратации молекул МбКА.

При метилировании молекул КА начинает проявляться гидрофобный механизм гидратации. Около неполярных групп CH_3 образуются клатраты из молекул H_2O с более устойчивой, чем *in bulk*-структурой. Вовлечение молекул воды в клатраты приводит к ослаблению гидратации МбКА. Это особенно сильно проявляется при добавлении в воду ТМКА, молекулы которого способны выступать только в роли акцептора Н-связи.

Симметрично замещенная молекула 1,3-ДМКА имеет два акцепторных и два донорных центра и может принимать участие как в образовании водных кластеров около групп CH_3, так и в образовании агрегатов 1,3-ДМКА–$x$$H_2O$, причем алкильное замещение создает стерические препятствия к образованию Н-связей аминогруппой [10]. Кроме того, группы CH_3 в *цис*-положении и примыкающие к карбонильной группе, оказывают сильное индукционное влияние на электронную структуру последней, ослабляя ее способность к образованию водородных связей [10]. Все это приводит к конкуренции между гидрофильным и гидрофобным механизмами гидратации. По-видимому, изменение с ростом концентрации 1,3-ДМКА соотношения между указанными вкладами в общий эффект гидратации и является основной причиной появления S-образной зависимости $\Delta_{tr}H_n^\infty$ от x_3 (см. рис. 1).

Механизм гидратации МбКА качественно близок к рассмотренному для 1,3-ДМКА. Молекула МбКА имеет четыре протоноакцепторных центра на карбонильных атомах кислорода и два протонодонорных центра на атомах водорода, связанных с первым и пятым атомами углерода (“глиоксалевого мостика”) в бицикле $[(CH_3)_2N_2CO]_2C_2H_2$. Рассматривая сольватацию МбКА в бинарном растворителе, необходимо также учитывать вклады от взаимодействия ее гидратированных молекул с гидратированными молекулами КА, 1,3-ДМКА и ТМКА, сопровождающегося перекрыванием их гидратных *ко-сфер*. Как показывают данные рис. 2, эти эффекты связаны не только с усилением или ослаблением сольватации МбКА за счет разрушения структуры воды гидрофильным КА и стабилизации ее гидрофобными фрагментами 1,3-ДМКА и ТМКА, но и с межчастичными взаимодействиями МбКА с КА ($h_{23} < 0$, притяжение) и его производными ($h_{23} > 0$, отталкивание).

Отрицательные по знаку величины h_{33} для гидрофильно гидратирующихся молекул КА свидетельствуют об их достаточно сильном взаимодействии между собой с образованием гидроразделенных пар. Молекулы 1,3-ДМКА испытывают

незначительное отталкивание ($h_{33} > 0$). При переходе к гидрофобным молекулам ТМКА отталкивание многократно возрастает, хотя перекрывание качественно однородных по типу гидратации *ко-сфер* казалось бы должно способствовать ассоциации. В то же время, как было показано в [13], перекрывание *ко-сфер* гидрофобной гидратации приводит к значительному усилению клатратообразования около групп CH_3, что и способствует разобщению частиц. Последний эффект в случае ТМКА, по всей видимости, превалирует над первым.

Наиболее интересным, на наш взгляд, является факт феноменально резкого изменения характера межчастичных взаимодействий при переходе от ТМКА к М*б*КА. Молекулы М*б*КА в водной среде сильно ассоциированы, несмотря на наличие (как и у ТМКА) четырех групп CH_3. Мы полагаем, что гидрофильная составляющая гидратации М*б*КА значительно преобладает над гидрофобной. Этот вывод подтверждают данные по h_{23}, которые показывают, что КА сильно взаимодействует с М*б*КА за счет избирательного перекрывания *ко-сфер* гидрофильной гидратации [13]. Перекрывание *ко-сфер* гидрофобной и гидрофильной гидратации ТМКА и М*б*КА приводит к отталкиванию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32957).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биологически активные вещества в растворах: Структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. В.К. Абросимова, А.И. Агафонова, Р.В. Чумаковой и др. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. *Кутепов А.М., Лебедев Ю.А., Свиридов Б.Д.* / Патент РФ № 2108098 от 10.04.1998 г.
3. *Машковский Б.Д.* Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2000. Т. 1. С. 86.
4. *Атавин Е.Г., Голубинский А.В., Кравченко А.Н. и др.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 430.
5. *Parker V.B.* / NSRDS NBS-2 Report. Washington: US Gov., 1965. 103 p.
6. *Абросимов В.К., Королев В.В.* // Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Под ред. И.С. Перелыгина, Л.Л. Киммтиса, В.И. Чижика и др. М.: Наука, 1995. С. 239.
7. *Сквайрс Дж.* Практическая физика. М.: Мир, 1971. 246 с.
8. *Гришин В.К.* Статистические методы анализа и планирование экспериментов. М.: Изд-во МГУ, 1975. 128 с.
9. *Franks F., Pedley M., Reid D.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. № 2. P. 359.
10. *Bloemendal M., Rouw A.C., Somsen G.* // Ibid. 1986. V. 82. № 1. P. 53.
11. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
12. *Tanaka H., Touhara H., Nakanishi K., Watanabe N.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5170.
13. *Desnoyers J.E., Arel M., Perron G., Jolicoeur C.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3346.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2020–2025

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123

ОБ АДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ

© 2006 г. В. В. Сергиевский, А. М. Рудаков

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
E-mail: vserg@mail333.com

Проведен анализ общепринятых методов расчета коэффициентов активности компонентов бинарных водных растворов. Показано, что использование осмотических коэффициентов во вспомогательных расчетах снижает точность оценок коэффициентов активности. Исследована возможность расчета коэффициентов активности растворенного вещества через концентрационные зависимости коэффициентов активности воды. Установлено, что для слабых электролитов стандартное допущение о полной диссоциации затрудняет интерпретацию данных по гетерогенным равновесиям.

Коэффициенты активности компонентов растворов электролитов ($\gamma_\pm$) и неэлектролитов (γ) являются основной термодинамической характеристикой отклонений от идеальности. Ежегодно предлагаются десятки новых моделей растворов, уравнения которых содержат эмпирические параметры. Проверку адекватности моделей и определение значений параметров обычно проводят моделированием концентрационных зависимостей коэффициентов активности. В этих целях чаще всего используют сведения о термодинамических свойствах водных растворов сахарозы и различных электролитов, которые приведены в монографии Робинсона и Стокса [1] в виде таблиц активности воды (a_w), осмотических коэффициентов (φ) и коэффициентов активности для стандартных сеток концентраций.

Уязвимым местом процедуры установления адекватности моделей "экспериментальным" данным по γ и $\gamma_\pm$ является то, что сведения о погрешности их значений обычно остаются неизвестными. Цель настоящей работы – анализ модельных представлений, которые используются при расчете коэффициентов активности компонентов бинарных растворов по данным электрохимических и изопиестических измерений.

Расчет $\gamma_\pm$ по электрохимическим измерениям. Ограничимся примером расчета значений $\gamma_\pm$ электролитов 1–1 в воде по ЭДС (E) в ячейках без переноса вещества. Связь E и $\gamma_\pm$, определена законом Нернста:

$$E = E^0 - \nu k^0 \ln(m\gamma_\pm), \qquad (1)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, $k^0 = RT/F$, R, T, F – универсальная газовая постоянная, абсолютная температура и постоянная Фарадея соответственно, m – моляльность раствора, ν – число ионов, на которое диссоциирует молекула электролита при полной диссоциации. Поскольку значение E^0 не известно, его получают, измерив E при $m = 0.1$ моль/кг и подставив значение $\gamma_\pm$, вычисленное с использованием того или иного приближения модели Дебая–Хюккеля при этой же концентрации. Затем значения $\gamma_\pm$ рассчитывают по данным о E, полученным для различных концентраций раствора [1].

Таким образом, в методике расчета $\gamma_\pm$ используются модель Дебая–Хюккеля и предположение о полной диссоциации электролита. Последнее предположение автоматически используют для растворов любых электролитов, и даже не учитывают как допущение. В водных растворах электролитов особенно с числом частиц, отличным от 1–1, например, АТФ или фосфорной кислоты, подобное допущение зачастую является слишком сильным, поскольку приводит к чрезвычайно низким значениям $\gamma_\pm$ даже при небольших концентрациях раствора.

Расчет $\gamma_\pm$ по осмотическим коэффициентам. В последние годы разработано большое количество новых методов экспериментального определения активности воды. Вместе с тем, процедура расчета коэффициентов активности растворенных веществ по активности растворителя остается практически неизменной. Она предусматривает преобразование данных в значения осмотического коэффициента

$$\varphi = -\frac{n_w^0}{\nu m} \ln a_w, \qquad (2)$$

и переход к коэффициентам активности с использованием соотношения

$$\ln\gamma_{\pm} = \varphi - 1 + \int_0^m \frac{\varphi - 1}{m}\, dm, \qquad (3)$$

где n_w^0 – количество вещества в килограмме воды, моль. Для расчета значений $\gamma_{\pm}$ зависимость φ описывают, например, полиномом вида:

$$\varphi = 1 + \frac{|z_+ z_-| A_\gamma}{B_\gamma I} \times \left[\ln(1 + B_\gamma\sqrt{I})^2 + \frac{1 - (1 + B_\gamma\sqrt{I})^2}{1 + B_\gamma\sqrt{I}} \right] + \sum_{i=1}^{N} C_i m^i, \qquad (4)$$

где A_γ и B_γ – константы, определяемые моделью Дебая–Хюккеля, I – ионная сила, C_i – коэффициенты полинома, являющиеся подгоночными параметрами, N – степень полинома. Затем полином (4) подставляют в (3) и интегрируют. Уравнение (2) также записано в предположении о полной диссоциации электролита, а первые два члена (4) получены в рамках модели Дебая–Хюккеля. Следовательно, указанные выше модельные допущения характерны и для этого метода. Более того, возникает достаточно большой произвол, связанный не только с видом полинома, но и с определением его степени. Например, для адекватного описания результатов различных авторов, полученных для водных растворов $CaCl_2$, в [2] использован полином седьмой степени.

Вопрос о выборе степени полинома, согласованного с погрешностью экспериментальных данных, рассмотрим на примере водных растворов сахарозы [1]. Расчет коэффициентов активности для растворов неэлектролитов также проводят с помощью описанной выше процедуры, но при $\nu = 1$. При этом данные по φ аппроксимируют полиномом вида:

$$\varphi(m) = 1 + \sum_{i=1}^{N} C_i m^i. \qquad (5)$$

Как правило, в литературе вычисленные значения γ приводят с точностью до третьего знака после запятой. Для установления степени полинома (5), необходимой для воспроизведения приведенных в [1] значений γ, данные по φ описывали полиномом (5) со степенями N с 1 по 5 включительно и оценивали соответствующие им значения стандартных отклонений для осмотических коэффициентов s_φ и коэффициентов активности s_γ. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что стандартные значения γ в [1]

Таблица 1. Статистические результаты расчета коэффициентов активности сахарозы в водных растворах при разных степенях полинома (5)

N	$s_\varphi \times 10^3$	$s_\gamma \times 10^3$
1	9.6	8.2
2	6.9	20
3	2.1	8.0
4	1.6	4.4
5	0.3	0.6

Таблица 2. Коэффициенты активности сахарозы в водных растворах, вычисленные при различных степенях полинома (5)

m, моль/кг	γ					
	γ [1]	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$
0.1	1.015	1.016	1.017	1.016	1.015	1.015
0.2	1.030	1.034	1.035	1.032	1.031	1.030
0.3	1.047	1.052	1.054	1.050	1.049	1.047
0.4	1.064	1.070	1.073	1.068	1.066	1.064
0.5	1.082	1.089	1.093	1.087	1.085	1.082
0.6	1.101	1.109	1.114	1.106	1.104	1.101
0.7	1.120	1.129	1.135	1.126	1.124	1.120
0.8	1.141	1.150	1.157	1.147	1.144	1.140
0.9	1.162	1.172	1.179	1.168	1.165	1.161
1.0	1.184	1.194	1.202	1.190	1.187	1.183
1.2	1.229	1.240	1.250	1.236	1.232	1.228
1.4	1.277	1.288	1.300	1.284	1.281	1.277
1.6	1.328	1.338	1.352	1.335	1.331	1.327
1.8	1.380	1.390	1.406	1.387	1.384	1.380
2.0	1.434	1.444	1.461	1.442	1.438	1.434
2.5	1.577	1.583	1.605	1.584	1.580	1.576
3.0	1.731	1.733	1.760	1.737	1.734	1.730
3.5	1.896	1.895	1.926	1.903	1.900	1.895
4.0	2.073	2.068	2.104	2.082	2.078	2.072
4.5	2.260	2.253	2.292	2.271	2.267	2.260
5.0	2.456	2.447	2.488	2.467	2.463	2.455
5.5	2.657	2.648	2.691	2.669	2.663	2.656
6.0	2.844	2.839	2.882	2.857	2.851	2.843

были получены при $N \geq 5$. В то же время, практически при любой концентрации сахарозы и степени полинома N различия в коэффициентах ее активности наблюдается только в третьем знаке после запятой (табл. 2).

Возникает принципиальный вопрос, с какой точностью могут быть найдены значения коэффициентов активности по описанной процедуре. Допустим, что стандартное отклонение s_{aw} экспериментальных данных по a_w известно. Тогда при $\nu = 1$ из (2) можно легко найти стандартное отклонение рассчитываемых значений φ:

$$s_\varphi \cong s_{aw} n_w^0 \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \left(\frac{1}{m_j} \right)^2 \right)^{1/2}, \qquad (6)$$

где n – число экспериментальных точек. При достаточно оптимистическом значении стандартного отклонения $s_{aw} \cong 0.0001$ получаем, что $s_\varphi \cong \cong 0.015$. Интегрирование (3) увеличивает s_γ как минимум на порядок по сравнению с s_φ. Следовательно, ошибка в расчетах γ принятым методом может проявляться уже в первом знаке после запятой. Более реалистичные оценки s_{aw} порядка 0.001–0.0005, естественно, только усугубляют ситуацию. Очевидно, расчеты коэффициентов активности следует проводить с использованием полинома (5) первой или второй степени.

Итак, принятая методика расчета коэффициентов активности компонентов позволяет проводить оценку неидеальности растворов. Вместе с тем, рассогласование аппроксимаций данных по φ полиномом (5) с погрешностью экспериментального определения активности воды снижает точность оценок значений $\gamma_\pm$ и γ.

Очевидно, что более надежные оценки $\gamma_\pm$ и γ могут быть получены без преобразования значений активности растворителя в осмотические коэффициенты растворов.

Расчет γ по коэффициентам активности воды (растворы неэлектролитов). Для водных растворов ограничено растворимых неэлектролитов представляется целесообразным расчет коэффициентов активности по следующей процедуре:

1. По данным об активности воды рассчитывается логарифм коэффициента активности воды $\ln f_w$:

$$\ln f_w = \ln a_w - \ln x_w, \qquad (7)$$

где x_w – мольная доля воды. Поскольку справедливо соотношение:

$$\Delta \ln f_w \cong \Delta \ln a_w \cong \Delta a_w, \qquad (8)$$

это преобразование не приводит к существенному росту погрешности.

2. Данные по $\ln f_w$ описываются полиномом вида:

$$\ln f_w = \sum_{i=1}^{N} c_i m^{i+1}. \qquad (9)$$

Степень полинома (9) подбирают таким образом, чтобы для стандартного отклонения выполнялось соотношение $s_{aw} \cong 0.001$–0.0005, что соответствует той точности, с которой известны величины a_w и $\ln f_w$.

3. Подстановка (9) в уравнение Гиббса–Дюгема и его интегрирование приводит к:

$$\gamma = x_w \exp\left(-n_w^0 \int_0^m \left(\sum_{i=1}^{N} c_i (i+1) m^{i-1} \right) dm \right). \qquad (10)$$

Применительно к водному раствору сахарозы при 25°C уже при степени полинома $N = 3$ стандартное отклонение составило $s_{aw} = 0.0003$. Моделирование полученных данных по γ из (10) при использовании модели нестехиометрической гидратации, согласно которой коэффициент активности растворенного вещества связан с мольной долей растворенного вещества (x) соотношением [3]:

$$\gamma = x_w \exp(2h_1 x), \qquad (11)$$

где h_1 – число гидратации в бесконечно разбавленном растворе, привело к оценке параметра $h_1 = 6.1$ при $s_\gamma = 0.01$. То же самое значение h_1 было получено ранее в [3] при описании данных по активности воды. Отметим, что моделирование стандартных коэффициентов активности из [1] приводит к смещенной оценке $h_1 = 5.9$ при $s_\gamma = 0.02$. При этом подстановка $h_1 = 5.9$ в уравнение модели для активности воды:

$$a_w = x_w^{1+2h_1} \exp(2h_1 x) \qquad (12)$$

приводит к систематическим расхождениям с экспериментальными данными. Использование рассматриваемой методики для обработки данных для водных растворов других неэлектролитов, проявляющих отрицательные отклонения от закона Рауля, также подтвердило эффективность расчета γ через $\ln f_w$ без привлечения φ.

Расчет $\gamma_\pm$ по коэффициентам активности воды (растворы электролитов). Особенности оценки коэффициентов активности по значениям f_w в работе проанализированы для электролитов различного валентного типа. В докладе они проиллюстрированы главным образом на примере водных растворов KCl.

Известно [1], что полином вида (9) неприменим к растворам электролитов, поскольку первый член должен иметь моляльность в дробной степени $1 < p < 2$ (согласно модели Дебая–Хюккеля $p = 3/2$). Действительно, как видно из рис. 1, в предположении о полной диссоциации молекул KCl в воде при 25°C, начальный участок концентрационной зависимости $\ln f_w$, показанный пунктирной линией, возрастает по закону $m^{3/2}$. После подстановки в уравнение Гиббса–Дюгема это приводит к тому, что концентрационная зависимость $\ln\gamma_\pm$ пропорциональна $m^{1/2}$.

Для достаточно сильно разбавленного раствора электролита должно выполняться предельное соотношение:

$$a_w = x_w = \frac{n_w^0}{n_w^0 + \nu m} \cong 1 - \nu\frac{m}{n_w^0}. \qquad (13)$$

Взяв экспериментальные значения a_w для KCl при 25°C при $0 < m < 0.5$ моль/кг, легко убедиться, что $\nu \neq 2$, а составляет ~1.8. Подобная картина наблюдается для растворов практически всех электролитов, не исключая и сильные. Это означает, что даже в сильно разбавленных растворах электролиты диссоциируют лишь частично. Следовательно, концентрационная переменная, например, мольная доля воды, должна быть выражена не как в (13), а уравнением

$$X_w = \frac{n_w^0}{n_w^0 + pm}, \quad 1 \le p \le \nu, \qquad (14)$$

которое учитывает факт частичной диссоциации.

Использование новой концентрационной переменной X_w в (7) приводит к новым значениям $\ln f_w$. Как видно из рис. 1 (сплошная линия), в этом случае зависимость, пропорциональная $m^{3/2}$ на начальном участке, уже не наблюдается. Новая кривая на всем концентрационном диапазоне демонстрирует поведение, аналогичное тому, которое проявляют растворы неэлектролитов. В этом случае первый член в (9) пропорционален m^2. Это дает

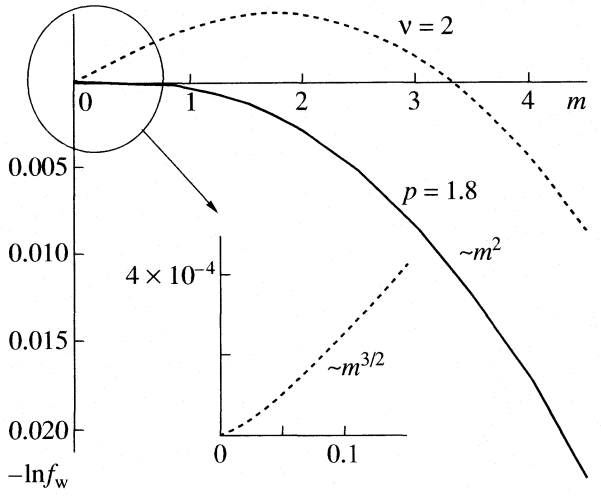


Рис. 1. Концентрационная зависимость $\ln f_w$ для раствора KCl в воде при 25°C при разных допущениях о диссоциации электролита.

возможность свести существенно более сложную задачу моделирования свойств растворов электролитов к более простой процедуре, разработанной для растворов неэлектролитов. Для этого вместо (10) используем уравнение:

$$\gamma = X_w \exp\left(-\frac{n_w^0}{p}\int_0^m\left(\sum_{i=1}^{N} c_i(i+1)m^{i-1}\right)dm\right). \qquad (15)$$

Для раствора электролита уравнение для a_w, полученное ранее в [4], с учетом частичной диссоциации может быть приведено к виду:

$$a_w = X_w^{2h_1}\exp(2h_1X)\left(\frac{X_w}{1+2A_1X}\right)^{\frac{1}{1+2A_1}}, \qquad (16)$$

где X – мольная доля электролита, $X = 1 - X_w$, A_1 – предельное число ассоциации электролита при $X = 1$. Это уравнение использовалось для моделирования экспериментальных значений по a_w в водных растворах электролитов различного ва-

Таблица 3. Результаты моделирования активности воды и расчета коэффициента активности некоторых электролитов в водных растворах при 25°C

Электролит	m_{max}, моль/кг	N	$s_{fw} \times 10^4$	p	h_1	A_1	$s_{aw} \times 10^4$	s_γ, %
KCl	4.2	2	2	1.7	2.8	1.5	2	0.1
CdI_2	2.5	3	2	1.0	18	14	2	0.7
H_3PO_4	16	3	20	1.0	7.7	1.1	20	0.9
$La(NO_3)_3$	5.9	2	20	2.8	9.4	5.0	20	2.2

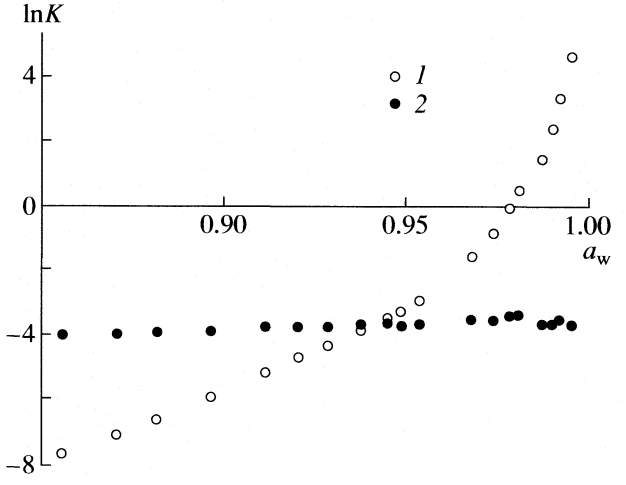


Рис. 2. Зависимости от равновесной активности воды логарифмов эффективных констант экстракции моносольвата полностью диссоциированной (*1*) и недиссоциированной (*2*) в водных растворах фосфорной кислоты три-*н*-бутилфосфатом.

лентного типа при 25°C. Полученные при этом оценки параметров подставляли в уравнение модели для коэффициента активности электролита:

$$\gamma = X_w \exp(2h_1 X)\left(\frac{1+2A_1}{1+2A_1 X}\right), \qquad (17)$$

и сопоставлялись с найденными из (15).

Результаты моделирования для некоторых электролитов приведены в табл. 3, где символом s_{fw} обозначено стандартное отклонение, полученное при описании с помощью (9) значений $\ln f_w$, вычисленных из (7) при заданных значениях p, а m_{max} – верхний диапазон использованных экспериментальных данных по моляльности электролита. Низкие значения s_γ свидетельствуют о том, что оценки параметров, полученные при моделировании $\ln f_w$, хорошо воспроизводят значения коэффициентов активности, определенные из (15). Как следует из установленных величин параметра p, KCl частично диссоциирован, а CdI_2 и H_3PO_4 практически не диссоциированы в разбавленных растворах.

Числа ассоциации электролита A_1 относятся к концентрации $X = 1$. При концентрации, соответствующей пределу растворимости, число ассоциации электролита определяется выражением $A = A_1 X$. Таким образом, $A = 2.4$ при $m = 4.2$ моль/кг для KCl, и 0.9 при $m = 2.5$ моль/кг для CdI_2. Это соответствует преобладанию в растворе гидратированных молекул KCl и гидратированных ассоциатов иодида кадмия. Анализ данных, выполненный для широкого круга различных электролитов, показал, что параметры модели, в общем, отвечают литературным данным о состоянии растворенных веществ в различных диапазонах концентраций, полученных различными физико-химическими методами исследования.

Понятно, что для растворов электролитов рассматриваемая шкала коэффициентов активности не должна совпадать со стандартной. Это замечание относится к любой модели, исходящей, например, из частичной диссоциации электролита даже в бесконечно разбавленном растворе и не включающей термы моделей Дебая–Хюккеля или Питцера. В то же время эта шкала позволяет исследовать вклады гидратации и ионной ассоциации в неидеальность раствора. Она также делает более достоверной интерпретацию данных по распределению неорганических веществ в системах жидкость–жидкость.

Экстракция фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом (ТБФ) используется в промышленности. Ее закономерности изучены многими исследователями [5, 6]. Тем не менее, данные о природе неидеальности этой экстракционной системы противоречивы. Сопоставим значения эффективных констант экстракции фосфорной кислоты, отвечающих уравнениям реакций

$$3H^+(\text{водн}) + PO_4^{3-}(\text{водн}) + \text{ТБФ(орг)} = H_3PO_4 \cdot \text{ТБФ(орг)} \qquad (18)$$

и

$$H_3PO_4(\text{водн}) + \text{ТБФ(орг)} = H_3PO_4 \cdot \text{ТБФ(орг)}. \qquad (19)$$

Первая из них предполагает использование стандартных значений коэффициентов активности, вычисленных в предположении о полной диссоциации фосфорной кислоты в водных растворах, а вторая – коэффициентов активности, определенных по процедуре, описанной в предыдущем разделе статьи. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Можно видеть, что значения $\ln K$, отвечающие реакции (18), очень сильно зависят от состава системы, что объясняют [5, 6] значительной неидеальностью органической фазы. Последнюю связывают с образованием в органической фазе смеси соединений фосфорной кислоты с ТБФ различного состава. Например, в [5] предполагают образование соединений при величинах отношений концентраций [ТБФ] : [H_3PO_4], равных 3 : 1, 2 : 1 и 1 : 1, а в [6] – при отношениях 2 : 1 и 1 : 1.

Вместе с тем, значения K^*, отвечающие реакции (19) мало изменяются, т.е. неидеальность органической фазы определяется, главным образом, образованием моносольвата кислоты.

Этот и другие примеры свидетельствует о том, что допущения, используемые при расчете стандартных значений коэффициентов активности электролитов, в ряде случаев могут приводить к неадекватной интерпретации гетерогенных равновесий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte Solutions. 2nd rev. ed. L.: Butterworth, 1965.
2. *Staples B.R., Nuttall R.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. № 2. P. 385.
3. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1420.
4. *Рудаков А.М., Хомченко Е.О., Сергиевский В.В.* // Инженерная физика. 2003. № 3. С. 9.
5. *Zhang Ya., Valente M., Muhammed M.* // Solv. Extr. Ion. Exch. 1989. V. 7. P. 173.
6. *Ziat K., Mesnaoui B., Bounahmidi T. et al.* // Fluid Phase Equil. 2002. V. 201. P. 259.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2026–2031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 541.123.21

АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦЕРИН–ВОДА ПРИ 298.15 K

© 2006 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
E-mail: vserg@mail333.com

В предположении о существовании распределения гидратов по числам гидратации в аналитическом виде получены уравнения для чисел гидратации, коэффициентов активности компонентов и избыточной энергии Гиббса бинарных растворов. Показано, что уравнение Ван Лаара для коэффициентов активности соответствует случаю пуассоновского распределения гидратов. Установлено, что при постоянном отношении дисперсии к математическому ожиданию распределения гидратов уравнения модели адекватно описывают данные по давлению пара и активности воды во всем концентрационном диапазоне системы глицерин–вода.

В водных растворах глицерина при 298.15 K наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля [1–4]. Этот тип поведения характеризуется преобладанием гидратации растворенного вещества над остальными факторами [5, 6]. Гидратация сопровождается уменьшением количества свободной воды, и равновесная концентрация воды x_w^0 не совпадает с исходной концентрацией x_w:

$$x_w = n_w^0/(n_w^0 + n), \qquad (1)$$

$n_w^0 = 55.508$ моль/кг, n – количества вещества воды и глицерина (моль) в пересчете на 1 кг чистой воды. В растворах ограниченно растворимых веществ в этом случае активность воды (a_w) определяют уравнением [7]

$$a_w = \frac{n_w^0 - hn}{n_w^0 - hn + n}, \qquad (2)$$

где h – число гидратации, т.е. количество молекул воды, связанных с молекулой неэлектролита.

Часто полагают [8–10], что h для всех молекул неэлектролита одинаково и не зависит от концентрации. Анализ (2) в этом приближении показывает, что при больших концентрациях a_w имеет разрыв и проявляет аномальное поведение. При h = = const уравнение (2) удовлетворительно описывает концентрационную зависимость a_w только в разбавленных растворах.

Если предположить, что преимущественно образуется гидрат с определенным числом гидратации, то можно получить уравнения для коэффициентов активности компонентов, в которых в качестве параметров используются значения стехиометрического числа гидратации и соответствующей ему термодинамической константы равновесия k [11]. Как правило, наилучшее описание получают при нецелочисленных значениях h. Если предположить, что образуются гидраты с разными числами гидратации [12, 13], то найденные значения h можно рассматривать как оценки среднего или математического ожидания этого распределения.

Ранее [14–17] этот подход был рассмотрен на примере растворов с ограниченной растворимостью компонентов. Представляет интерес его развитие на системы с неограниченным смешением.

При описании различных термодинамических свойств водных растворов глицерина отдается предпочтение полиномам и другим эмпирическим и полуэмпирическим уравнениям [4]. Недостатком таких описаний является неопределенность физического смысла эмпирических параметров уравнений.

Целью настоящей работы является исследование зависимости числа гидратации от концентрации, получение уравнений для коэффициентов активности компонентов и анализ описания экспериментальных данных на примере системы глицерин–вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В общем случае гидратация может приводить к образованию гидратов с разными числами гидратации [12, 13]:

$$M + iH_2O \longleftrightarrow X(H_2O)_i, \quad i = 0, 1, 2.... \qquad (3)$$

Это равносильно утверждению о существовании распределения гидратов по стехиометрическим числам гидратации i. Каждый из процессов (3) может быть охарактеризован термодинамической константой равновесия k_i, которая в приближе-

нии идеального ассоциированного раствора [18] имеет вид:

$$k_i = x_i/x_0 x_w^i, \quad x_i = n_i/(n_w^0 - hn + n), \tag{4}$$

где x_i и n_i – равновесные мольные доли и количества вещества гидратов растворенного вещества со стехиометрическими числами гидратации, равными i.

Числа гидратации. Математическим ожиданием распределения гидратов по числам гидратации является среднее число гидратации [12, 13]:

$$h = \frac{1}{n}\sum_{i=0} i n_i = \frac{1}{x}\sum_{i=0} i x_i, \quad x = n/(n_w^0 - hn + n), \tag{5}$$

где x – равновесная мольная доля растворенного вещества. Из (4) и (5) следует, что:

$$h = \sum_{i=0} i k_i x_w^i \Big/ \sum_{i=0} k_i x_w^i. \tag{6}$$

Из (6) и определения дисперсии (D) дискретного распределения следует, что:

$$d\ln h/d\ln x_w^0 = D/h. \tag{7}$$

Легко убедиться, что справедливы следующие предельные соотношения:

$$\lim_{x_w^0 \to 1}\left(\frac{D}{h}\right) = \frac{D_1}{h_1}, \quad \lim_{x_w^0 \to 1}\left(\frac{D}{h}\right) = 1, \tag{8}$$

где $D_1 = D(x_w^0 = 1)$ и $h_1 = h(x_w^0 = 1)$ – дисперсия и математическое ожидание распределения гидратов в бесконечно разбавленном растворе. Разложение отношения D/h в ряд по степеням x при ограничении линейным членом дает:

$$\frac{D}{h} = \frac{D_1}{h_1} - bx. \tag{9}$$

Используя (8), находим, что $b = D_1/h_1 - 1$. Введем обозначение $r = D_1/h_1$. Разделение переменных и интегрирование (7) с учетом (9) приводит к уравнению

$$h = h_1(1 - x)e^{-(r-1)x}, \tag{10}$$

которое выражает зависимость числа гидратации от равновесной концентрации неэлектролита. Уравнение (10) неудобно для нахождения концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов. После преобразования (10) к виду $h = h_1(1 - x)(e^{-x})^{r-1}$ и разложения e^{-x} в ряд, имеем:

$$h = h_1(1 - x)^r = h_1 x_w^{0r}. \tag{11}$$

Приближение (11), как установлено, приводит к ошибкам ±10–20% относительно (10) в области $x_w^0 \approx 0$ при значениях $0.5 < r < 3$, что справедливо для широкого набора систем. Также представляет интерес случай, при котором $r = 1$ и

$$h = h_1 x_w^0. \tag{12}$$

Коэффициенты активности компонентов. Пусть раствор, состоящий из мономеров каждого из компонентов и различных гидратов, является идеальным ассоциированным [18]. Рассмотрим вспомогательную систему, в которой для ее приготовления вместо n_w^0 взято $n_w^0 + nh(x_w)$ моль воды. Поскольку избыток воды $nh(x_w)$ переходит в связанное состояние, то равновесная концентрация вспомогательного раствора x_w^0 совпадет с исходной x_w (1) в исследуемом растворе. Для вспомогательного раствора уравнение Гиббса–Дюгема можно записать в виде:

$$n_w^0 d\ln x_w + \sum_i n_i d\ln x_i = 0, \quad i = 0, 1, \ldots \tag{13}$$

После подстановки x_i из (4) в (13) находим:

$$\left(n_w^0 + \sum_i i n_i\right) d\ln x_w + n d\ln x_0 = 0, \tag{14}$$

или с учетом (5) и свойств идеального ассоциированного раствора:

$$(n_w^0 + hn) d\ln x_w + n d\ln\left(f\frac{n}{n_w^0 + hn + n}\right) = 0, \tag{15}$$

где f – рациональный коэффициент активности растворенного вещества во вспомогательном растворе. Во второй скобке (15) числитель и знаменатель умножим на x. С учетом того, что $n_w^0 d\ln x_w + n d\ln x = 0$, где $x = 1 - x_w$ получим:

$$h d\ln x_w + d\ln f - d\ln(1 + hx) = 0. \tag{16}$$

Как уже отмечалось, равновесная концентрация вспомогательного раствора x_w^0 совпадет с исходной x_w в исследуемом растворе, поэтому далее для обозначения концентраций используются x и x_w^0. Поскольку всегда справедливо $x_w^{0r} x \ll 1$, то в (16) $\ln(1 + hx)$ можно разложить в ряд до hx. Из полученного уравнения для f

$$d\ln f = -h d\ln x_w^0 + d(h(1 - x_w^0)), \tag{17}$$

Таблица 1. Параметры уравнений модели при описании водных растворов глицерина при 298.15 K

Метод	(21)			(22)	
	h_1	D_1	$s\times10^3$	h_1	$s\times10^3$
"AquaLab" [3]	0.8	1.1	11	0.5	17
Давление пара [2]	1.0	1.4	4.4	0.7	6.8
Изопиестический [1]	1.2	1.3	0.03	1.2	0.07
Объединенные данные	1.0	1.5	6.2	0.7	9.2

Примечание. Данные [1] при концентрациях глицерина до 15 моль/кг воды.

с учетом уравнения Гиббса–Дюгема $xd\ln f + x_w d\ln f_w = 0$ находим дифференциальное уравнение для коэффициента активности растворителя:

$$d\ln f_w = \frac{(1-x_w^0)h}{x_w^0}\,d\ln x_w^0 - \frac{(1-x_w^0)}{x_w^0}\,d(h(1-x_w^0)). \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) легко интегрируются в пределах для f от 1 до f и x_w^0 от 0 до x_w^0, а для f_w от 1 до f_w и x_w от 1 до x_w. При использовании (11) получаем:

$$\ln f = \frac{h_1}{r}x_w^{0r}(r(1-x_w^0)-1),$$
$$\ln f_w = -h_1 x_w^{0r-1}(1-x_w^0)^2. \quad (19)$$

Подстановка $r = 1$ в (19) приводит к

$$\ln f = -h_1 x_w^{02},$$
$$\ln f_w = -h_1(1-x_w^0)^2. \quad (20)$$

Уравнения тождественны соотношениям Ван Лаара. Применительно к рассматриваемому классу систем, коэффициенты в соотношениях Ван Лаара являются по физическому смыслу числами гидратации при бесконечном разбавлении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для моделирования данных по активности воды в растворе глицерина [1–3], полученных различными экспериментальными методами при 298.15 K, использовали уравнения для активности воды:

$$a_w = x_w^0 \exp[-h_1 x_w^{0r-1}(1-x_w^0)], \quad (21)$$

$$a_w = x_w^0 \exp[-h_1(1-x_w^0)^2], \quad (22)$$

соответствующие (19) и (20). Значения параметров h_1, D_1 и стандартного отклонения s, найденные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Несмотря на имеющиеся расхождения экспериментальных данных (это особенно характерно для точек, полученных с помощью прибора "AquaLab" [3]), оценки параметров моделей по данным различных авторов практически совпадают. Сами экспериментальные значения достаточно хорошо воспроизводятся уравнением (21) с параметрами h_1 и r, оценки величин которых найдены при моделировании всей совокупности экспериментальных точек. Экспериментальные и рассчитанные по (21) значения a_w в этой системе приведены на рис. 1. Как видно из табл. 1, качество описания уравнениями (21) и (22) равнозначно.

Уравнения (20), (22) получены в случае $r = 1$, и, следовательно, $D_1 = h_1$. Это равносильно утверждению, что распределение гидратов по числам гидратации подчиняется закону Пуассона. Естественно, что такое сильное ограничение редко выполняется в реальных системах. В этом смысле уравнения (19) и (21) и результаты, которые получены при их использовании, представляются более предпочтительными.

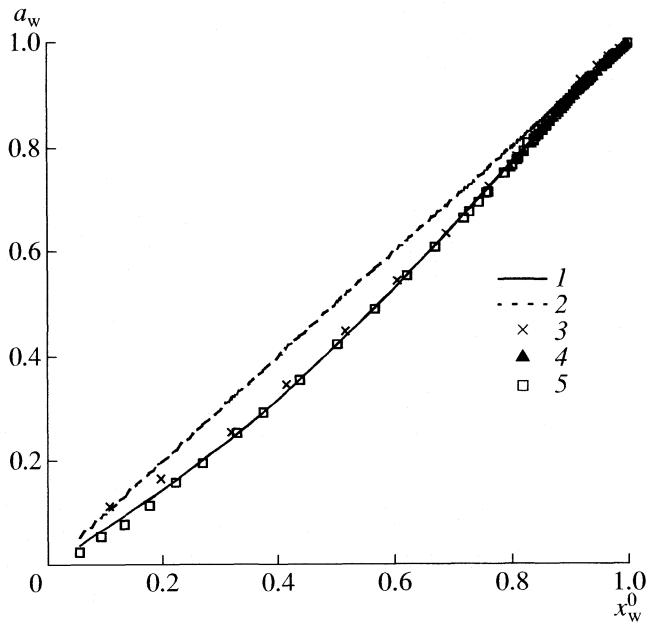


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная зависимости активности воды в растворе глицерина при 298.15 K: *1* – расчетная зависимость (21), *2* – закон Рауля, *3* – по данным "AquaLab" [3], *4* – по данным изопиестического эксперимента [1], *5* – по данным о давлении пара над раствором [2].

Таблица 2. Термодинамические функции водного раствора глицерина при 298.15 K, рассчитанные по (19) и (23)

x	p_{exp}, Торр	p_{mod}, Торр	Δ, %	f_w	f	$-G_m^E/RT$	x	p_{exp}, Торр	p_{mod}, Торр	Δ, %	f_w	f	$-G_m^E/RT$
0.0205	23.264	23.26	0.02	1	0.499	0.015	0.1136	20.765	20.79	−0.13	0.987	0.593	0.071
0.0209	23.254	23.25	0.02	1	0.5	0.015	0.1181	20.624	20.67	−0.20	0.986	0.597	0.073
0.0214	23.244	23.24	0.03	1	0.5	0.015	0.1229	20.492	20.53	−0.19	0.985	0.602	0.075
0.0219	23.228	23.22	0.02	1	0.501	0.016	0.1331	20.199	20.24	−0.21	0.983	0.612	0.08
0.0225	23.219	23.21	0.04	0.999	0.501	0.016	0.1392	20.004	20.07	−0.32	0.981	0.619	0.083
0.023	23.202	23.20	0.02	0.999	0.502	0.016	0.1457	19.835	19.88	−0.24	0.98	0.625	0.086
0.0236	23.195	23.18	0.06	0.999	0.502	0.017	0.1523	19.628	19.69	−0.33	0.978	0.632	0.089
0.0243	23.177	23.17	0.05	0.999	0.503	0.017	0.1599	19.403	19.47	−0.36	0.976	0.639	0.092
0.0257	23.142	23.13	0.05	0.999	0.505	0.018	0.1776	18.86	18.96	−0.52	0.97	0.657	0.099
0.0272	23.101	23.09	0.04	0.999	0.506	0.019	0.1878	18.554	18.66	−0.57	0.967	0.667	0.103
0.029	23.059	23.05	0.05	0.999	0.508	0.02	0.1989	18.219	18.33	−0.63	0.963	0.678	0.107
0.031	23.005	23.00	0.03	0.999	0.51	0.022	0.2108	17.869	17.98	−0.64	0.959	0.689	0.111
0.0333	22.944	22.94	0.02	0.999	0.512	0.023	0.2394	17.02	17.14	−0.69	0.948	0.716	0.12
0.036	22.84	22.87	−0.13	0.999	0.515	0.025	0.2559	16.524	16.65	−0.75	0.942	0.732	0.125
0.039	22.782	22.79	−0.05	0.998	0.518	0.027	0.2717	16.111	16.18	−0.43	0.935	0.746	0.128
0.0426	22.695	22.70	−0.03	0.998	0.521	0.029	0.1579	19.492	19.53	−0.20	0.976	0.637	0.091
0.0599	22.249	22.25	−0.02	0.996	0.539	0.04	0.1614	19.343	19.43	−0.45	0.975	0.641	0.093
0.0626	22.19	22.18	0.04	0.996	0.542	0.042	0.1712	19.215	19.15	0.36	0.972	0.65	0.097
0.064	22.154	22.14	0.04	0.996	0.543	0.043	0.1912	18.452	18.56	−0.59	0.966	0.67	0.105
0.0654	22.118	22.11	0.05	0.996	0.544	0.044	0.2115	17.853	17.96	−0.62	0.959	0.69	0.112
0.0669	22.076	22.07	0.04	0.996	0.546	0.045	0.2425	16.969	17.05	−0.45	0.947	0.719	0.121
0.0685	22.03	22.03	0.02	0.995	0.547	0.046	0.2813	15.833	15.90	−0.40	0.931	0.755	0.13
0.0701	21.989	21.98	0.03	0.995	0.549	0.047	0.3299	14.456	14.47	−0.09	0.909	0.798	0.139
0.0717	21.938	21.94	−0.01	0.995	0.551	0.048	0.3778	13.131	13.09	0.33	0.885	0.837	0.143
0.0736	21.884	21.89	−0.02	0.995	0.553	0.049	0.4332	11.649	11.54	0.92	0.857	0.877	0.144
0.0754	21.846	21.84	0.03	0.994	0.554	0.05	0.4958	10.057	9.88	1.77	0.825	0.917	0.14
0.0774	21.777	21.79	−0.04	0.994	0.556	0.051	0.5617	8.444	8.24	2.39	0.792	0.952	0.13
0.0795	21.731	21.73	0.00	0.994	0.559	0.052	0.6256	6.984	6.78	3.00	0.762	0.977	0.116
0.0817	21.659	21.67	−0.05	0.993	0.561	0.053	0.6725	6.025	5.77	4.16	0.742	0.991	0.104
0.084	21.609	21.61	0.00	0.993	0.563	0.055	0.7298	4.666	4.64	0.62	0.722	1.003	0.086
0.0865	21.537	21.54	−0.02	0.993	0.566	0.056	0.7768	3.786	3.77	0.44	0.711	1.008	0.07
0.0921	21.379	21.39	−0.04	0.992	0.571	0.059	0.8226	2.732	2.97	−8.80	0.705	1.01	0.054
0.0983	21.201	21.22	−0.08	0.99	0.577	0.063	0.8669	1.877	2.24	−19.23	0.708	1.009	0.038
0.1017	21.102	21.12	−0.10	0.99	0.581	0.064	0.9067	1.324	1.60	−20.59	0.72	1.007	0.024
0.1055	21.001	21.02	−0.08	0.989	0.585	0.066	0.9454	0.615	0.97	−58.16	0.75	1.004	0.012
0.1094	20.885	20.91	−0.12	0.988	0.589	0.068							

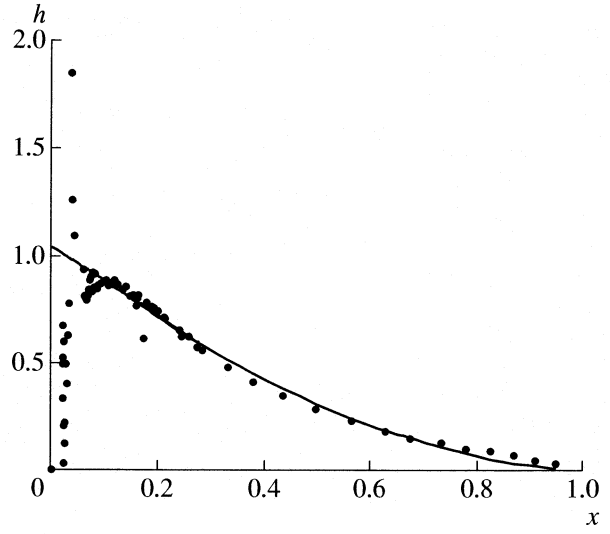


Рис. 2. Зависимость чисел гидратации в растворе глицерина при 298.15 K. Точки – расчет по уравнению (2), сплошная кривая – расчет по уравнению (24).

В табл. 2 сопоставлены экспериментальные данные по давлению пара (p_{exp}) над водным раствором глицерина [2] с расчетными величинами, $p_{mod} = p^0 a_w$, полученными с помощью уравнения (21) при подстановке соответствующих значений параметров модели. За исключением четырех точек при $x_w^0 < 0.18$ относительная ошибка расчета давления пара (Δ) невелика. Значительные расхождения в этой области, видимо, связаны с неточностью самих экспериментальных данных и используемым предположением об отсутствии глицерина в паровой фазе.

С учетом (19) и определения мольной избыточной функции Гиббса (G_m^E)

$$G_m^E/RT = -h_1 \frac{x_w^{0r} x}{r}. \qquad (23)$$

В табл. 2 приведены концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов, соответствующие (19). Они использовались для расчета, G_m^E/RT. Расчетные значения для G_m^E/RT представлены в последней колонке табл. 2. Функция G_m^E/RT демонстрирует классическое поведение, характерное для подобного рода систем. При $x_w^0 = r/(r+1)$ имеет место минимум, в котором $G_m^E(x)/RT = -h_1 r^{r-1}/(r+1)^{r+1}$.

В уравнении (11) величина x_w^0 является равновесной концентрацией. Поскольку в рассматриваемом приближении активность воды и равновесная концентрация совпадают, для h справедливо уравнение

$$h = h_1 (a_w)^{D_1/h_1}. \qquad (24)$$

Зависимость h, рассчитанная после подстановки соответствующих значений h_1 и D_1 в (24), представленная на рис. 2, удовлетворительно воспроизводит значения чисел гидратации, полученных из (2) для данных [2]. В области разбавленных растворов при $x < 0.2$ наблюдаются значительные расхождения. Эти расхождения объясняются высокой погрешностью определения чисел гидратации по уравнению (2) в этой области концентраций. Действительно, при известной величине средней квадратичной ошибки экспериментальных значений активности воды (Δ_{aw}), ошибка вычисления чисел гидратации, $\Delta_h(a_w)$ есть:

$$\Delta_h(a_w) = \Delta_{aw}/(1 - a_w)^2. \qquad (25)$$

Для данных [2] оценка Δ_{aw} не лучше 10^{-3}. В этом случае, уже при $x_w^0 = 0.97$ $\Delta_h = \pm 1$. Легко видеть, что расчетная зависимость $h(x_w^0)$ находится внутри коридора ошибок.

Таким образом, исходя из анализа распределения гидратов по стехиометрическим числам гидратации, проведено исследование зависимости среднего числа гидратации от равновесной концентрации, получены уравнения для коэффициентов активности компонентов. Результаты описания экспериментальных данных по активности воды свидетельствуют о предпочтительности варианта модели, в котором параметром является отношение D_1/h_1. Получено математически адекватное и физически непротиворечивое описание экспериментальных данных по активности воды в ее бинарных смесях с глицерином. Показано, что уравнения Ван Лаара для коэффициентов активности компонентов соответствуют случаю пуассоновского распределения гидратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 12. P. 3061.
2. *To E.C.H., Davies J.V., Ticker M. et al.* // J. Solut. Chem. 1999. V. 28. № 10. P. 1137.
3. *Marcolli C., Peter Th.* // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2005. V. 5. P. 1501.
4. *Marcus Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 4891.
5. *Scatchard G.* // J. Am. Chem. Soc. 1921. V. 43. P. 2387.
6. *Scatchard G.* // Ibid. 1921. V. 43. P. 2406.
7. *Callendar A.* // Proc. Roy. Soc. 1908. V. A80. P. 466.

8. *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte Solutions, 2nd rev. ed. L.: Butterworth, 1965.
9. *Robinson R.A., Stokes R.H.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1954.
10. *Robinson R.A., Stokes R.H.* // Ibid. 1966. V. 70. P. 2126.
11. *Аллахвердов Г.Р.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1802.
12. *Schonert H.Z.* // Physik. Chem. Neue Folge. 1968. V. 150. P. 163.
13. *Schonert H.Z.* // Ibid. 1968. V. 150. P. 181.
14. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Инженерная Физика. 2001. № 1. С. 31.
15. *Рудаков А.М., Хомченко Е.О., Сергиевский В.В.* // Там же. 2003. № 3. С. 9.
16. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1420.
17. *Рудаков А.М., Жаворонков Е.Ю., Сергиевский В.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1628.
18. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. L.: Longman, 1967.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2032–2039

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

УДК 536.7

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2006 г. И. А. Нестеров, Т. Н. Нестерова, А. Г. Назмутдинов, Н. Н. Воденкова, Т. П. Новоженина

Самарский государственный технический университет
E-mail: stradus@yandex.ru

Ампульным методом экспериментально определены критические (жидкость–пар) температуры 1,4- и 1,3-*трет*-бутилбензолов, 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола и 3,5-ди-*трет*-бутилтолуола. Для алканов, алкенов, алкилбензолов, алкилфенолов и спиртов дан набор параметров аддитивной составляющей методов по связям и на основе индексов молекулярной связности Рандича. Аргументирована необходимость создания самостоятельных корреляций для спиртов в рамках любого метода, использующего в качестве опорного свойства нормальную температуру кипения вещества. Прогностические возможности различных методов сопоставлены. Показана высокая работоспособность метода, основанного на индексах молекулярной связности Рандича.

В период, когда исключительно важна предельная реализация возможностей действующих и вновь создаваемых технологий, особая роль принадлежит качеству информации, используемой при проектировании и оптимизации производственных процессов. На экспрессное эмпирическое определение свойств органических соединений, сведения по которым отсутствуют в современных базах данных, рассчитывать не приходится по вполне объективным причинам. Таким образом, ответственными за качество информации оказываются в большинстве случаев методы прогнозирования. Это предопределяет необходимость сопоставительного анализа возможностей разработанных методов и их неизбежное совершенствование.

В данной работе речь идет о критической (жидкость–пар) температуре (T_c) – свойстве, в значительной степени ответственном за качество прогноза большинства других свойств, зависящих от межмолекулярных взаимодействий. На примере избранных нами классов органических соединений (алканы, алкены, алкилбензолы, алкилфенолы и спирты), относящихся не только к нормальным, но и к ассоциированным жидкостям, показано, что ряд вопросов прогнозирования T_c эмпирическими методами носит общий характер. Рассматриваются альтернативы улучшения качества прогноза. В связи с ограниченностью объема данной работы результаты приводятся в обобщенном виде (табл. 1) и включают лишь некоторые широко используемые методы массовых расчетов T_c [1], отражающие в то же время положение в этом вопросе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование критических температур выполнено ампульным методом. Использованы ампулы из стекла Пирекс размером 75 × 5 × × 0.5 мм. Степень заполнения ампул составляла 0.33–0.45 об. %.

Измерение температуры проводилось платиновым термометром сопротивления, вторичный прибор – потенциометр Р-363. Измерительная система проверена по температурам плавления нафталина, гидрохинона, олова, нитрата калия и бихромата калия. Расхождение между полученными и справочными температурами плавления не превышало 0.2 K.

Температура воздушного термостата с эффективной теплопередачей поддерживалась с точностью 0.2 K. Достижение задаваемой температуры обеспечивалось в течение 0.5–1 ч, что весьма важно для высокотемпературных исследований органических веществ. Для всех соединений эффективные циклы исчезновения/появления мениска повторялись 3–5 раз для каждой из трех–семи ампул при воспроизводимости результатов (≤±1 K) и сохранении качества исследуемого вещества. Прочие детали эксперимента изложены в [31].

Все исследованные соединения были синтезированы и очищены авторами. Чистота препаратов по данным ГЖХ составила (мас. %): 1,4-ди-ТББ 99.9+; 1,3-ди-ТББ – 98.4 (единственная примесь – 1,4-ди-ТББ); 1,3,5-три-ТББ – 99.7 (единственная примесь – 1,4-ди-ТББ); 3,5-ди-ТБ-толуол – 99.9.

Таблица 1. Обобщенные результаты прогнозирования критических температур

Метод	$\Delta_{ср}/\Delta_{отн}$	$\Delta_{max}/\Delta_{отн}$	Δ_T/x
Алканы – 66 соединений [1-18]			
Лидерсена [2]	3.1/0.51	–12.2/–2.0 3,3-диэтилпентан	5/13, 3/27, 1/48
Джобака [1]	2.4/0.41	–9.7/–1.6 3,3-диэтилпентан	5/7, 3/21, 2/21, 1/44
Константину–Гани [1]	6.2/1.1	–23.0/–5.8 3,3-диэтилпентан	10/12, 5/34, 3/46, 1/58
Вильсона–Джасперсона [1]	8.0/1.4	–25.6/-4.4 2,2,3,3-тетраметилпентан	15/13, 10/21, 5/34, 3/40, 1/54
Марреро–Пардилло [1, 19]	1.8/0.29	16.3/2.1 докозан	5/3, 3/9, 2/21, 1/32
По связям	0.67/0.11	3.2/0.46 2,2,4,6,6,8,8-гептаметилнонан	3/1, 2/6, 1/11
По индексам молекулярной связности $^{1-2}\chi$	0.75/0.13	2.7/0.46 2,2,5,5-тетраметилгексан	2/5, 1/10
Алкены – 48 соединений [1, 2, 4, 8, 16, 17, 20–22]			
Лидерсена [2]	4.6/0.84	19.7/3.8 2,3-диметилбутен-2	10/4, 5/19, 3/26
Джобака [1]	2.8/0.54	–14.5/–2,7 2-метилпентен-1	10/1, 5/5, 3/17
Марреро–Пардилло[1, 19]	4.0/0.75	–20.5/–3.9 2-метилпентен-1	10/3, 5/10, 3/26
По связям	1.7/0.30	–17.8/–3,4 2-метилпентен-1	10/1, 5/2, 3/6
По $^{1-2}\chi$	2.0/0.36	–18.5/–3.5 2-метилпентен-1	10/1, 5/3, 3/11
Алкилбензолы, метилнафталины, метилпиридины – 48 соединений [1–4, 6–8, 16, 17, 23–31]			
Лидерсена [2]	4.6/0.69	–11.1/–1.5 гексаметилбензол	10/2, 5/20, 3/31
Джобака [1]	4.8/0.71	13.7/2.0 1,4-ди-*трет*-бутилбензол (1,4-ди-ТББ)	10/5, 5/19, 3/29
Марреро–Пардилло [1, 19]	4.7/0.70	19.0/2.7 1,4-ди-*трет*-бутилбензол	10/7, 5/16, 3/22
По связям	1.2/0.18	–6.6/–1.0 1-этил-2-метилбензол	5/2, 3/4, 1/16
По $^{1-2}\chi$	1.4/0.21	–7.5/–1.1 1-этил-2-метилбензол	5/2, 3/4, 1/26
Алкилфенолы – 14 соединений [1, 17, 23, 32–34]			
Лидерсена [2]	3.13/0.47	–9.2/–1.3 2,6-диметилфенол	5/4, 3/8
Джобака [1]	3.51/0.52	–9.2/–1.3 2,6-диметилфенол	5/3, 3/8
Марреро–Пардилло [1, 19]	3.04/0.40	11.9/1.5 4-*трет*-бутилпирокатехин	10/1, 3/5
По связям	0.71/0.10	–1.6/–0.23 4-этилфенол	(0–2)/14
По $^{1-2}\chi$	0.95/0.13	–2.5/–0.33 4-*трет*-бутилпирокатехин	2/2, (0–2)/14
Спирты – 45 соединений [1, 8, 17, 35–38]			
Лидерсена [2]	20.70/3.23	–38.0/–5.7 2-деканол	30/7, 20/26
Джобака [1]	19.37/3.03	–35.8/–5.4 2-деканол	30/6, 20/22
Марреро–Пардилло [1, 19]	13.94/2.17	–31.4/–4.7 2-деканол	30/1, 20/13
По связям	1.47/0.24	8.8/1.6 2-метил-2-пентанол	5/2, 3/4
По $^{1-2}\chi$	1.96/0.32	–10.8/–1.9 3-метил-3-пентанол	10/1, 5/4, 3/10

Обозначения: $\Delta_{ср}$ – среднее абсолютное отклонение, Δ_{max} – максимальное абсолютное отклонение, $\Delta_{отн}$ – относительное отклонение, %; Δ_T – абсолютное отклонение выше T, K; x – количество веществ с отклонением $\geq\Delta_T$.

Таблица 2. Результаты исследования критических температур *трет*-бутилбензолов и прогнозирования T_c некоторых соединений

Соединение	T_b, K	T_c, K	$^{1-2}\chi$	T_c (расч.) – T_c (эксп.)				
				I	II	III	IV	V
трет-Бутилбензол	442.3 [6]	648.7 [6]	5.0156	4.5	7.8	11.5	–0.5	1.2
1,3-Ди-*трет*-бутилбензол	497.2*	687.6*	7.7735	4.5	10.3	15.5	0.1	3.0
1,4-Ди-*трет*-бутилбензол	510.5 [3]	708.0 [1]	7.7735	2.6	8.6	13.9	–1.9	1.1
1,4-Ди-*трет*-бутилбензол	510.5 [3]	702.9*	7.7735	7.8	13.7	19.0	3.2	6.3
1,3,5-Три-*трет*-бутилбензол	527.3 [3]	700.5*	10.531	0.3	7.3	–9.1	–1.6	1.6
3,5-Ди-*трет*-бутилтолуол	509.5*	695.5*	8.8023	2.0	7.3	8.1	–2.3	0.3
Дифенилметан	537.7 [1]	767.50 [1]	6.1600	5.1	9.2	5.8	3.0	2.5
Нафталин	491.2 [27]	748.4 [27]	3.6352	–9.7	–11.0	–4.4	0.1	0.2
1-Метилнафталин	517.84 [1]	772.0 [1]	4.4344	–10.6	–11.9	2.2	0.3	0.0
2-Метилнафталин	514.20 [1]	761.0 [1]	4.6634	–4.9	–6.3	–3.0	0.7	1.1
1,6-Диметилнафталин	539.50 [1]	784.0 [1]	5.4626	–7.2	–8.6	–6.2	0.4	0.4
2,7-Диметилнафталин	535.0 [27]	775.0 [27]	5.6916	–4.7	–6.1	–5.5	–1.7	–1.1
2,4-Диметилпиридин	431.6 [26]	647 [26]	4.2227	8.3	4.2	0.6	–0.2	–0.1
2,5-Диметилпиридин	430.1 [26]	645 [26]	4.2227	8.9	4.9	0.5	0.5	–0.2
2,6-Диметилпиридин	416.9 [26]	624 [26]	4.2015	9.2	5.3	–0.5	1.1	1.4
3,4-Диметилпиридин	452.3 [26]	684 [26]	3.9932	3.0	–1.3	–2.8	–1.0	–1.7
3,5-Диметилпиридин	445.1 [26]	668 [26]	4.2436	8.6	4.4	0.4	–0.1	–1.2
2-Метилфенол	464.17 [1]	697.6 [1]	4.2512	–5.1	–4.9	1.2	–0.4	–2.3
2-Этилфенол	477.67 [1]	703.0 [1]	5.1127	–5.9	–4.9	1.0	–0.5	–2.8
2,3-Диметилфенол	490.03 [1]	722.8 [1]	4.8664	–7.7	–7.6	–2.8	–1.4	–0.2
2,6-Диметилфенол	474.18 [1]	701.0 [1]	4.8041	–9.0	–9.0	–4.5	0.2	–0.7
1-Пропанол	370.93 [1]	536.78 [1]	2.3486	1.7	1.0	6.0	–0.3	–0.8
1-Бутанол	390.88 [1]	563.0 [38]	3.2022	–6.8	–6.9	–2.3	0.9	–0.1
1-Пентанол	411.16 [1]	588.15 [1]	4.0557	–13.8	–13.3	–9.0	0.1	–0.4
1-Гексанол	430.5 [8]	610.0 [8]	4.9093	–20.3	–19.3	–13.7	0.0	–0.2
1-Гептанол	449.81 [1]	631.9 [1]	5.7628	–23.8	–22.3	–18.3	–0.8	–0.8
1-Октанол	468.33 [1]	652.5 [1]	6.6164	–28.4	–26.5	–22.5	–1.8	–1.7
1-Нонанол	486.52 [1]	668.9 [1]	7.4700	–29.0	–26.8	–22.6	0.6	0.6
1-Деканол	504.25 [1]	684.4 [1]	8.3235	–29.1	–26.6	–22.1	2.9	2.8
1-Гексадеканол	597.53 [1]	770 [35]	13.445	–29.9	–27.3	–18.5	0.7	–0.4
1-Гептадеканол	611.12 [1]	780 [35]	14.298	–26.4	–24.0	–14.0	1.2	–0.1
1-Октадеканол	623.57 [1]	790 [35]	15.152	–23.6	–21.6	–10.1	0.0	–1.4

Обозначения: I–V – методы: I – Лидерсена, II – Джобака, III – Марреро–Пардилло, IV – "Татевского по связям", V – основанный на индексах молекулярной связности Рандича $^{1-2}\chi$. Звездочкой отмечены экспериментальные значения, определенные нами (см. текст).

Нормальные температуры кипения 1,3-ди-ТББ и 3,5-ди-ТБ-толуола определены эбулиометрически. Методика эксперимента изложена в [3].

Результаты исследования представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе использован накопленный к настоящему времени фактический материал по T_c указанных классов за исключением алкилбензолов (АБ), для которых база данных нами экспериментально дополнена с целью решения вопроса прогнозирования критических температур АБ с различной степенью экранирования ароматического ядра алкильными заместителями. Результаты выполненного анализа состоят в следующем.

Класс алканов является наиболее изученным, что предопределено его особым положением среди органических веществ. Без решения вопросов прогнозирования свойств алканов невозможно рассчитывать на успех для других классов соединений. Для выборки из 66 алканов в целом лучшими прогностическими возможностями из пяти рассмотренных методов обладает метод Марреро–Пардилло (табл. 2). Однако и он дает весьма значительные отклонения для некоторых соединений. Наибольшими средними отклонениями расчетных величин характеризуются методы Вильсона–Джасперсона и Константину–Гани. Они же имеют превосходящие 20 K максимальные отклонения. Методы Джобака и Лидерсена дают сопоставимые результаты для многих соединений. Однако методу Лидерсена свойственны достаточно явные отрицательные систематические отклонения прогнозируемых T_c для разветвленных алканов. Та же тенденция особенно сильно проявлена в методах Константину–Гани и Вильсона–Джасперсона, в которых отклонения >10 K имеют исключительно разветвленные алканы.

Учитывая определенные преимущества методов Лидерсена, Джобака и Марреро–Пардилло, далее рассматриваем только их. Класс алкенов представлен 48 соединениями, 17 из которых принадлежат линейным 1-алкенам, 13 – неразветвленным геометрическим изомерам и 18 имеют разветвление в молекуле. Таким образом, для совершенствования любого метода прогнозирования необходимо пополнение базы данных, в первую очередь, сведениями для соединений с разветвленными заместителями при двойной связи и α- или β-углеродных атомах. Как показано в табл. 1, лучшими по этой выборке являются результаты метода Джобака, а методы Лидерсена и Марреро–Пардилло вполне сравнимы. Сравнимы они и тем, что в обоих методах присутствует систематически большее отклонение для разветвленных структур (в методе Лидерсена значимо отклоняются также и линейные структуры с большим числом углеродных атомов), которое менее проявлено в методе Джобака.

Для ароматических углеводородов (48 соединений), в число которых входят алкилбензолы, имеющие различную степень экранирования ядра и заместители с различной разветвленностью, метилнафталины и метилпиридины, результаты прогнозирования критических температур всеми тремя методами сопоставимы. Все методы характеризуются средним отклонением 4.6–4.8 K. Максимальное отклонение (19 K) дает метод Марреро–Пардилло. Для всех трех методов, в особенности, методов Джобака и Марреро–Пардилло проблему представляет прогнозирование критических температур алкилбензолов со значительной степенью экранирования ароматического ядра.

В отличие от соединений, рассмотренных выше, алкилфенолы (АФ) представляют особый интерес, поскольку являются ассоциированными жидкостями. Изменение степени экранирования гидроксигруппы неизбежно влияет на степень ассоциации, что может существенно усложнить расчетную схему. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные по критическим температурам пространственно-затрудненных и многих важных частично экранированных фенолов. Класс АФ представлен всего 14 соединениями с заместителями сравнительно небольших эффективных размеров. Однако даже при столь ограниченной выборке обращает на себя внимание тот факт, что все три метода не дают в случае АФ отклонений, значимо отличающихся от результатов прогнозирования T_c нормальных жидкостей. При этом в методах Лидерсена и Джобака присутствуют систематические отрицательные отклонения (табл. 2) для структур, имеющих алкильный заместитель в орто-положении по отношению к OH-группе. В методе Марреро–Пардилло на данной выборке подобная систематика не проявляется.

Спирты представлены 45 соединениями различного строения. Как следует из табл. 1, результаты прогнозирования T_c спиртов характеризуются совершенно иными уровнями отклонений, что свидетельствует о невозможности применить к ним подходы, работающие для неассоциированных жидкостей и фенолов. При этом во всех методах систематическая отрицательная погрешность растет с увеличением молекулярной массы веществ, несколько снижаясь только для высших представителей ряда. Исключение не составляют и первичные спирты. Фрагмент, иллюстрирующий сказанное, приведен в табл. 2.

За пределами табл. 1 и 2 находится важная информация относительно основных источников погрешностей в различных методах. Одним из них

Таблица 3. Парциальные вклады для расчета критических температур методом "по связям"

Вклад	Δ_T	n	Вклад	Δ_T	n
Алканы или алкильные группы			Алкены		
C_1–C_2	0.2529	54	C_1–CH=	0.164	11
C_1–C_3	0.2807	31	C_2–CH=	0.251	24
C_1–C_4	0.2581	25	C_3–CH=, C_4–CH=	0.224	2, 1
C_2–C_2	0.3611	40	C_1–C=; C_2–C=	0.231	11, 4
C_2–C_3	0.3133	27	C_3–C=	0.110	2
C_2–C_4	0.2322	20	C_4–C=	–0.101	1
C_3–C_3	0.1979	14	CH_2=CH–	0.212	14
C_3–C_4	0.0790	6	CH_2=C<	0.329	8
C_4–C_4	–0.0435	3	–CH=CH–(*цис*); –CH=CH–(*транс*); –CH=C<; >C=C<	0.432	6, 8, 2, 1
Ароматические углеводороды, пиридины			Алкилфенолы		
C_b–H	0.0979	47	C_b–OH	0.6563	13
C_1–C_b; C_3–C_b; C_4–C_b	0.5279	31, 4, 6	*орто*-(OH–C_1); *орто*-(OH–C_2)	–0.1834	5, 1
C_2–C_b	0.6143	9	Спирты		
C_{ar}–C_{ar} (узловой атом в нафталине)	0.3977	5	C_2–OH	–0.1655	17
орто-(C_1–C_1); C_1(α-нафталин)	–0.1088	10, 2	C_3–OH	–0.2484	10
N_b	0.0754	11	C_4–OH	–0.6552	3

Обозначение: n – количество соединений, использованных для определения вклада Δ_T.

является вид корреляционной зависимости. В гомологическом ряду линейных алканов отклонение прогнозируемой величины от экспериментальных значений периодически меняется с увеличением количества углеродных атомов. Переход от "жесткого" параболического вида (методы Лидерсена и Джобака) к более "гибким" несколько уменьшает влияние этого фактора. Ясно, что данная задача может быть решена относительно безболезненно для метода изменением вида корреляции и его перепараметризации.

Другим источником отклонений является неполная адекватность параметризации методов существующим взаимосвязям свойств веществ и строения молекул. Этот вопрос является значительно более сложным, так как при сохранении идеологии метода неизбежна большая степень его детализации. Это требует существенного расширения базы данных, что происходит крайне медленно и не всегда целенаправленно. В рамках существующих реалий необходим поиск иных решений.

В данной работе рассматриваются два альтернативных подхода к расчету критических температур. Первый из них является методом по связям, то есть в качестве структурных фрагментов в молекуле, несущих информацию о вкладе в свойство, избраны связи типа "углерод–углерод" или "углерод–гетероатом". В приложении к критическим температурам этот метод использован Марреро–Марехон и Пардилло–Фонтдевила [1, 19]. Идеология метода была в свое время последовательно развита Татевским [39–41]. Метод широко применен [39–42] при прогнозировании различных свойств органических веществ. Суть метода нами сохранена и практически не требует комментариев.

Второй метод основан на индексах молекулярной связности Рандича ($^i\chi$) [43], в формировании которых принимают участие не только валентно связанные атомы, но и все те, через которые осуществляется "передача взаимодействия атомов". При этом степень участия "атомов-посредников" оказывается зависимой от величины их кодовых чисел (δ_i) например, $^1\chi = \sum_1^K (\delta_i\delta_j)^{-0.5}$, $^2\chi = \sum_1^L (\delta_i\delta_j\delta_k)^{-0.5}$. Этот факт является весьма сильной стороной метода, которая, как показано нами [23, 44], наилучшим образом реализуется при условии, что кодовые числа являются параметрами, настроенными по прогнозируемому свойству. Это принципиально отличает расчетную схему от методологии Кира и Халла [45, 46], активно использующей индивидуальные индексы Рандича ($^i\chi$) и фиксированные значения кодовых чисел (δ_i).

Парциальные вклады методов по связям и набор кодовых чисел метода, основанного на индек-

Таблица 4. Значения кодовых чисел, используемых для расчета ($^{1-2}\chi$) методом с использованием индексов молекулярной связности Рандича

Группа	δ_i	n	Примечание
C_1	1.000		Углерод метильной группы для всех классов органических соединений
C_2	2.000		Углерод метиленовой группы в насыщенных молекулярных фрагментах
C_3	4.226	32	Третичный углеродный атом в насыщенных молекулярных фрагментах
C_4	9.675	22	Четвертичный углеродный атом в насыщенных молекулярных фрагментах
$=CH_2$	1.448	23	Незамещенный углеродный атом при двойной связи ациклической части молекулы
=CH	2.096	24	Углеродный атом при двойной связи ациклической части молекулы, имеющий один алкильный заместитель
=C	4.398	6	Углеродный атом при двойной связи ациклической части молекулы, имеющий два алкильных заместителя
C_{ar}–(H)	3.988	60	Незамещенный углеродный атом ароматического ядра
C_{ar}–(C), C_{ar}–(O)	3.878 3.878	43 13	Замещенный углеродный атом ароматического ядра за исключением следующих случаев
C(конд.)	7.896	5	Узловой углеродный атом производных нафталина
N_b	4.725	11	Азот ароматических ядер пиридинов
OH	0.6454	13	Гидроксильная группа фенолов
OH	3.540	30	Гидроксильная группа спиртов

Обозначения: δ_i – кодовое число, n – количество соединений, использованных для определения δ_i. Величины C_1 и C_2 установлены такими же, как и в оригинальной редакции метода (см. текст).

сах молекулярной связности Рандича представлены в табл. 3 и 4.

Для прогнозирования критических температур неассоциированных веществ и алкилфенолов методы используют уравнения:

для метода по связям

$$T_c = T_b(1.62444 - 0.08131(\Sigma\Delta_T)^{-1} - 0.19850\ln(\Sigma\Delta_T) + 0.00121(\Sigma\Delta_T)) \quad (1)$$

и для метода, основанного на индексах молекулярной связности Рандича,

$$T_c = T_b(1.87357 - 0.21895(^{1-2}\chi - \Delta)^{-1} - 0.22874\ln(^{1-2}\chi - \Delta) + 0.00164(^{1-2}\chi - \Delta)). \quad (2)$$

Кроме того, в метод, основанный на индексах молекулярной связности, введены поправки Δ, учитывающие стерические напряжения. Так, для всех цепочек последовательно соединенных атомов алкильных фрагментов, каждая из которых включает два и более третичных и (или) четвертичных атомов углерода, поправка рассчитывается по формуле:

$$\Delta = 0.1987\sum_1^M(\delta_i\delta_j\delta_k\delta_l)^{-0.5}. \quad (3)$$

Поправки на *орто*-взаимодействие алкильных заместителей в алкилбензолах и пиридинах, а также взаимодействия алкильного заместителя с вторым ароматическим ядром в α-замещенных нафталинах вводятся при расчете дополнением уравнения (2) поправкой

$$\Delta = \sum_1^M(\delta_i\delta_j\delta_k\delta_l)^{-0.5}. \quad (4)$$

Как следует из данных табл. 1, для методов, предложенных нами, характерны существенно более низкие величины средних отклонений во всех исследованных классах веществ. Кроме того, не удается выявить какие-либо значимые систематические отклонения, связанные со структурами исследуемых веществ. Как уже было сказано, спирты требуют подхода отличного от того, который применялся для прогнозирования критических температур неассоциированных веществ и фенолов. Это привело нас к необходимости создания собственных корреляций для работы в этом классе:

$$T_c = T_b(1.47133 - 0.00736(\Sigma\Delta_T)^{-1} - 0.00858\ln(\Sigma\Delta_T) - 0.03137(\Sigma\Delta_T)) \quad (5)$$

для метода по связям и

$$T_c = T_b(1.64709 - 0.25607(^{1-2}\chi)^{-1} - 0.08428\ln(^{1-2}\chi) - 0.00901(^{1-2}\chi)) \quad (6)$$

для метода, основанного на индексах молекулярной связности.

Выполненный нами анализ различных подходов к прогнозированию показал, что при использовании нормальной температуры кипения в качестве базового свойства при расчете T_c указанное ограничение тем более значимо, чем более летучим является спирт. Для высших спиртов, как и для фенолов, вполне удовлетворительно могут работать и корреляции для нормальных жидкостей. Очевидно, что для низших спиртов состояния жидкостей при T_b и T_c существенно различаются, и нормальная температура кипения низших спиртов не передает специфики межмолекулярных взаимодействий в критическом состоянии.

Результаты работы с методом по связям и методом, основанном на индексах Рандича, показывают, что по достижении нормальной температурой кипения спирта уровня 470–490 K корреляции (5) и (6) дают практически тот же результат, что и уравнения (1) и (2). Это является косвенным указанием на то, что степень ассоциации спиртов выше указанной температуры мало изменяется. О том же свидетельствуют и сведения, приведенные в [47] для 2,2-диметил-3-этил-3-пентанола. Авторами показано, что в системе димер–мономер, концентрация димера уменьшается от 95 до 20% при повышении температуры от 250 до 450 K.

Сопоставление последних двух методов показывает следующее. Метод, использующий индексы Рандича, имеет высокую работоспособность при минимальном наборе параметров (14). Для расчета в приведенной выборке соединений метод по связям потребовал 39 парциальных вкладов. В условиях ограниченного объема информации указанное различие становится определяющим. В обозримой перспективе предпочтение в группе аддитивно-корреляционных методов с большой вероятностью будет отдаваться тем подходам, которые позволяют часть нагрузки расчета перенести на алгоритм. Одно из таких решений было предложено М. Рандичем [43, 48].

Таким образом, выполнен анализ критических температур 221 соединения избранных классов. Показана хорошая работоспособность метода, основанного на индексах молекулярной связности Рандича, и метода "по связям", возможности которого в настоящее время ограниченны по причине недостаточного объема баз данных. Показано, что любой аддитивно-корреляционный метод, использующий T_b в качестве опорного свойства, должен иметь самостоятельные корреляции для тех групп веществ, степень ассоциации которых значимо различается при нормальной и критической температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2001. P. 768.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. *Назмутдинов А.Г., Нестеров И.А., Назмутдинов Т.А., Нестерова Т.Н.* // Изв. Самарского научного центра РАН. 2003. С. 89.
4. *Smith B.D., Srivastava R.* Thermodynamic Data for Pure Compounds. Part A. Hydrocarbons and Ketones. Physical Science Data. Amsterdam: Elsevier, 1986. V. 25.
5. *Tahir Zia, Thodos G.* // Chem. Eng. J. 1978. V. 16. P. 41.
6. *Sandarusl J.A., Kidney A.J., Yesavage V.F.* // Ind. and Eng. Chem. Process. 1986. V. 25. P. 957.
7. *Raam Somayajulu G.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 106.
8. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. A Critical Review and Data Compilation. Chemical Data Series № 32. Oxford, London, Edinburg, Boston, Palo Alto, Melbourne: Blackwell Scientific Publications, 1985.
9. *Boublik T., Fried V., Hala E.* The Vapour Pressures of Pure Substances. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1984.
10. *Willingham C.J., Taylor W.J., Pignocco J.M., Rossini F.D.* // J. Research Nat. Bur. Stand. 1945. V. 35. P. 219.
11. *Forziati A.F., Norris W.R., Rossini F.D.* // Ibid. 1949. V. 43. P. 555.
12. TRC Thermodynamic Tables–Hydrocarbons. TRC, TAMU, College Station, USA, 1954.
13. *Kudchadker A.P., Alani G.H., Zwolinski B.J.* // Chem. Rev. 1968. V. 68. P. 659.
14. *Kobe K.A., Lynn R.E.* // Ibid. 1953. V. 52. P. 117.
15. *Ambrose D.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1988.
16. *Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. TRC. 1971.
17. http://webbook.nist.gov.
18. *Christian Ihmels E., Fischer Kai, Gmehling Yurgen* // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 228–229. P. 155.
19. *Marrero-Marejon J., Pardillo-Fontdevila E.* // AIChE J. 1999. V. 45. P. 615.
20. *Wakeham W.A., Cholakov G.S., Stateva R.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 559.
21. *Tsonopoulos C., Ambrose D.* // Ibid. 1996. V. 41. P. 645.
22. *Morton D.W., Lui M.P.W., Tran C.A., Young C.L.* // Ibid. 2004. V. 49. P. 283.
23. *Нестеров И.А.*: Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СГТХ, 2001.
24. *Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Пимерзин А.А., Назмутдинов А.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 30.
25. *Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 648.

26. *Steele W.V., Chirico R.D., Nguyen A., Knipmeyer S.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. P. 311.
27. *Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A., Steele W.V.* // Ibid. 1993. V. 25. P. 1461.
28. *Chirico R.D., Steele W.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1052.
29. *Tsonopoulos C., Ambrose D.* // Ibid. 1995. V. 40. P. 547.
30. *Nikitin D., Popov A.P., Bogatishcheva N.S., Yatluk Y.G.* // Ibid. 2002. V. 47. P. 1012.
31. *Назмутдинов А.Г., Новоженина Т.П.* // Изв. Самарского научного центра РАН. 2004. С. 108.
32. *Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1008.
33. Aldrich, 2003–2004.
34. *Kudchadker A.P., Ambrose D., Tsonopoulos C.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 457.
35. *Nikitin E.D., Pavlov P.A., Popov A.P.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 149. P. 223.
36. Handbook of Chemistry and Physics. 37 ed. Cleveland. Ohio, 1955.
37. *Wilson G.M., VonNiederhausern D.M., Giles N.F.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 761.
38. *Abdulagatov A.I., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M.* // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 209. P. 55.
39. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика, М.: Химия, 1973.
40. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
41. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987.
42. *Яровой С.С.* Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978.
43. *Randic M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6609.
44. *Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Пимерзин А.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 1. С. 14.
45. *Kier L.B., Hall L.H., Murray W.J., Randic M.* // J. Pharm. Sci. 1975. V. 64. P. 1971.
46. *Kier L.B., Hall L.H.* // Molecular Connectivity in Structure – Activity Analysis. N.Y.: Research Studies Press, 1986.
47. *Huelsenkopf M., Ludwig R.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 98–99. P. 163.
48. *Randic M.* // Molecular Graphics and Modeling. 2001. V. 20. № 1. P. 19.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2040–2043

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.62'546.261

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИКАРБИДА ДИАЛЮМИНИЯ Al_2OC

© 2006 г. В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина

Государственное унитарное предприятие города Москвы "Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды"
E-mail: vlklimov@mail.ru

Показано, что имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах оксикарбида диалюминия Al_2OC(к) не согласованы с диаграммой состояния системы Al_2O_3–Al_4C_3. На основании результатов термодинамического моделирования равновесия в системе Al_2O_3–Al_4C_3 получены новые оценки стандартных величин энтальпии образования и энтропии оксикарбида диалюминия: $S°$(298.15 K, к, Al_2OC) = 45.3 Дж/(К моль) и $\Delta_f H°$(298.15, к, Al_2OC) = –625.6 кДж/моль.

Оксикарбиды алюминия – тетраоксикарбид тетраалюминия Al_4O_4C и оксикарбид диалюминия Al_2OC – были обнаружены при изучении карботермического восстановления оксида алюминия как промежуточные продукты в ряду $Al_2O_3 \longrightarrow \longrightarrow Al_4O_4C \longrightarrow Al_2OC \longrightarrow Al_4C_3$ [1–5]. В настоящее время дополнительный интерес к оксикарбидам алюминия проявляется в связи с проблемой переработки отходов реакторного графита [6, 7]. Облученный реакторный графит содержит значительное количество радиоактивного изотопа ^{14}C [8–11], опасного вследствие легкой усваиваемости биологическими объектами для всей биосферы [12–14]. Это исключает возможность уничтожения отходов реакторного графита путем сжигания, как предлагается в некоторых работах [15–17], так как образующийся диоксид углерода $^{14}CO_2$ поступает в атмосферу. В России предложен способ переработки облученного реакторного графита на основе экзотермической самоподдерживающейся реакции

$$4Al + 3TiO_2 + 3C \longrightarrow 3TiC + 2Al_2O_3 \qquad (1)$$

с надежной фиксацией углерода ^{14}C в карбиде титана [18–24].

При изучении реакций в системе Al–TiO_2–C при некоторых соотношениях исходных компонентов, отличающихся от стехиометрического, соответствующего реакции (1), в продуктах был обнаружен тетраоксикарбид тетраалюминия [25–27]. В связи с этим при проведении термодинамического анализа системы Al–TiO_2–C необходимо учитывать возможность образования оксикарбидов алюминия. К сожалению, экспериментальные данные о теплоемкости и энтальпии образования оксикарбидов алюминия отсутствуют, имеются лишь оценки [28–30], причем оценки [29, 30] основаны на данных работы [28] (табл. 1).

Возможность применения этих оценок для термодинамического моделирования была проверена с помощью хорошо изученной равновесной диаграммы состояния системы Al_2O_3–Al_4C_3 [5, 30, 31]. Термодинамические расчеты с привлечением программных комплексов АСТРА и ТЕРРА [32, 33] показали, что при использовании данных [28–30] не воспроизводится важная деталь диаграммы – температура разложения Al_2OC (рис. 1). В связи с этим было признано необходимым скорректировать представленные в табл. 1 термодинамические свойства оксикарбида алюминия Al_2OC.

За стандартное состояние Al_2OC(к) принята гексагональная модификация, устойчивая, согласно диаграмме состояния Al_2O_3–Al_4C_3, в интервале температур 1980–2260 K. Расчет термодинамических функций Al_2OC(к) проводили в предположении, что это вещество может быть закалено при быстром охлаждении до 298 K.

Оценочное уравнение для теплоемкости Al_2OC(к), полученное ранее по правилу аддитивности $C_p(Al_2OC, к) = (1/3)[C_p(Al_2O_3, к)] +$

Таблица 1. Стандартные термодинамические свойства оксикарбидов алюминия [28–30]

$-\Delta_f G°_{298}$	$-\Delta_f H°_{298}$	$S°_{298}$	Ссылка
кДж/моль		Дж/(К моль)	
Al_4O_4C			
2141.0	2272.3	104.6	[28]
2249.8		186.2	[29]
2343.25	2314.3	97.05	[30]
Al_2OC			
664.8	717.14	27.20	[28]
665.5		26.9	[29]
641.09	634.96	20.56	[30]

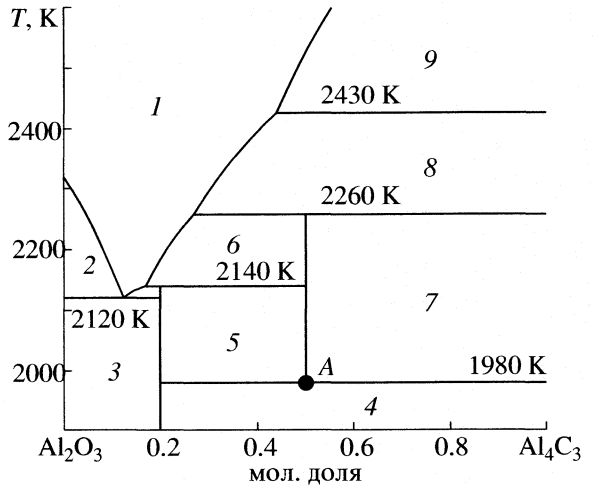


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al_2O_3–Al_4C_3 по данным работ [5, 30, 31]. Фазовые области: *1* – расплав (ж); *2* – ж + Al_2O_3; *3* – Al_2O_3 + Al_4O_4C; *4* – Al_4O_4C + + Al_4C_3; *5* – Al_4O_4C + Al_2OC; *6* – ж + Al_2OC; *7* – Al_2OC + + Al_4C_3; *8* – ж + Al_4C_3; *9* – ж + C.

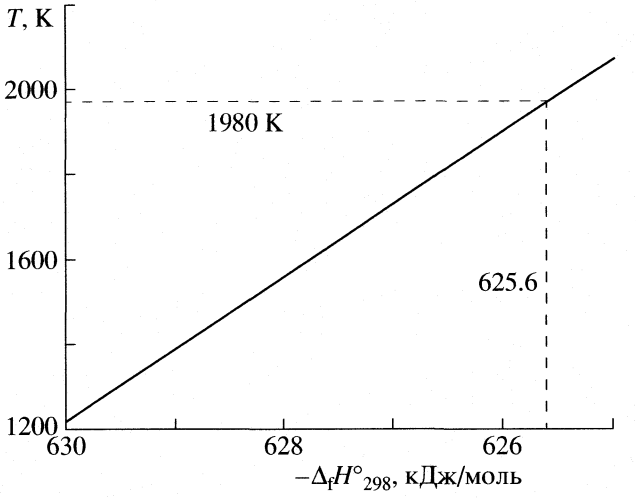


Рис. 2. Взаимосвязь величин энтальпии образования Al_2OC и температуры разложения оксикарбида диалюминия при S°_{298} (Al_2OC) = 45.3 Дж/(К моль).

+ (1/3)[C_p(Al_4C_3, к)] в работах [28, 29], оставлено нами без изменений:

$$C_p, \text{ Дж/(К моль)} = 100.4 + 9.2 \times 10^{-3}T - 2.97 \times 10^{6}T^{-2}.$$

Величина энтальпии образования Al_2OC(к) переоценена, исходя из условия равенства нулю энергий Гиббса реакции

$$4Al_2OC = Al_4O_4C + Al_4C_3$$

в точке *A* диаграммы состояния Al_2O_3–Al_4C_3 (рис. 1), при этом получается значение $\Delta_f H^\circ$(Al_2OC, к, 298) ≈ ≈ −623 кДж/моль.

Одновременно выполнена корректировка величины стандартной энтропии S°(Al_2OC, к, 298). В работе [28] для стандартной энтропии оксикарбида диалюминия принята величина 27 Дж/(К моль) как промежуточная между оценкой по правилу аддитивности 52 Дж/(К моль) и величиной 4 Дж/(К моль), полученной в результате обработки экспериментальных данных по давлению оксида углерода в реакциях с участием оксикарбидов алюминия. Эта явно заниженная величина была использована с небольшими изменениями и в последующих работах [29, 30].

Представляется более верной оценка стандартной энтропии Al_2OC по соотношению S°(Al_2OC, к, 298) = (1/3)[S°(Al_2O_3, к, 298) + + (1/3)S°(Al_4C_3, к, 298)], которая при использовании стандартных справочных данных [34] приводит к более правдоподобной величине 1/3(50.92 + 88.95) ≈ 46.6 Дж/(К моль).

Оцененные величины энтальпии образования и стандартной энтропии послужили начальным приближением. Их последующая корректировка производилась путем совместного варьирования относительно начального приближения на основании результатов термодинамического расчета равновесия в системе Al_2O_3–Al_4C_3 до приведения температуры разложения Al_2OC к величине 1980 K. При этом обнаружилось, что температура $T(A)$ весьма чувствительна к изменению энтальпии образования Al_2OC (рис. 2).

Термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы Al_2O_3–Al_4C_3 при вариациях величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ (Al_2OC) и S°_{298} (Al_2OC) позволило достичь наилучшего согласования расчетной тем-

Таблица 2. Рекомендуемые термодинамические свойства оксикарбидов алюминия (H°, кДж/моль; S° и C_p, Дж/(К моль)

Вещество	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	$H^\circ_{298} - H^\circ_0$	S°_{298}	$C_p = a + bT - cT^{-2}$			T, K	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль
				a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$		
Al_2OC(тв.)	625.6	8.8	45.3	100.4	9.2	29.7	298–2260	60
Al_4O_4C(тв.)	2320	18.8	100	215.2	20.2	64.0	298–2140	150

Примечание. Данные для Al_4O_4C заимствованы без изменений из работы [35].

пературы $T(A)$ с экспериментально изученной, составляющей 1980 K. Рекомендуемые термодинамические свойства оксикарбидов алюминия приведены в табл. 2.

При использовании рекомендованных термодинамических свойств оксикарбидов алюминия правильно отражается изменение равновесного фазового состава продуктов реакции в зависимости от температуры в смеси $36Al + 48TiO_2 + 16C$ (мас. %): TiC, Al_4O_4C, Al_2OC, C в интервале $2260 > T > 1980$ K и TiC, Al_4O_4C, Al_4C_3, C в интервале $1980 > T \geq 298$ K.

Однако следует заметить, что рекомендуемые величины не должны рассматриваться как окончательные и могут в дальнейшем измениться в случае появления экспериментальных данных по термодинамическим свойствам оксикарбидов алюминия.

Таким образом, результаты термодинамического моделирования позволяют рекомендовать для использования в термодинамических расчетах приведенные в настоящей работе термодинамические функции оксикарбидов алюминия Al_4O_4C и Al_2OC. В то же время следует отметить сохраняющуюся по-прежнему актуальность измерений энтальпий образования, низко- и высокотемпературных теплоемкостей оксикарбидов алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Worrell W.L.* // Canad. Metallurg. Quart. 1965. V. 4. № 1. P. 87.
2. *Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П. и др.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1968. № 7. С. 5.
3. *Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н., Захаров Р.Г.* // Металлы. 1978. № 4. С. 12.
4. *Yokokawa H., Fujishige M., Ujiie S. et al.* // Trans. Japan Inst. Metals. 1984. V. 25. № 3. P. 187.
5. *Lihrmann J.M., Zambetakis T., Daire M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 9. P. 1704.
6. Reactor Graphite Waste Management / Technical Committee Meeting Held in Manchester, United Kingdom, 18–20 October 1999: Proceedings. Vienna: IAEA, 2001. IAEA-NGWM/CD 01-00120.
7. Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС / Под ред. А.Г. Шейнкмана. Екатеринбург: УрО РАН, 1994.
8. *Буланенко В.И., Фролов В.В., Николаев А.Г.* // Атомная энергия. 1996. Т. 81. № 4. С. 304.
9. *Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н. и др.* // Там же. 2000. Т. 89. № 2. С. 139.
10. *Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н. и др.* // Там же. 2002. Т. 92. № 6. С. 477.
11. *Цевелев М.П., Кутузов А.Б., Коренев С.В. и др.* // Там же. 2004. Т. 97. № 1. С. 19.
12. *Tottler J.R., Zelle M.R., Hollister H.* // Sci. 1958. № 3337. P. 1490.
13. *Рублевский В.П., Голенецкий С.П., Кирдин Г.С.* Радиоактивный углерод в биосфере. М.: Атомиздат, 1979.
14. *Василенко И.Я., Осипов В.А., Рублевский В.П.* // Природа. 1992. № 12. С. 59.
15. *Рогайлин М.И., Александров В.П.* // Проблемы снятия с эксплуатации энергоблоков первой очереди Белоярской АЭС / Под ред. А.Г. Шейнкмана. Екатеринбург: УрО РАН, 1994. С. 72.
16. *Kuroyama S.* Method of processing the graphite used in nuclear reactors: Patent № 2359923 GB, Publ. 05.09.2001.
17. *Фролов В.В., Крючков А.В., Кузнецов Ю.Н. и др.* // Атомная энергия. 2004. Т. 97. № 5. С. 370.
18. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С. и др.* Способ переработки твердых высокоактивных графитсодержащих отходов: Пат. № 2065220. Российская Федерация // Изобретения. Полезные модели. 1996. Бюлл. № 22. С. 253.
19. *Коновалов Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П. и др.* // Атомная энергия. 1998. Т. 84. № 3. С. 239.
20. *Климов В.Л., Карлина О.К., Павлова Г.Ю. и др.* Способ переработки отходов реакторного графита и устройство для его реализации: Патент 2192057. Российская Федерация. // Изобретения. Полезные модели. 2002. Бюлл. № 30. С. 371.
21. *Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. и др.* // Атомная энергия. 2003. Т. 94. № 6. С. 457.
22. *Дмитриев С.А., Карлина О.К., Климов В.Л. и др.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 8. С. 80.
23. *Karlina O.K., Klimov V.L., Ojovan M.I. et al.* // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. № 1. P. 84.
24. *Karlina O.K., Klimov V.L., Pavlova G.Yu. et al.* // Intern. J. SHS. 2005. V. 14. № 1. P. 77.
25. *Климов В.Л., Карлина О.К., Ожован М.И. и др.* // XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. 1–5 июля 2002 г. Санкт-Петербург: Тез. докл. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 340.
26. *Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. и др.* // Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем: Матер. 7-й Междунар. конф. 7–13 сентября 2003 г. Москва – Плес. / Под ред. В.В. Зайцева, И.А. Соболева, С.А. Дмитриева. Иваново: "Юнона", 2003. С. 243.
27. *Dmitriev S.A., Karlina O.K., Klimov V.L. et al.* // Combustion and Atmospheric Pollution / Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow: TORUS PRESS Ltd., 2003. P. 537.
28. *Cox J.H., Pidgeon L.M.* // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. № 3. P. 671.
29. *Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 6. С. 50.
30. *Qui C., Metselaar R.* // Z. Metallk. 1995. B. 86. № 3. P. 198.

31. *Foster L.M., Long G., Hunter M.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1956. V. 39. № 1. P. 1.

32. *Трусов Б.Г.* Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: Программа для ЭВМ. МГТУ им. Н.Э. Баумана; РосАПО. Гос. рег. № 920054. 1992.

33. *Трусов Б.Г.* // III Междунар. симп. "Горение и плазмохимия". 24–26 августа 2005. Алматы, Казахстан. Алматы: Казак университеті, 2005. С. 52.

34. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев, Г.А. Бергман и др. 3-е изд., перераб. и расшир. Т. III. Кн. 1. М.: Наука, 1981. 472 с.

35. *Ожован М.И., Климов В.Л., Бергман Г.А. и др.* // Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров. Тр. МосНПО "Радон": Итоги научной деятельности за 2001 г. В 2-х т. / Под ред. И.А. Соболева. Вып. 9. Т. 1. М.: РАДОН-ПРЕСС, 2002. С. 22.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2044–2050

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК [546.719+546.21]:544.344.2

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ РЕНИЙ–КИСЛОРОД

© 2006 г. П. А. Щеглов, Д. В. Дробот

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова
E-mail: P.Shcheglov@mail.ru, P.Shcheglov@mtu-net.ru

Исследованы гетерогенные фазовые равновесия в системе рений–кислород (в области составов Re_2O_7–Re) методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, тензиметрии. В системе выявлены равновесные фазы: Re_2O_7, кубический ReO_3 и ромбический ReO_2. Предположено существование области гомогенности ромбического ReO_2. Сделан вывод о метастабильности моноклинного ReO_{2+x}. Построены *p–T*- и *T–x*-проекции диаграммы состояния рассматриваемой системы.

Наблюдающийся в последние годы интерес к созданию новых материалов на основе рения вызван их особыми, во многих случаях уникальными свойствами. Из-за ограниченности сырьевых ресурсов и относительно высокой стоимости этого редкого металла материалы на его основе применяют в тех областях, где особые свойства позволяют достичь требуемых эксплуатационных характеристик, которые не могут быть обеспечены более дешевыми и доступными материалами. Основные области применения рения – создание специальных сплавов (в частности, для космической и авиационной отрасли) и катализ (в том числе для нефтехимической промышленности) [1–4].

В технологии рения и материалов на его основе ключевую роль играют оксидные соединения, поэтому для совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов необходимы достоверные сведения о физико-химических свойствах оксидов рения и фазовых равновесиях в системе рений–кислород.

Сведения о гетерогенных равновесиях в системе рений–кислород в литературе отрывочны. Данные относительно числа, состава и свойств фаз, реализующихся в этой системе, противоречивы. При нормальном давлении достоверно установлено существование оксидов Re_2O_7, ReO_3 и двух модификаций ReO_2 [5–12]. Кроме указанных фаз, исключая фазы высокого давления, в литературе описаны оксиды Re_2O_8, Re_3O_{10}, Re_2O_5, Re_2O_3, ReO, Re_2O, условия равновесного существования которых остаются спорными [13–19].

Данные по сублимации и испарению Re_2O_7, полученные различными авторами, удовлетворительно согласуются между собой. Установлен конгруэнтный характер процессов его сублимации и испарения [20–22].

При измерении давления насыщенного пара над оксидами ReO_3 и ReO_2 получены сильно расходящиеся результаты. Величины давления пара различаются на несколько порядков. Соответственно различаются величины термодинамических характеристик процессов сублимации, термического разложения и диспропорционирования. Установлено, что процессы термического разложения ReO_3 и ReO_2 сопровождаются реакциями диспропорционирования,

$$3ReO_3(тв.) \longleftrightarrow ReO_2(тв.) + Re_2O_7(г), \qquad (1)$$

$$7ReO_2(тв.) \longleftrightarrow 3Re(тв.) + 2Re_2O_7(г), \qquad (2)$$

однако, данные о составе паровой фазы над указанными оксидами противоречивы [22–26]. Описаны две модификации ReO_2: моноклинная и ромбическая. Для низкотемпературной моноклинной модификации обнаружена нестехиометрия валового состава (ReO_{2+x}, $x = 0$–0.5), природа которой до сих пор является предметом дискуссии [8–12]. Попытки изучить фазовые равновесия с участием моноклинной модификации ReO_2 не предпринимались.

Единственным обобщением данных по фазовым равновесиям в системе рений–кислород с участием паровой фазы проведено в [27]. Приведенные в [27] данные являются оценочными, поскольку получены термодинамическим расчетом с использованием в качестве исходных сильно расходящихся экспериментальных результатов по сублимации оксидов ReO_3 и ReO_2.

Настоящая работа посвящена исследованию гетерогенных равновесий в системе рений–кислород (в области составов Re_2O_7–Re).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исследуемой системы готовили смешением оксидов Re_2O_7 и моноклинного ReO_{2+x} ($x = 0.2$), Re_2O_7 и ромбического ReO_2, а также ReO_3 и Re. Все работы проводили в сухой камере вследствие высокой гигроскопичности Re_2O_7.

Оксид рения (VII) Re_2O_7 получали окислением металлического рения или оксида рения (IV) ReO_2 в токе кислорода при 450–480°C. Оксид рения (VI) ReO_3 получали взаимодействием ReO_2 с Re_2O_7 (мольное отношение 1 : 1.5) при 340–350°C в запаянной ампуле с последующей отгонкой избытка Re_2O_7 в вакууме при 300–320°C. Моноклинный ReO_{2+x} ($x = 0.2$) получали разложением перрената аммония в токе осушенного азота или аргона при 400°C. Ромбический $ReO_{2+x'}$ ($x' \ll x$) получали нагреванием до 750°C моноклинного ReO_{2+x} в двухсекционной ампуле при непрерывном вакуумировании, при этом выделяющийся Re_2O_7 конденсировался в секции, находящейся при 20°C. Подробно условия синтеза и характеристики оксидов рения, полученное методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и химического анализов, приведены в [28].

РФА проводили на приборе ДРОН-3М (излучение CuK_α). Дифрактограммы сравнивали с эталонными данными ICDD. Максимальная температура исследования методом ДТА составила 400°C при скорости нагрева 5 K/мин и скорости охлаждения 5–10 K/мин. Температуру измеряли с погрешностью ±1 K. Сосудики Степанова с образцами системы предварительно вакуумировали до $p \sim 1.3$ Па, медленно нагревали (со скоростью не более 2 K/мин) до 150°C для удаления возможной примеси $HReO_4$, выдерживали в течение 1 ч, охлаждали и запаивали при непрерывно работающем насосе.

Давление пара над образцами измеряли статическим методом с помощью кварцевых нуль-манометров с серповидной мембраной. Максимальная погрешность измерения температуры составляла ±1 K, давления в компенсационной системе ±70 Па. Перед загрузкой в манометр образцы подвергали предварительной термообработке в вакууме ($p \sim 1.3$ Па) для удаления летучих примесей (H_2O, $HReO_4$). Образцы помещали в двухсекционные ампулы, и при непрерывно работающем насосе секцию с образцом нагревали со скоростью не более 2–3 K/мин и выдерживали в течение 30 мин при следующих температурах: 150–160°C для образцов, содержащих менее 25.00 мол. % Re[1]; 310–320°C для образцов, содержащих 25.00–44.44 мол. % Re и для образца моноклинного ReO_{2+x}; 450°C для образцов ромбического ReO_2 и для образца, содержащего ромбический ReO_2 и Re.

После загрузки манометра следовала дополнительная термическая обработка в вакууме ($p \sim$ ~ 1.3 Па) для удаления газов и летучих примесей. Скорость и максимальная температура нагрева аналогичны описанным выше. После выдержки в течение 3–4 ч и охлаждения манометры запаивали при непрерывно работающем насосе. Для приближения к состоянию равновесия систему выдерживали при постоянной температуре в течение 40–60 мин. Состав исследованных образцов и значения отношения массы образцов к объему рабочей камеры манометра представлены в табл. 1.

[1] Здесь и далее состав образцов приведен для системы Re_2O_7–Re.

Таблица 1. Химический и фазовый состав образцов, исследованных методом тензиметрии, и значение отношения массы образцов к объему рабочей камеры

№	Re, мол. %	Фазовый состав	m/V, г/л
1	14.06	$Re_2O_7 + ReO_3$ (куб.)	22
2	19.35	$Re_2O_7 + ReO_3$ (куб.)	39
3	25.00	ReO_3 (куб.)	17
4	31.03	ReO_3 (куб.) + ReO_{2+x} (мон.)	28
5	44.44	ReO_3 (куб.) + ReO_{2+x} (мон.)	28
6	54.20	$ReO_{2.2}$ (мон.)	28
7	44.44	ReO_3 (куб.) + ReO_2 (ромб.)	28
8	60.00	ReO_2 (ромб.)	3.93
9	60.00	ReO_2 (ромб.)	54.7
10	60.00	ReO_2 (ромб.)	97.4
11	76.76	ReO_2 (ромб.) + Re	10

Таблица 2. Данные ДТА и фазовый состав образцов системы рений–кислород после цикла ДТА

Re, мол. %	Термические эффекты при нагревании		Фазовый состав
	t, °C	Процесс	
0–25.00	300–302	эндо	$Re_2O_7 + ReO_3$ (куб.)
25.00	301	эндо	ReO_3 (куб.)
	195–370	экзо	
25.00–60.00	170–370	экзо	ReO_3 (куб.) + ReO_{2+x} (мон.)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ДТА представлены в табл. 2, РФА – в табл. 2 и на рис. 1. Результаты тензиметрического эксперимента представлены на рис. 2 и в совокупности с литературными данными – в табл. 3.

ДТА образцов, полученных смешением Re_2O_7 и моноклинного $ReO_{2.2}$, зафиксировал наличие двух типов термических эффектов при нагревании: эндо-эффектов, связанных с плавлением Re_2O_7, и размытых экзо-эффектов, связанных с образованием ReO_3 в результате взаимодействия между Re_2O_7 и $ReO_{2.2}$. Заметного изменения температуры эндо-эффектов на кривых нагревания образцов, содержащих 0–25.00 мол. % ReO_2, относительно температуры тройной точки индивиду-

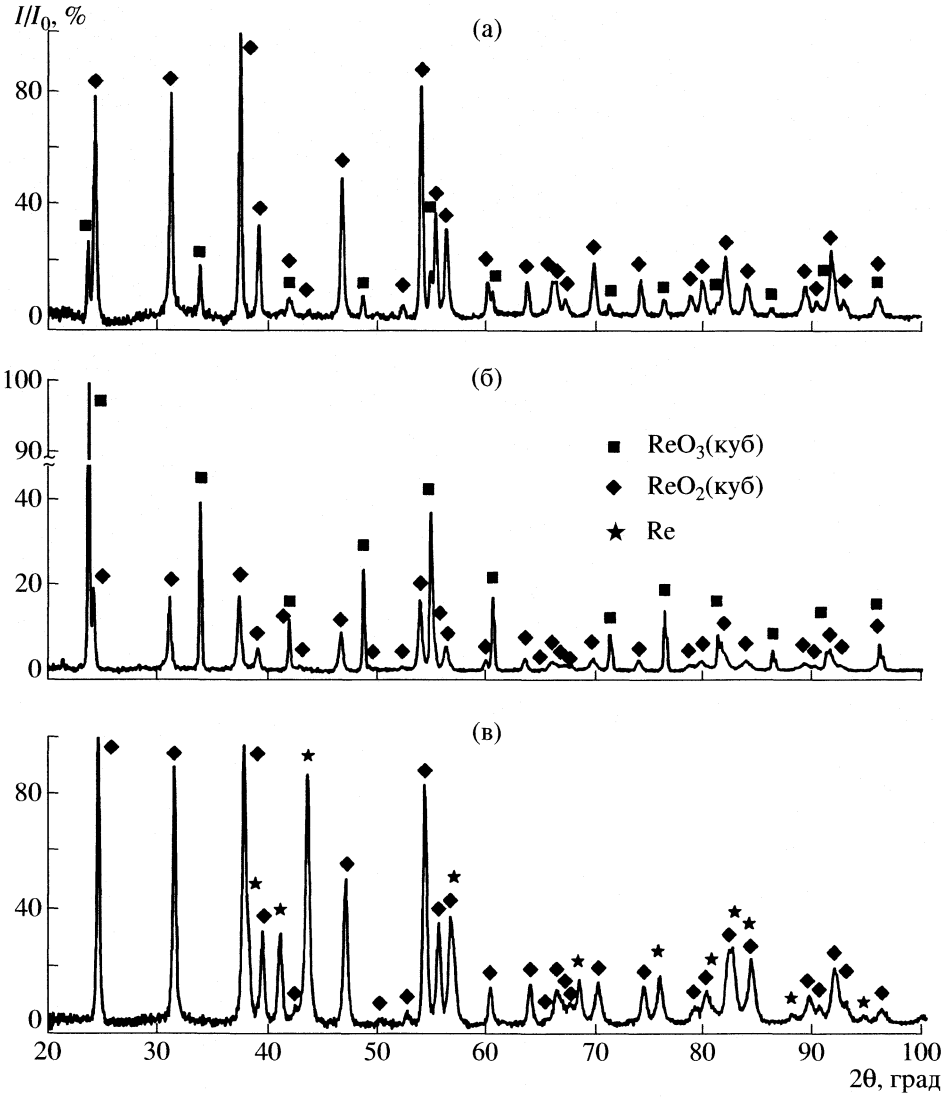


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы рений–кислород; а – твердый остаток после тензиметрического исследования моноклинного $ReO_{2.2}$ (максимальная температура 535°C); б – твердый остаток после сублимации кубического ReO_3 в вакууме (420°C, 2 ч); в – твердый остаток после сублимации ромбического ReO_2 в вакууме (910°C, 1 ч).

ального Re_2O_7 не происходит даже при повторении цикла нагрев–охлаждение, что свидетельствует о наличии в исследуемой системе вырожденной эвтектики. Природа термических эффектов находится в соответствии с фазовым составом образцов после проведения ДТА. Образцы составов 0–25.00 мол. % Re содержат ReO_3 и Re_2O_7. Для образцов с содержанием более 25.00 мол. % Re эндоэффекты при нагревании не обнаруживаются. Фазовый состав этих образцов представлен кубическим ReO_3 и моноклинной модификацией ReO_{2+x} (т.е. в условиях эксперимента ДТА пере-

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов сублимации, испарения и диспропорционирования оксидов рения по данным [23]

Процесс	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль K)	T, K
Re_2O_7(тв.) ⟷ Re_2O_7(г)	135.1 ± 2.0	220.5 ± 3.3	498–588
Re_2O_7(ж) ⟷ Re_2O_7(г)	72.8	114.2	588–630
$3ReO_3$(тв.) ⟷ ReO_2(тв.) + Re_2O_7(г)	214.6 ± 2.0	263.2 ± 4.0	673–810
(7/2)ReO_2(тв.) ⟷ (3/2)Re(тв.) + Re_2O_7(г)	387.0 ± 8.4	289.1 ± 12.5	1123–1350

хода моноклинного ReO_2 в ромбический не происходит). Образец с содержанием 25.00 мол. % Re содержит однофазный ReO_3.

Условия эксперимента ДТА обеспечивают достаточную степень приближения исследуемой системы к равновесному состоянию. На это указывают отсутствие существенных изменений в характере кривых нагревания при повторных циклах нагрева–охлаждения и совпадение фазового состава аналогичных образцов после проведения ДТА и образцов, подвергнутых длительному (более 6 ч) отжигу.

Кроме образцов, полученных смешением Re_2O_7 и моноклинного $ReO_{2.2}$, методом РФА исследованы образцы с содержанием 25.00–60.00 мол. % Re, приготовленные смешением Re_2O_7 и ромбического ReO_2. После термообработки в вакуумированных запаянных ампулах (нагрев до 340°C со скоростью 5 K/мин; выдержка в течение 6 ч; охлаждение с печью) фазовый состав этих образцов представлен ReO_3 и ромбическим ReO_2.

Для выявления сосуществующих фаз в области состава 60.00–100 мол. % Re методом РФА исследован образец, полученный смешением Re и ReO_3, с содержанием 76.76 мол. % Re. После термообработки (нагрев до 750°C со скоростью 5 K/мин; выдержка в течение 3.5 ч; охлаждение с печью) фазовый состав образца представлен металлическим рением и ромбическим ReO_2.

Тензиметрический анализ образцов, содержащих 0–25.00 мол. % Re (т.е. с фазовым составом Re_2O_7 + ReO_3) показал, что давление насыщенного пара над этими образцами не зависит от состава (рис. 2). После тензиметрического эксперимента фазовый состав образцов не меняется. Температурные зависимости давления пара над образцами с составом более 25.00 мол. % ReO_2, содержащими моноклинную фазу ReO_{2+x}, имеют сложный характер. В области низких температур они имеют более высокое давление пара по сравнению с давлением пара над ReO_3, причем это различие уменьшается с увеличением температуры. Фазовый состав этих образцов после тензиметрического исследования, максимальная температура которого составила 534–535°C, представлен кубическим ReO_3 и ромбической модификацией ReO_2 (рис. 1).

Таким образом, РФА образцов после тензиметрического исследования при температуре существенно выше 400°C свидетельствует о превращении моноклинной фазы в ромбическую в данной области температур. Обратного перехода при примененной длительности термообработки не происходит. Возможны два объяснения наблюдаемому факту: первое – заключается в том, что обратный переход ромбической фазы ReO_2 в моноклинную затруднен кинетически; второе – связано с метастабильностью моноклинной модификации. Второе предположение согласуется с описанным повышением давления пара над образцами, содержащими моноклинный оксид ReO_{2+x}.

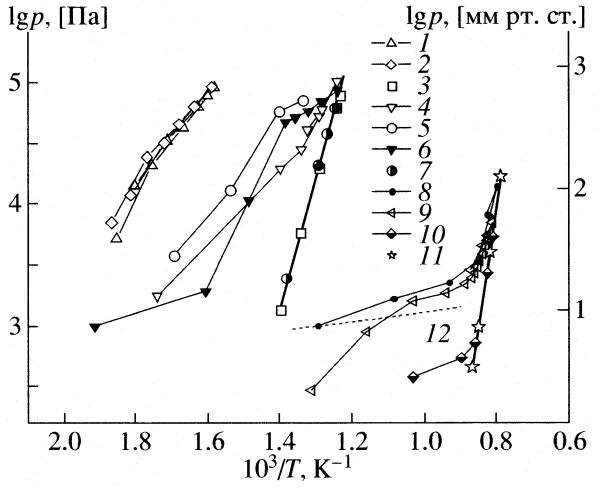


Рис. 2. Давление насыщенного пара над образцами системы рений–кислород; *1–11* – химический и фазовый состав образцов приведен в табл. 1; *12* – давление ненасыщенного пара (расчет в приближении идеального газа).

Давление насыщенного пара над образцом с фазовым составом ReO_3 + ромбический ReO_2 в пределах погрешности эксперимента совпадает с давлением пара над ReO_3. С учетом инконгруэнтного характера сублимации данный факт служит подтверждением тому, что для обоих образцов характерен одинаковый тип фазовых равновесий. Очевидно, при инконгруэнтной сублимации ReO_3 в системе происходит образование второй твердой фазы – ромбического ReO_2, в результате чего паровая фаза в обоих образцах находится в равновесии с двумя твердыми фазами – кубическим ReO_3 и ромбическим ReO_2. Давление насыщенного пара над указанными образцами близко к данным [23] для кристаллов ReO_3, выращенных методом транспортных реакций.

Давление пара над образцами ромбической фазы ReO_2 имеет сложный характер. В области низких температур давление пара выше, чем над образцом, содержащим Re и ромбический ReO_2, причем в области низких температур наблюдается зависимость давления пара от отношения массы образца к объему рабочей камеры. В области высоких температур давление пара приближается к зависимости давления пара над системой, содержащей Re и ромбический ReO_2. Давление насыщенного пара над этой системой близко к полученным в [23] для кристаллов ромбического ReO_2, выращенных методом транспортных реакций. Возможным объяснением особенности температурных зависимостей давления насыщенного пара над образцами ромбической фазы ReO_2 явля-

Таблица 4. Оценка величины $x'-x^{**}$ по данным тензиметрического исследования

m, г	V_m, мл	T, K	p, Па	$x'-x^{**}$
0.0377	9.6	1164	710	0.012
0.5793	10.6	1257	11180	0.013
0.8959	9.2	1280	21340	0.013

ется существование области гомогенности этой фазы.

Температурные зависимости давления пара в области низких температур в данной интерпретации соответствуют двухфазному равновесию с участием ромбического ReO_{2+x} и паровой фазы. Эти зависимости существенно отличаются от рассчитанных для ненасыщенного пара в приближении идеального газа (рис. 2), что также служит косвенным подтверждением сделанного предположения. При повышении температуры вследствие инконгруэнтной сублимации состав твердой фазы смещается в сторону рения. При приближении состава твердой фазы (ромбического ReO_{2+x}) к границе области ее гомогенности ($x \longrightarrow x^{**}$) зависимость давления пара приближается к наблюдаемой для смеси Re и ромбического ReO_2, что соответствует трехфазному равновесию.

Подтверждением предложенного типа фазовых равновесий с участием ромбического оксида ReO_{2+x} служат данные о кинетике установления равновесия. Наблюдаемое значительное (до 30 мин) увеличение времени установления давления пара при изменении типа фазового равновесия с двухфазного на трехфазное, очевидно, связано появлением новой фазы (металлического рения).

Дополнительным подтверждением инконгруэнтного характера сублимации кубического ReO_3 и ромбического ReO_2 служат данные по химическому и фазовому составу твердых остатков после процесса сублимации кубического ReO_3 при 420°C и ромбического ReO_2 при 910°C. В обоих случаях зафиксированы смещение валового состава твердого остатка в сторону увеличения содержания рения и появление новых фаз – соответственно ромбического ReO_2 и металлического рения (рис. 1), что подтверждает данные [23, 24].

С учетом возможной области гомогенности фазы ромбического ReO_2 равновесия (1) и (2), соответствующие инконгруэнтной сублимации кубического ReO_3 и ромбического ReO_2, можно представить в следующем виде:

$$ReO_3(\text{тв.}) \longleftrightarrow [1/(3-2x^*)]ReO_{2+x^*}(\text{тв.}) + [(1-x^*)/(3-2x^*)]Re_2O_7(\text{г}), \quad (3)$$

$$ReO_{2+x^{**}}(\text{тв.}) \longleftrightarrow [(3-2x^{**})/7]Re(\text{тв.}) + [(2+x^{**})/7]Re_2O_7(\text{г}). \quad (4)$$

Здесь x^* соответствует границе области гомогенности ромбического оксида со стороны ReO_3, а x^{**} – границе области гомогенности со стороны рения.

Оценить изменение кислородного индекса ромбического ReO_{2+x} в процессе тензиметрического эксперимента, т.е. величину $x' - x^{**}$ (где x' характеризует состав исходного ромбического оксида) можно, сделав следующие предположения: а) в паровой фазе преобладает Re_2O_7; б) при каждой паре значений p и T для паровой фазы справедливо уравнение состояния идеального газа; в) объем паровой фазы существенно не отличается от объема пустого манометра и не зависит от температуры. Из стехиометрии уравнения реакции

$$(1.5-x^{**})ReO_{2+x'}(\text{тв.}) = (1.5-x')ReO_{2+x^{**}}(\text{тв.}) + 0.5(x'-x^{**})Re_2O_7(\text{г}), \quad (5)$$

соответствующей изменению x от x' до x^{**}, следует равенство

$$\frac{0.5(x'-x^{**})}{1.5-x^{**}} = \frac{N(Re_2O_7)}{N(ReO_{2+x'})}. \quad (6)$$

Здесь $N(Re_2O_7)$ – количество Re_2O_7, перешедшее в газовую фазу при изменении состава ромбической фазы ReO_{2+x} от x' до x^{**}, моль; $N(ReO_{2+x'})$ – количество исходного ромбического оксида, загруженного в нуль-манометр, моль.

С другой стороны, для отношения $N(Re_2O_7)/N(ReO_{2+x'})$ справедливо равенство

$$\frac{N(Re_2O_7)}{N(ReO_{2+x'})} = \frac{pV_m \times 10^{-6} M(ReO_{2+x'})}{RTm}. \quad (7)$$

Здесь p – давление насыщенного пара над образцом ромбической фазы $ReO_{2+x^{**}}$, т. е. в точке перехода двухфазного равновесия в трехфазное, Па; V_m – объем нуль-манометра, мл; $M(ReO_{2+x'})$ – молярная масса $ReO_{2+x'}$, г/моль; R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль K)); T – соответствующая давлению p температура, K; m – масса исходного ромбического оксида, загруженного в нуль-манометр, г.

Для достаточно малых величин x' и x^{**}, принимая $1.5 - x^{**} \approx 1.5$ и $M(ReO_{2+x'}) \approx M(ReO_2)$, после комбинации (6) и (7) получаем выражение

$$x' - x^{**} = 3pV_m \times 10^{-6} M(ReO_2)/RTm, \quad (8)$$

которое позволяет оценить значения $x' - x^{**}$ (результаты представлены в табл. 4).

Результаты эксперимента позволяют построить вариант p–T- и T–x-проекций фазовой диаграммы системы Re–O (без линии состава пара), представленный на рис. 3. Поскольку не происходит заметного изменения температуры плавления

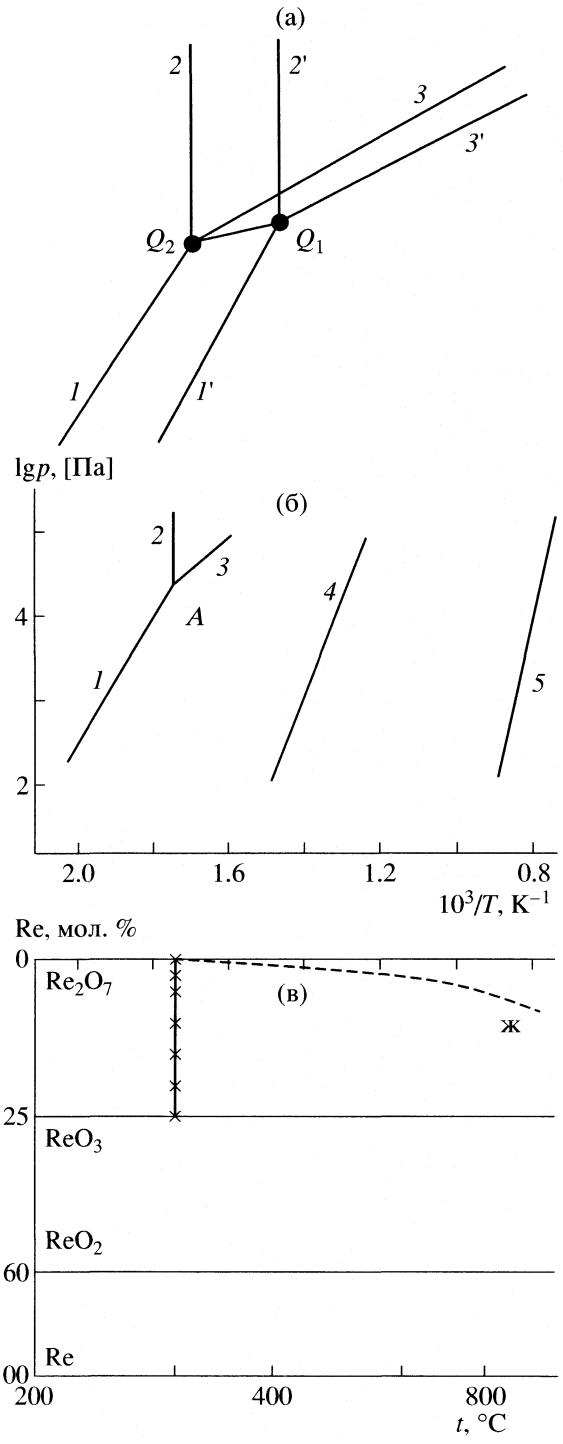


Рис. 3. p–T- и T–x-проекции диаграммы состояния системы рений–кислород (без линии состава пара): *1* – Re_2O_7(тв.), ReO_3(тв.), г; *1'* – Re_2O_7(тв.), Re_2O_7(г); *2* – Re_2O_7(тв.), ReO_3(тв.), ж; *2'* – Re_2O_7(тв.), Re_2O_7(ж); *3* – ReO_3(тв.), ж, г; *3'* – Re_2O_7(ж), Re_2O_7(г); *4* – ReO_3(тв.), ромб. ReO_{2+x^*}(тв.), г; *5* – ромб. $ReO_{2+x^{**}}$(тв.), Re(тв.), г; *A* – увеличенный фрагмент p–T-проекции; Q_1 – Re_2O_7(тв.), Re_2O_7(ж), Re_2O_7(г); Q_2 – Re_2O_7(тв.), ReO_3(тв.), ж, г; линия Q_1–Q_2 соответствует Re_2O_7(тв.), ж, г.

для образцов, содержащих 0–25.00 мол. % Re, по сравнению с температурой плавления индивидуального Re_2O_7, можно утверждать, что эвтектическая точка на T–x-проекции сильно смещена в сторону легкоплавкого компонента (Re_2O_7). Так как давление пара над образцами с фазовым составом Re_2O_7 + кубический ReO_3 существенно не отличается от давления пара над индивидуальным Re_2O_7, линия *1* на p–T-проекции практически совпадает с линией *1'* для индивидуального Re_2O_7, а линия *3* в исследованном интервале температур и давлений – с линией *3'* для индивидуального Re_2O_7; при этом точка четырехфазного равновесия Q_2 расположена вблизи тройной точки Re_2O_7 Q_1.

Экспериментальные данные позволяют сделать предположение о метастабильности нестехиометрической моноклинной фазы ReO_{2+x}, а также о существовании области гомогенности ромбической фазы $ReO_{2+x'}$. С учетом области гомогенности линия *4* на p–T-проекции соответствует трехфазному равновесию {ReO_3(тв.), ромб. ReO_{2+x^*}(тв.), пар}, а линия *5* – трехфазному равновесию {ромб. $ReO_{2+x^{**}}$(тв.), Re(тв.), пар}, где x^* характеризует границу области гомогенности ромбической фазы со стороны ReO_3, а x^{**} – со стороны Re.

Авторы выражают благодарность Ф.М. Спиридонову за помощь в проведении рентгеновских исследований. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32750 и № 06-03-32444).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савицкий Е.М., Бурханов Г.С.* Редкие металлы и сплавы: Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука, 1980. 255 с.
2. *Каблов Е.Н., Толораия В.Н., Орехов Н.Г.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 7.
3. *Broomfield R.W., Ford D.A., Bhangu H.K. et al.* // Rhenium and Rhenium Alloys. Proc. Intern. Symp. Orlando, Florida, USA. 10–13 Feb. 1997 / Ed. by B.D. Bryskin. Publ. TMS, 1997. P. 731–754.
4. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 248 с.
5. *Magnéli A.* // Acta Chem. Scand. 1957. V. 11. № 1. P. 28.
6. *Biltz W.* // Z. anorganische und allgemeine Chemie. 1933. B. 214. Hf. 3. S. 225.
7. *Biltz W., Lehrer G.A., Meisel K.* // Z. anorgan. allgem. Chem. 1932. B. 207. Hf. 1. S. 113.
8. *Tribalat S., Jungfleisch M.-L., Delafosse D.* // Comp. rend. 1964. T. 259. № 13. P. 2109.
9. *Deschanvres A.* // Ann. Chimie. Sér. 13: Science des materiaux. 1959. T. 4. № (11–12). P. 1217.

10. *Gibart P.* Contribution a l'étude des bioxydes de rhénium. Theses presentees pour obtenir le grade de Docteur és-Sciences Physiques. Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. 1966. 205 p.
11. *Freundlich W., Deschanvres A.* // Comp. rend. 1957. V. 245. № 21. P. 1809.
12. *Tribalat S., Jungfleisch M.-L.* // Ibid. 1964. V. 259. № 12. P. 1965.
13. *Ермолаев М.И., Гукова Ю.Я.* // Тр. Воронежск. технологич. ин-та. 1970. Т. 18. С. 5.
14. *Hartmann T., Ehrenberg H., Miehe G. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. № 2. P. 317.
15. *Roth W.A., Becker G.* // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. B. 1932. B. 65. Hf. 2. S. 373.
16. *Briscoe H.V.A., Robinson P.L., Rudge A.J.* // J. Chem. Soc. 1931. P. 3087.
17. *Борисова Л.В., Рябчиков Д.И., Яринова Т.И.* // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 2. С. 321.
18. *Geilmann W., Wrigge F.W.* // Z. anorgan. allgem. Chem. 1933. B. 214. Hf. 3. S. 239.
19. *Young R.C., Irvine J.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 12. P. 2648.
20. *Нисельсон Л.А., Николаев Р.К., Василевская И.И., Васильева А.Г.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 5. С. 1136.
21. *Smith W.T., Line L.E., Bell W.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 19. P. 4964.
22. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. С. 364–377.
23. *Oppermann H.* // Z. anorgan. allgem. Chem. 1985. B. 523. S. 135.
24. *Battles J.E., Gundersen G.E., Edwards R.K.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 12. P. 3963.
25. *Будон В.Д., Цефт А.Л.* // Изв. АН КазССР. Сер. металлургии, обогащения и огнеупоров. 1958. Вып. 3. С. 49.
26. *Деев В.И., Смирнов В.И.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. № 4. С. 822.
27. *Schab D.* // Freiberger Forschungshefte. Leipzig. 1971. B. 158. S. 9–95.
28. *Щеглов П.А.* Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксопроизводные рения (синтез, свойства и применение): Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2002. 198 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2051–2057

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 541.183.12

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБМЕНА ИОНОВ В ПРОЦЕССАХ ИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ НА ИОНИТАХ

© 2006 г. В. А. Иванов, В. И. Горшков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Рассмотрены основные результаты изучения влияния температуры на равновесные и термодинамические характеристики ионообменных систем и их использование при развитии безреагентных ионообменных методов разделения.

В настоящее время ионообменники рассматриваются как стратегические материалы, так как в больших объемах используются в различных областях – в ядерной и тепловой электроэнергетике, в пищевой и фармацевтической промышленности, в химической и электронной технологии. Дальнейшее развитие ионного обмена стимулируют все новые актуальные и масштабные задачи разделения. Ионному обмену присущ недостаток, связанный с необходимостью применения вспомогательных реагентов для регенерации отработанных ионитов. В результате большое количество актуальных задач разделения смесей веществ решения не находит. Устранить использование вспомогательных реактивов или снизить их количества возможно в тех случаях, когда селективность ионита зависит от температуры, так же как, к примеру, при адсорбционных разделениях [1] или в известном Сиротерм-способе частичной деминерализации некоторых природных вод на специальных ионитах [2].

Несмотря на то, что широкое изучение ионного обмена началось очень давно, роль температуры до сих пор недооценивается. В большинстве монографий по применению ионного обмена для разделения смесей внимание уделяется лишь влиянию температуры на скорость протекания ионообменной реакции и динамические свойства [3, с. 86, 197; 4, с. 105; 5, с. 81], а влияние температуры на селективность практически никогда не учитывается.

Фундаментальные исследования влияния температуры на термодинамические характеристики обмена ионов на ионитах и ионообменную селективность длительное время были сконцентрированы на полистирольных смолах с сильнокислотными и сильноосновными обменными группами. Имеется лишь ограниченное число монографий [3, с. 86, 197; 4, с. 105; 5, с. 81; 6], в которых обсуждаются результаты этих исследований. В них сформулирован доминирующий до настоящего времени вывод о незначительном влиянии температуры на равновесие обмена в большинстве ионообменных систем. В работе [7] эти вопросы вообще не затрагиваются. На самом деле большие классы ионообменных материалов просто не были исследованы в должной мере. Это означает, что в теории и практике ионного обмена существовал пробел, сдерживавший развитие ионообменных методов в плане соответствия современным требованиям безреагентности и экологической чистоты.

В настоящем работе, подготовленной по материалам доклада на конференции по химической термодинамике [8], представлены некоторые результаты изучения влияния температуры на равновесные и термодинамические характеристики ионообменных систем и их использования при развитии ионообменных методов разделения.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБМЕНА ИОНОВ НА ИОНИТАХ

Исследования в данном направлении начались с работы [9], в которой было обнаружено необычно сильное влияние температуры на равновесие обмена ионов второй группы и натрия на катионите КБ-4, представляющем собой сополимер полиметакриловой кислоты с 6.5% дивинилбензола (ДВБ), из раствора хлоридов с высокой концентрацией (2.5 моль/л) – значительно более сильное, чем в случае детально исследованных ранее сульфокислотных ионитов. На рис. 1 показаны экспериментальные температурные зависимости коэффициента селективности

$$k = y_B^{1/z_B} x_A^{1/z_A} / y_A^{1/z_A} x_B^{1/z_B}, \qquad (1)$$

где y_i и x_i – эквивалентные доли обменивающихся ионов A и B в фазе ионита и раствора соответ-

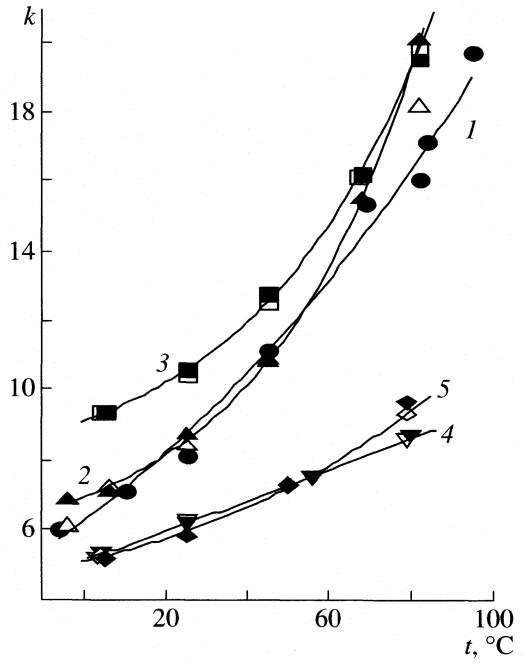


Рис. 1. Зависимости коэффициента селективности ионного обмена Me^{2+}–Na^+ на катионите КБ-4 от температуры при концентрации раствора 2.5 н. (*1* – 0.078–0.081 н. Ca^{2+}, *2* – 0.020–0.021 н. Ca^{2+}, *3* – 0.005 н. Ca^{2+}, *4* – 0.081 н. Mg^{2+}, *5* – 0.0096–0.0098 н. Sr^{2+}). Исходная форма ионита: светлые точки – Na, темные – Me.

ственно. Аналогично изменяются и коэффициенты равновесия ионного обмена, выраженные через другие концентрации.

Этот эффект определил направление последовавших работ – исследование влияния температуры на равновесие и термодинамику обмена ионов на полимерных ионитах с комплексообразующими группами и цеолитах. В таблице перечислены ионообменные системы, в которых авторами настоящей работы, а также другими группами обнаружено достаточно сильное влияние температуры на равновесные характеристики.

В этих работах установлен ряд новых закономерностей:

1) наиболее значительное влияние температуры обнаруживается на ионообменных материалах, проявляющих высокую селективность;

2) на всех типах исследованных полимерных катионитов (различные сополимеры акриловой и метакриловой кислот с ДВБ или триэтиленгликоль-диметакрилатом, сополимеры стирола и ДВБ с карбоксильными и фосфоновыми группами) повышение температуры приводит к значительному увеличению селективности ионообменной сорбции двухзарядных ионов (включая ионы переходных металлов) из концентрированных растворов солей щелочных металлов; влияние температуры в группе полиакриловых и полиметакриловых смол оказывается наиболее значительным [9, 11, 15, 16];

3) изменение ионного состава полимерного катионита с температурой неодинаково для различных участков изотермы и каждому иониту соответствует соотношение ионов в растворе, при котором влияние температуры на состав ионита максимально [15, 16];

4) на полиамфолитах, функциональные группы которых содержат донорные атомы азота (сополимеры стирола и ДВБ с иминодиацетатными и аминофосфоновыми группами, сополимеры

Ионообменные системы, в которых обнаружено сильное влияние температуры на равновесные характеристики, и некоторые примеры использования этих систем для решения задач разделения смесей электролитов

Ионная система	Ионообменник	Процесс разделения	Ссылки
(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+})–Na^+, Ca^{2+}–K^+; Ca^{2+}–Li^+	Катиониты полиакрилового и полиметакрилового типов Сополимер стирола и дивинилбензола с фосфоновыми группами	Очистка концентрированных солей щелочных металлов от двухзарядных ионов	[9–17]
Ca^{2+}–Mg^{2+}	Сополимер стирола и дивинилбензола с иминодиацетатными группами		[18]
Cu^{2+}–Zn^{2+}		Разделение металлов из кислых шахтных вод	[19–22]
Cl^-–Br^-; I^-–Cl^-	Высокоосновной анионит полистирольного типа	Концентрирование ионов бромида и иодида из морской воды и природных рассолов	[23–27]
K^+–Na^+	Клиноптилолит	Концентрирование ионов калия из морской воды и природных рассолов	[24]
Na^+–Li^+	Цеолит X	Очистка концентрированного раствора хлорида лития от примесей ионов щелочных металлов в процессах изготовления электрохимических элементов	[28]
K^+–Na^+, Cs^+–Na^+, K^+–Li^+, Na^+–Li^+, Sr^{2+}–Na^+	Клиноптилолит, цеолит Y	Очистка концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей	[29, 30]

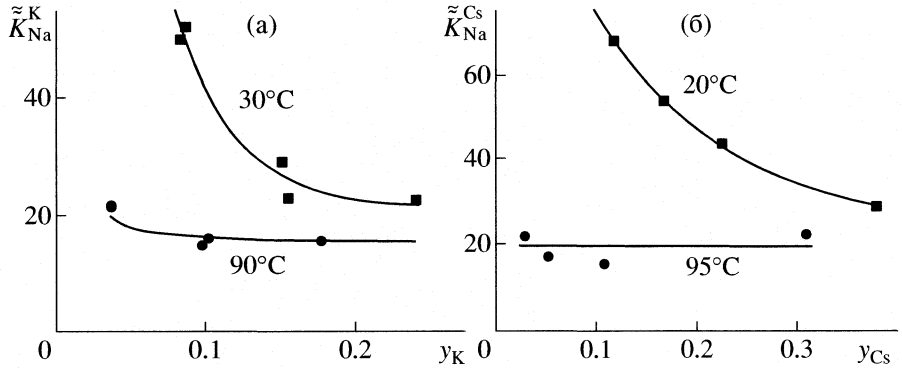


Рис. 2. Зависимости коэффициентов селективности от эквивалентной доли прочнее сорбируемого компонента в цеолите при различных температурах. Цеолит – природный клиноптилолит (Дзегви, Грузия); раствор – 2.2–2.7 н. K_2SO_4 – Na_2SO_4 (а) и 2.5–2.9 н. CsCl–NaCl (б).

α-карбоксипиридина с ДВБ), увеличение температуры практически не влияет на равновесие обмена одно- и двухзарядных ионов элементов первой и второй групп и приводит к некоторому снижению селективности к ионам кобальта, никеля и цинка [9, 11, 15–17];

5) при взаимном обмене ионов кальция и магния на полиметакриловом катионите и иминодиацетатном полиамфолите повышение температуры вызывает увеличение селективности первой смолы и уменьшение – второй [18];

6) вследствие различного характера температурных зависимостей равновесных характеристик в ряде систем катиониты при высоких температурах проявляют более высокую селективность, чем полиамфолиты, тогда как традиционно считается, что хелатообразующие полиамфолиты селективнее к двухзарядным ионам и более перспективны для процессов разделения и очистки [10, 12–14];

7) на природных и синтетических цеолитах повышение температуры увеличивает селективность взаимного обмена одно- и двухзарядных ионов, так же как и на органических катионитах, и снижает селективность обмена однозарядных ионов щелочных металлов; влияние температуры на равновесие ионного обмена K^+–Na^+ и Cs^+–Na^+ значительно усиливается, когда эквивалентная доля более прочно сорбируемого компонента в цеолите становится малой (рис. 2) [29, 30].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ ИОННОГО ОБМЕНА

Для определения стандартных термодинамических функций реакции обмена ионов необходимо исследовать ионообменное равновесие во всем интервале изменения состава ионообменника. Такой путь трудоемок экспериментально. Но на селективных ионитах возникает дополнительная трудность из-за того, что величины коэффициентов равновесия в области малых долей прочнее сорбируемого компонента в ионите определить экспериментально очень сложно, а часто просто не удается.

Дифференциальные термодинамические функции находятся по экспериментальным значениям исправленного коэффициента ионообменного равновесия, учитывающего активности обменивающихся компонентов в фазе раствора и относящегося к данному составу ионита. Было показано [31–33], что при обмене ионов A и B с зарядами z_A и z_B:

$$\frac{1}{z_A}\bar{A}^{z_A} + \frac{1}{z_B}B^{z_B} = \frac{1}{z_A}A^{z_A} + \frac{1}{z_B}\bar{B}^{z_B} \qquad (2)$$

исправленные коэффициенты равновесия, записанные в виде

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_B^{1/z_B}}{\bar{c}_A^{1/z_A}}\frac{a_A^{1/z_A}}{a_B^{1/z_B}}, \qquad (3а)$$

$$\tilde{k} = \frac{y_B^{1/z_B}}{y_A^{1/z_A}}\frac{a_A^{1/z_A}}{a_B^{1/z_B}} \qquad (3б)$$

($\bar{c}_i$ и $y_i = z_i\bar{c}_i/(z_A\bar{c}_A + z_B\bar{c}_B)$ – концентрации ионов в ионите в молярной шкале и эквивалентные доли ионов, a_i – термодинамические активности ионов в растворе) связаны соотношениями

$$\ln\tilde{K} = -\frac{1}{RT}\Delta G_{\bar{n}} + \frac{1}{z_B}\ln\bar{c}_B - \frac{1}{z_A}\ln\bar{c}_A, \qquad (4а)$$

$$\ln\tilde{k} = -\frac{1}{RT}\Delta G_{\bar{n}} + \frac{1}{z_B}\ln y_B - \frac{1}{z_A}\ln y_A, \qquad (4б)$$

$$\left(\frac{\partial\ln\tilde{K}}{\partial T}\right)_{P,\bar{n}} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2} + \left(\frac{\partial\ln(\bar{c}_B^{1/z_B}/\bar{c}_A^{1/z_A})}{\partial T}\right)_{P,\bar{n}}, \qquad (5а)$$

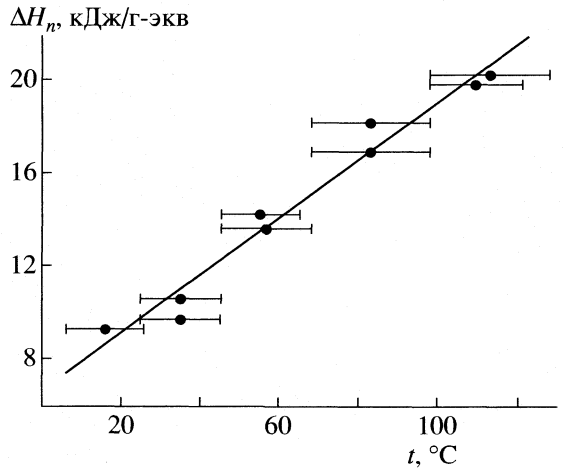


Рис. 3. Зависимость $\Delta H_{\bar{n}}$ от температуры при обмене ионов кальция и натрия на полиметакриловом катионите КБ-4 при соотношении ионов в ионите, равном 1 : 1.

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{k}}{\partial T}\right)_{P,\bar{n}} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2} \qquad (5б)$$

с дифференциальными изменениями энергии Гиббса и энтальпии

$$\Delta G_{\bar{n}} = \frac{1}{z_B}\bar{\mu}_B - \frac{1}{z_A}\bar{\mu}_A + \frac{1}{z_A}\mu_A^\circ - \frac{1}{z_B}\mu_B^\circ,$$

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{1}{z_B}\bar{h}_B - \frac{1}{z_A}\bar{h}_A - \frac{1}{z_B}h_B^\circ + \frac{1}{z_A}h_A^\circ,$$

которые относятся к иониту фиксированного по всем компонентам состава (при фиксированных количествах молей обменивающихся ионов, воды, коионов и фиксированных групп), где $\bar{\mu}_j$ и $\bar{h}_j$ – химический потенциал и парциальная мольная энтальпия j-го компонента в ионите фиксированного состава, μ_i° и h_i° – стандартные значения химического потенциала и парциальной мольной энтальпии j-го компонента в ионите, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в абсолютной шкале, подстрочные индексы P и $\bar{n}$ обозначают постоянство давления и чисел молей всех компонентов фазы. Дифференциальные термодинамические функции характеризуют замещение эквивалента ионов B из раствора на эквивалент иона A из бесконечно большого количества ионита определенного состава, когда ионы A и B в растворе находятся в стандартных состояниях.

В соотношении (5а) учитывается, что даже при фиксированных числах молей всех компонентов в ионите молярные концентрации могут изменяться с температурой за счет термического изменения объема. Однако это изменение практически всегда очень мало и им можно пренебречь.

Если из экспериментальных данных при фиксированной температуре получены величины $\Delta G_{\bar{n}}$, соответствующие разным составам ионита, то интегрируя их по всей области составов ионита, можно найти интегральную величину ΔG°. Однако дифференциальные величины $\Delta G_{\bar{n}}$ информативнее интегральной, так как отражают особенности ионообменного равновесия для ионита определенного состава.

В результате изучения дифференциальных термодинамических функций ионного обмена на селективных ионитах впервые для гетерогенного ионного обмена обнаружено, что дифференциальная энтальпия обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах сильно увеличивается с температурой приблизительно линейно [32]. На рис. 3 представлены некоторые из полученных в последнее время данных. Значительный рост селективности и энтальпии ионного обмена продолжается в нетрадиционной для ионного обмена области температур выше 100°C. Также возрастание дифференциальной энтальпии наблюдается в случае обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} на полиметакриловом катионите [33].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНИТОВ В РЕШЕНИИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОБЛЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

Была проанализирована роль температуры в некоторых процессах ионообменного разделения и очистки веществ [10, 12–14].

1. Было показано, что за счет поддержания определенных температурных режимов можно значительно повысить эффективность некоторых ионообменных методов разделения электролитов, традиционно проводимых в изотермических условиях. В частности при очистке концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей двухвалентных металлов проведение процесса очистки на селективных катионитах при высоких температурах позволяет на десятки процентов увеличивать производительность, а регенерация катионита значительно облегчается при ее проведении при низкой температуре. Большое значение в процессах такого рода играет обнаруженное возрастание энтальпии ионного обмена с температурой.

2. При использовании температурных зависимостей селективности и термодинамических характеристик ионообменных систем можно проводить процессы разделения и очистки веществ без вспомогательных реактивов. В последние 15 лет найден целый ряд важных в практическом отно-

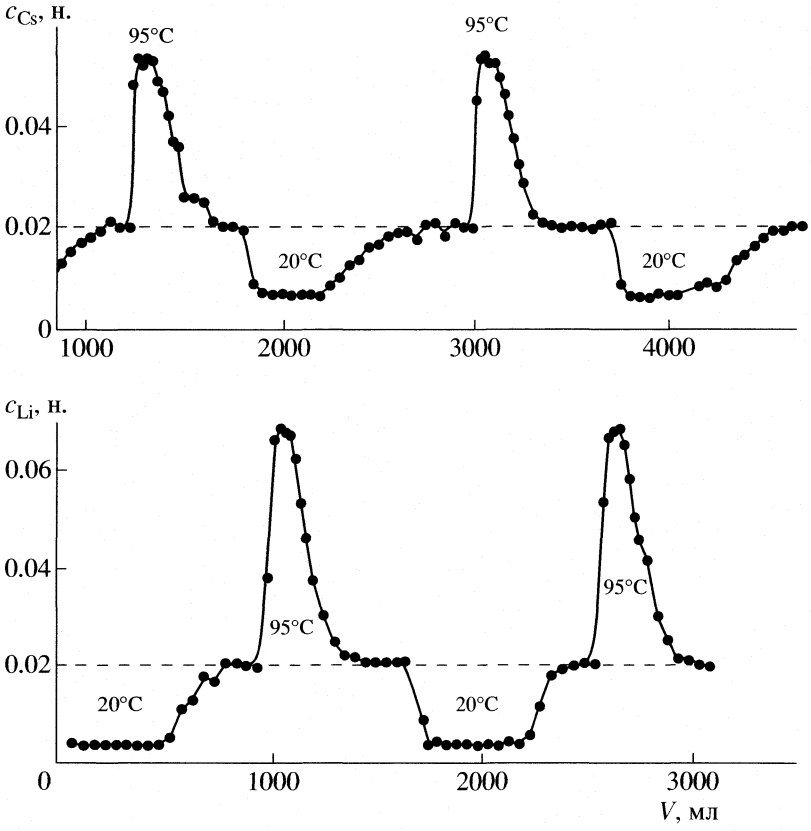


Рис. 4. Выходные кривые при однократном двухтемпературном разделении компонентов растворов 2.5 н. NaCl – 0.02 н. CsCl на клиноптилолите (36 мл суспензии) (сверху) и 1.0 н. LiCl – 0.021 н. KCl на цеолите Y (22 мл суспензии) (снизу).

шении систем (см. таблицу). Здесь проиллюстрируем возможности таких процессов на примере разделения смесей солей щелочных металов на цеолитах [29, 30].

Первый тип процессов двухтемпературного разделения смесей ионов может быть назван однократным двухтемпературным разделением в колонне, так как степень разделения в нем определяется величиной однократного изменения селективности цеолита с температурой. Процесс состоит в непрерывном пропускании одного и того же исходного раствора разделяемой смеси двух солей через слой цеолита в колонне, содержащего те же разделяемые ионы, что и исходный раствор. В некоторые моменты времени температуру фаз в колонне изменяют от 10–30°C до 90–95°C и наоборот.

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 4, показывают, что в случае смешанных растворов солей щелочных элементов в значительном объеме фильтрата, собранного в "холодной" стадии, содержание прочнее сорбируемого компонента оказывается значительно (в 3–6 раз) сниженным по сравнению с исходным раствором, а в фильтрате "горячей" стадии содержание этого компонента – увеличенным. Объем раствора, очищаемого таким образом в одном цикле каждого эксперимента, был достаточно большим (10–15 объемов слоя используемого цеолита). Наиболее значительные эффекты разделения были получены в случае смешанных растворов хлорида натрия и цезия на клиноптилолите и хлоридов лития, натрия и калия на цеолите Y.

В целом в таком процессе поток исходного раствора разделялся на две части – элюат "холодной" стадии и элюат "горячей" стадии. Концентрация одного из компонентов разделяемой смеси ионов в одном из этих растворов оказывалась сниженной, а в другом повышенной по сравнению с исходным раствором.

Вторым вариантом изучавшегося двухтемпературного ионообменного разделения является процесс параметрического перекачивания. Этот метод позволяет умножать относительно небольшие степени разделения, достигаемые в первом варианте двухтемпературного разделения. Некоторый объем исходного раствора, содержащего разделяемые компоненты, пропускается при определенной температуре (например, при повышенной) через колонну с цеолитом, предварительно уравновешенным с тем же раствором при низкой температуре. Затем во второй части цикла колон-

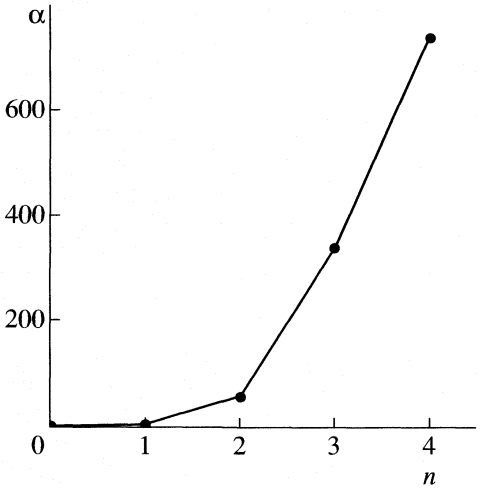


Рис. 5. Изменение степени очистки 1.0 н. раствора LiCl с исходной примесью 0.021 н. KCl на цеолите Y от номера цикла *n*. Объем суспензии цеолита 22 мл, объем раствора 500 мл.

на охлаждается, и весь объем собранного в "горячей" стадии фильтрата пропускается через ту же колонну, но в противоположном направлении, при низкой температуре. Далее цикл "горячей" и "холодной" фильтрации, осуществляемых в противоположных направлениях через одну и ту же порцию цеолита в колонне с одной и той же порцией раствора, несколько раз повторяется. При этом в фильтрате, собираемом на одном конце колонны, постепенно от цикла к циклу концентрируется один компонент разделяемой смеси, а фильтрат, собираемый на другом конце колонны, обогащается вторым компонентом.

Результаты, представленные на рис. 5, показывают, что при использовании цеолитов способ параметрического разделения может быть весьма эффективен при глубокой очистке концентрированных растворов солей щелочных металлов. На небольших количествах цеолита (20–40 мл слоя) уже после проведения 4–6 циклов удается в сотни раз снизить содержание более прочно сорбируемых цеолитом примесных ионов щелочных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-81004 и № 04-03-33020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruthven D., Ching C.B.* // Chem. Eng. Sci. 1989. V. 44. № 5. P. 1011.
2. *Bolto B.A., Weiss D.E.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 7 / Ed. by J.A. Marinsky and Y. Marcus. N.-Y.; Basel; Hong Kong; Marcel Dekker Inc., 1977. P. 221–289.
3. *Тремийон Б.* Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. 431 с.
4. *Самуэльсон О.* Ионообменные разделения в аналитической химии. Л.: Химия, 1966, 416 с.
5. *Риман В., Уолтон Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
6. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1968.
7. *Grant S., Fletcher Ph.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 11 / Ed. by J.A. Marinsky, Y. Marcus. N.-Y.: Marcel Dekker Inc., 1992. P. 1.
8. *Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. и др.* // Тез. докл. XV Международ. конф. по химической термодинамике. 27 июня–2 июля 2005 г. М., 2005. Т. 2. С. 188.
9. *Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2531.
10. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В.* // Высокочистые вещества. 1990. Т. 4. № 2. С. 133.
11. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2455.
12. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I.* // React. Polymers. 1992. V. 17. P. 101.
13. *Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. V. 208. P. 23.
14. *Иванов В.А., Горшков В.И., Дроздова Н.В. и др.* // Высокочистые вещества. 1996. № 6. С. 13.
15. *Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V.* // React. Func. Polymers. 1998. V. 38. № 2–3. P. 205.
16. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
17. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Гавлина О.Т. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1320.
18. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Гришенина В.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1867.
19. *Muraviev D., Gonzalo A., Valiente M.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. № 17. P. 3028.
20. *Muraviev D., Noguerol J., Valiente M.* // Hydrometallurgy. 1997. V. 44. № 3. P. 331.
21. *Zagorodni A.A., Muraviev D.N., Muhammed M.* // Sep. Sci. Technol. 1997. V. 32. № 1–4. P. 413.
22. *Nikolaev N.P., Muraviev D.N., Muhammed M.* // Ibid. 1997. V. 32. № 1–4. P. 849.
23. *Фокина О.В., Хамизов Р.Х.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 12. С. 2083.
24. *Khamizov R.Kh, Muraviev D.N., Warshawsky A.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V. 12 / Ed. by J.A. Marinsky, Y. Marcus. N.-Y.; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1995. P. 93.

25. *Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х, Фокина О.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 354. № 1. С. 70.

26. *Ножов А.М., Кособрюхова О.М., Хамизов Р.Х.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. № 2. С. 159.

27. *Ножов А.М., Кособрюхова О.М., Хамизов Р.Х.* // Там же. 2003. Т. 3. № 3. С. 255.

28. *Leavitt F.W.* US Patent No. 5 681 477 (1997).

29. *Гавлина О.Т., Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 3. С. 337.

30. *Ivanov V.A., Timofeevskaja V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 65. № 2–3. P. 257.

31. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 730.

32. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 917.

33. *Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2235.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2058–2062

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 669.558+541.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМ Fe–V–Me–Si–O–C (Me = Cr, Mn)

© 2006 г. Л. А. Чернова, Г. Г. Михайлов

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: lach@74.ru

На основе базы данных о термодинамике частных реакций окисления примесей жидких металлов, строения диаграмм состояний оксидных систем, сопряженных с жидкими металлами, построены поверхности растворимости компонентов в жидких металлах (диаграммы состояния) и проведен анализ природы фазовых равновесий в зависимости от составов жидкого металла для систем Fe–V–Cr–Si–O–C и Fe–V–Mn–Si–O–C.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал о процессах взаимодействия кислорода, растворенного в жидком металле, с компонентами металлических расплавов. Представляется возможным на основе этого материала решить задачу систематизации экспериментальных данных о проблеме взаимодействия между компонентами жидких сплавов, приводящего к образованию неметаллических фаз. В качестве основного способа решения задачи выбран разработанный метод построения особых диаграмм состояния, который позволяет установить связь между составом жидкого металла и возможностью существования различных типов равновесных с ним неметаллических фаз, а также соответствующее изменение фазовых равновесий при изменении внешних условий либо состава металлического расплава.

Изменение состава жидкого металла на тысячные доли процента может привести к радикальным изменениям природы равновесия. Состав равновесного жидкого металла определяется на некоторой сложной концентрационной поверхности растворимости компонентов в металле, а состав сопряженных равновесных неметаллических фаз – на другой поверхности, которая соответствует диаграммам состояния оксидных и прочих неметаллических фаз, устойчивых при исследуемых температурах. Границы областей составов металла, равновесного с различными неметаллическими фазами постоянного и переменного состава, устанавливают, решая относительно концентраций компонентов металлических и оксидных фаз, определяющих зависимости активности от состава, совместно уравнения для констант равновесия реакций, протекание которых возможно в данной системе.

На основании изучения бинарных и тройных диаграмм состояния выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия кислорода, хрома, ванадия, кремния и углерода в жидком железе. Установлено, что в равновесии с жидким металлом могут находиться следующие оксидные фазы: оксидные расплавы 1 (высокожелезистый) и 2 (высококремнеземистый), содержащие FeO, Cr_2O_3, V_2O_3, SiO_2, CrO, VO, твердые растворы оксидов $|Cr_2O_3, V_2O_3|$ и шпинелей $|FeV_2O_4, FeCr_2O_4|$ (Тв.р.шп.), твердые SiO_2, VO и Cr_3O_4 (температурные зависимости констант равновесия приведены в табл. 1). В присутствии углерода возможно образование газовой фазы, состоящей из CO, CO_2.

Таблица 1. Коэффициенты зависимости констант равновесия от температуры ($\lg K = -A/T + B$)

Реакция	A	B
$(FeO) = [Fe] + [O]$	6320	4.734
$(SiO_2) = [Si] + 2[O]$	30225	11.56
$(Cr_2O_3) = 2[Cr] + 3[O]$	33460	14.85
$(V_2O_3) = 2[V] + 3[O]$	39303	15.90
$(MnO) = [Mn] + [O]$	12175	5.45
$(CrO) = [Cr] + [O]$	8203	4.51
$(VO) = [V] + [O]$	11760	5.06
$\|FeO\| = [Fe] + [O]$	8069	5.80
$\|MnO\| = [Mn] + [O]$	15017	6.77
$\|FeV_2O_4\| = [Fe] + 2[V] + 4[O]$	58522	26.48
$\|MnV_2O_4\| = [Mn] + 2[V] + 4[O]$	66087	27.76
$\|FeCr_2O_4\| = [Fe] + 2[Cr] + 4[O]$	51870	24.48
$\|MnCr_2O_4\| = [Mn] + 2[Cr] + 4[O]$	55600	24.19
$\|SiO_2\| = [Si] + 2[O]$	31100	12.00
$\|Cr_2O_3\| = 2[Cr] + 3[O]$	40014	17.37
$\|V_2O_3\| = 2[V] + 3[O]$	45430	18.617
$\|Cr_3O_4\| = 3[Cr] + 4[O]$	53352	23.51
$\|VO\| = [V] + [O]$	15040	6.453
$\{CO\} = [C] + [O]$	1168	–2.07
$\{CO_2\} = [C] + 2[O]$	9616	2.51

Обозначения: ( ) – оксидный расплав, [ ] – жидкая металлическая фаза, | | – кристаллическое состояние, { } – газовая фаза.

Таблица 2. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава $FeO–V_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2–MnO$ [2, 3]

Система	Q_{ijkl}, Дж/моль		
$FeO–V_2O_3$	$Q_{1112} = 14650$	$Q_{1122} = 25100$	$Q_{1222} = 23000$
$FeO–Cr_2O_3$	$Q_{1113} = 4360$	$Q_{1133} = 26700$	$Q_{1333} = 5400$
$FeO–SiO_2$	$Q_{1114} = 960$	$Q_{1144} = -34100$	$Q_{1444} = 50500$
FeO–MnO	$Q_{1115} = 0$	$Q_{1155} = 0$	$Q_{1555} = 0$
$V_2O_3–Cr_2O_3$	$Q_{2223} = 17150$	$Q_{2233} = 34300$	$Q_{2333} = 17150$
$V_2O_3–SiO_2$	$Q_{2224} = 71150$	$Q_{2244} = 142300$	$Q_{2444} = 71150$
V_2O_3–MnO	$Q_{2225} = 0$	$Q_{2255} = 0$	$Q_{2555} = 0$
$Cr_2O_3–SiO_2$	$Q_{3334} = 49950$	$Q_{3344} = 83500$	$Q_{3444} = 64200$
Cr_2O_3–MnO	$Q_{3335} = 0$	$Q_{3355} = 0$	$Q_{3555} = 0$
SiO_2–MnO	$Q_{4445} = 36800$	$Q_{4455} = -85100$	$Q_{4555} = -7400$
$FeO–V_2O_3–Cr_2O_3$	$Q_{1123} = 62800$	$Q_{1223} = 79500$	$Q_{1233} = 77600$
$FeO–V_2O_3–SiO_2$	$Q_{1124} = 230200$	$Q_{1224} = 418500$	$Q_{1244} = 376650$
$FeO–V_2O_3$–MnO	$Q_{1125} = 0$	$Q_{1225} = 0$	$Q_{1255} = 0$
$FeO–Cr_2O_3–SiO_2$	$Q_{1134} = 50200$	$Q_{1334} = 113000$	$Q_{1344} = 146500$
$FeO–Cr_2O_3$–MnO	$Q_{1135} = 0$	$Q_{1335} = 0$	$Q_{1355} = 0$
$FeO–SiO_2$–MnO	$Q_{1145} = 83700$	$Q_{1445} = 125550$	$Q_{1455} = 104650$
$V_2O_3–Cr_2O_3–SiO_2$	$Q_{2234} = 0$	$Q_{2334} = 0$	$Q_{2344} = 376650$
$V_2O_3–Cr_2O_3$–MnO	$Q_{2235} = 0$	$Q_{2335} = 0$	$Q_{2355} = 0$
$V_2O_3–SiO_2$–MnO	$Q_{2245} = 209250$	$Q_{2445} = -418500$	$Q_{2455} = 334800$
$Cr_2O_3–SiO_2$–MnO	$Q_{3345} = 0$	$Q_{3445} = 0$	$Q_{3455} = 0$

Таблица 3. Параметры взаимодействия компонентов e_i^j в жидком металле при $T = 1873$ K

Элемент i	Элемент j					
	Si	Mn	V	Cr	O	C
Si	0.14	0.03	0.025	–0.0003	–0.176	0.187
Mn	0.06	0	0.0057	0.0039	–0.072	–0.055
V	0.0425	0.0053	0.015	0	–0.534	–0.327
Cr	–0.0006	0.0037	0	–0.0003	–0.133	–0.104
O	–0.1	–0.021	–0.168	–0.041	–0.2	–0.45
C	0.08	–0.012	–0.077	–0.024	–0.34	0.14

Активности компонентов твердого раствора оксидов $|Cr_2O_3, V_2O_3|$ рассчитывали по теории регулярных растворов (Q_{12} = 16740 Дж/моль). Активности компонентов оксидного расплава (FeO, Cr_2O_3, V_2O_3, SiO_2) рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. Общая формула для расчета активности компонента s в оксидном расплаве имеет вид [1]:

$$RT\ln a_s = v_s\Bigg[RT\ln x_s + \sum_{i=1}^{s-1}(x_i^3 Q_{iiis} + 2x_i^2 x_s Q_{iiss} + 3x_i x_s^2 Q_{isss}) + \sum_{j=s+1}^{m}(3x_s^2 x_j Q_{sssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssjj} + x_j^3 Q_{sjjj}) - 3\sum_{i=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m}(x_i^3 x_j Q_{iiij} + x_i^2 x_j^2 Q_{iijj} + x_i x_j^3 Q_{ijjj}) +$$

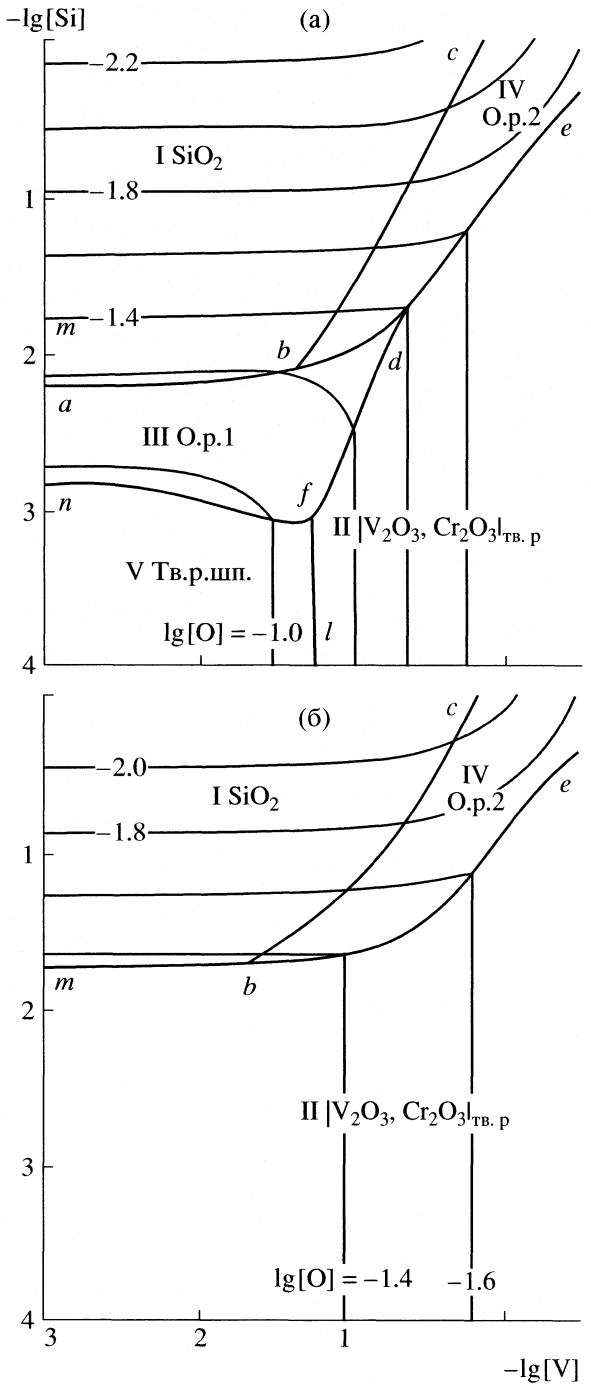


Рис. 1. Сечение ПРКМ системы Fe–V–Cr–Si–O при T = = 1873 K, [Cr] = 0.25 (а) и 1.5 мас. % (б).

$$+\sum_{i=1}^{s-2}\sum_{j=i+1}^{s-1}(x_i^2x_jQ_{iijs}+x_ix_j^2Q_{ijjs}+2x_ix_jx_sQ_{ijss})+$$

$$+\sum_{i=1}^{s-1}\sum_{k=s+1}^{m}(x_i^2x_kQ_{iisk}+2x_ix_sx_kQ_{issk}+x_ix_k^2Q_{iskk})+$$

$$+\sum_{j=s+1}^{m-1}\sum_{k=s+2}^{m}(2x_sx_jx_kQ_{ssjk}+x_j^2x_kQ_{sjjk}+x_jx_k^2Q_{sjkk})-$$

$$-3\sum_{i=1}^{m-2}\sum_{j=i+1}^{m-1}\sum_{k=i+2}^{m}(x_i^2x_jx_kQ_{iijk}+x_ix_j^2x_kQ_{ijjk}+$$

$$+x_ix_jx_k^2Q_{ijkk})+\sum_{i=1}^{s-3}\sum_{j=i+1}^{s-2}\sum_{k=j+1}^{s-1}x_ix_jx_kQ_{ijks}+$$

$$+\sum_{i=1}^{s-2}\sum_{j=i+1}^{s-1}\sum_{k=s+1}^{m}x_ix_jx_lQ_{ijsl}+$$

$$+\sum_{i=1}^{s-1}\sum_{k=s+1}^{m-1}\sum_{l=k+1}^{m}x_ix_kx_lQ_{iskl}+$$

$$+\sum_{j=s+1}^{m-2}\sum_{k=j+1}^{m-1}\sum_{l=k+1}^{m}x_jx_kx_lQ_{sjkl}-$$

$$-\sum_{i=1}^{m-3}\sum_{j=i+1}^{m-2}\sum_{k=j+1}^{m-1}\sum_{l=k+1}^{m}x_ix_jx_kx_lQ_{ijkl}\Bigg].$$

Здесь x_i – ионные доли катионов компонентов шлакового расплава; Q_{ijkl} – энергетические параметры теории. При расчетах используется часть общей формулы, где количество компонентов в индексе параметра Q_{ijkl} не превышает трех.

Подобранные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов приведены в табл. 2. В связи с отсутствием надежных литературных данных по диаграммам состояния с CrO и VO их активности приравнивали ионным долям (по теории совершенных ионных растворов). Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодействия, численные значения которых приведены в табл. 3.

Построены поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ) системы Fe–V–Cr–Si–O. Изучено влияние температуры, содержания углерода и хрома или ванадия на строение ПРКМ. На рис. 1, 2 приведены изотермические изосоставные сечения ПРКМ системы Fe–V–Cr–Si–O–C при T = 1873 K. В области I заданы составы жидкого металла, равновесного с кремнеземом, в области II – с твердыми растворами ванадия и хрома трехвалентных, в области III – с высокожелезистым оксидным расплавом (О.р.1), в области IV– с высококремнеземистым оксидным расплавом (О.р.2), в области VI – с га-

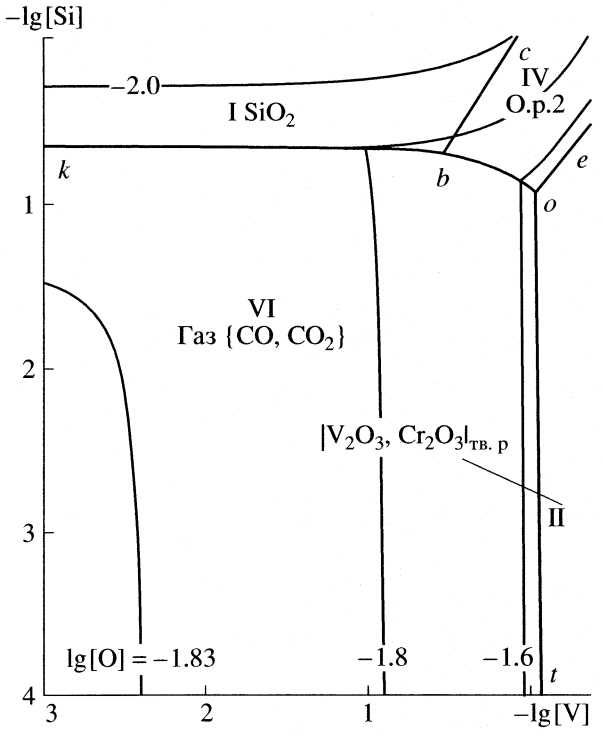


Рис. 2. Сечение ПРКМ системы Fe–V–Cr–Si–O–C при T = 1873 K, [Cr] = 1.5 мас. %, [C] = 0.2 мас. %, $p_{общ}$ = = 1 атм.

зовой фазой, состоящей из CO и CO_2. Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения ПРКМ.

Ванадий вводят в сталь обычно на десятые доли процента, а хрома во многих конструкционных марках стали содержится ~1.5 мас. %. При этих концентрациях наиболее вероятно образование в равновесии с жидким металлом твердого раствора оксидов ванадия и хрома трехвалентных и практически чистого жидкого SiO_2. Твердый SiO_2 может находиться в равновесии с жидким металлом только при концентрации ванадия не более 0.3 мас. %, если содержание хрома в металле 1.5 мас. %. При содержании хрома в жидком металле выше 10 мас. % возможно образование Cr_3O_4, а при содержании ванадия в металле выше 8 мас. % – VO.

Также было изучено влияние температуры и состава жидкого металла на образование равновесных с жидким металлом неметаллических фаз в системе Fe–V–Mn–Si–O. На рис. 3 приведены изотермические изосоставные сечения ПРКМ системы Fe–V–Mn–Si–O для различных содержаний марганца. Исходные данные для расчетов ПРКМ представлены в табл. 1–3. Активности компонентов твердых растворов оксидов |FeO, MnO| и шпинелей $|FeV_2O_4, MnV_2O_4|$ приравнивали их мольным долям (по теории совершенных растворов). Марганец в ванадийсодержащий металл

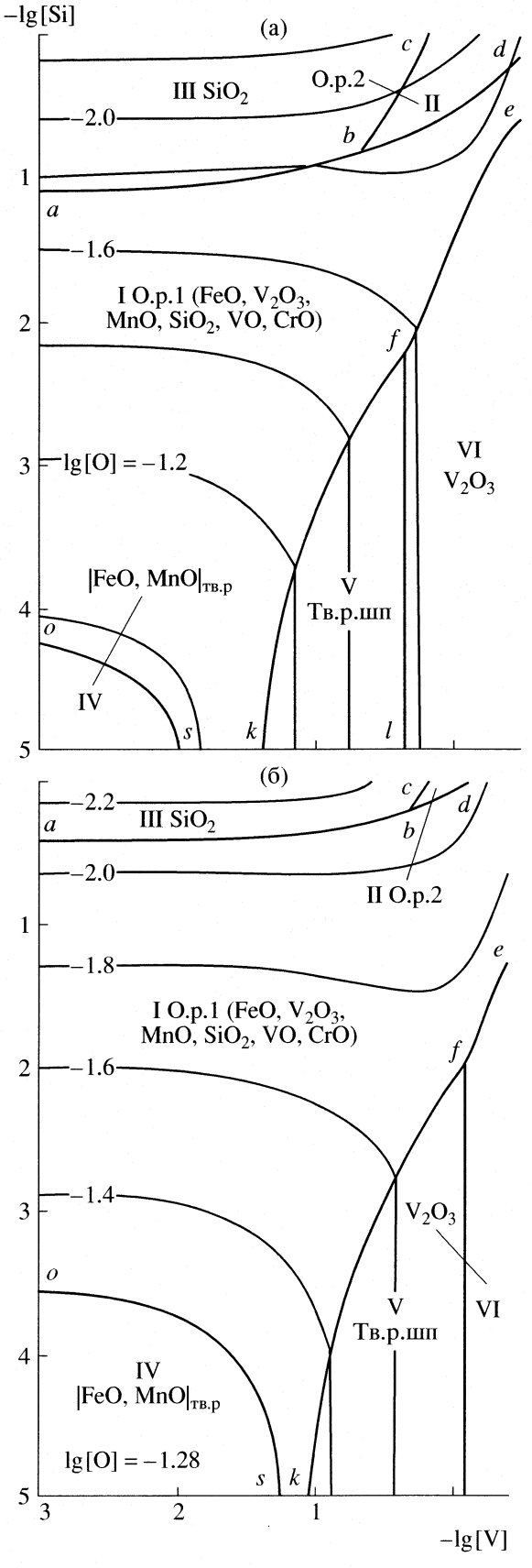


Рис. 3. Сечение ПРКМ системы Fe–V–Mn–Si–O при T = 1873 K, [Mn] = 0.4 (а) и 1 мас. % (б).

вводят на 0.4–1 мас. %, а кремний – на десятые доли процента. При таких концентрациях наиболее вероятно образование равновесных с металлом жидких неметаллических фаз и оксида ванадия трехвалентного (при пониженном содержании марганца). Та же картина наблюдается и в присутствии углерода, если его концентрация не более 0.2 мас. %.

Предложенный в работе метод анализа равновесий жидкого металла с неметаллическими фазами позволяет проектировать процессы рафинирования жидких металлов от кислорода и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вильгельм Е.М., Михайлов Г.Г.* // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. науч. тр. УПИ. Свердловск: Изд-во УПИ, 1978. С. 63.

2. *Михайлов Г.Г., Чернова Л.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1991. № 12. С. 37.

3. *Михайлов Г.Г., Чернова Л.А.* // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Тр. VII Росс. семинара. Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2004. С. 41.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2063–2067

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 544.6.018.462.4:546.289: 544 344.016.2

T–x-ДИАГРАММА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА GeSe–GeI_2

© 2006 г. Д. Н. Данилов*, А. П. Леушина*, В. П. Зломанов**

*Вятский государственный университет,
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: denisdanilov@rambler.ru

T–x-диаграмма системы GeSe–GeI_2 построена по данным дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, а также по изотермам электропроводности (диаграмма – простая эвтектическая с ограниченной областью твердых растворов на основе GeSe). Установлено, что в области твердых растворов свойства твердого электролита GeSe–GeI_2 существенно зависят от концентрации легирующей добавки GeI_2. Наибольшая электропроводность (10^{-3}–10^{-4} См/см при 150°C), наименьшая энергия активации электропроводности (0.3–0.4 эВ), наименьшее число переноса электронов (дырок) (10^{-5}–10^{-7} при 150°C) при высоких значениях чисел переноса ионов (~1.0) и катионов (0.9–1.0) достигнуты в области твердых растворов для составов 3–6 мол. % GeI_2. В двухфазной области зависимость транспортных свойств (электропроводность, энергия активации электропроводности) от концентрации легирующей добавки незначительна.

Система GeSe–GeI_2 обладает свойствами твердого электролита (ТЭ) с примесной разупорядоченностью [1]. Такие ТЭ, включающее базисное соединение (в данном случае GeSe) и легирующую добавку, зачастую проявляют наилучшие транспортные свойства (наибольшая электропроводность и коэффициент диффузии при наименьших значениях энергии активации и высоких значениях числа переноса ионов) в области твердых растворов (ТР) на основе базисного соединения [2]. Так, изотермы электропроводности проходят через максимум в области ТР в твердоэлектролитных системах $CdCl_2$–KCl [3], $CdCl_2$–CuCl [4]. Экстремуму на концентрационной зависимости транспортных свойств примесного ТЭ отвечает состав с наибольшей ионной разупорядоченностью, при еще большей концентрации легирующей добавки подвижность ионных дефектов снижается, и может происходить ассоциация дефектов, что уменьшает электропроводность, коэффициенты диффузии и т.д. [5]. Таким образом, для примесных ТЭ на основе квазибинарных солевых систем целесообразно исследовать транспортные свойства совместно с *T–x*-диаграммой выбранной системы.

Цель данной работы – построение *T–x*-диаграммы системы GeSe–GeI_2 методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов, определение протяженности области ТР на основе GeSe и изучение концентрационных зависимостей транспортных свойств (электропроводности, чисел переноса ионов, электронов) ТЭ на основе данной системы в области ТР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Базисное соединение GeSe получали сплавлением элементов в вакууме [6]. Легирующую добавку GeI_2 синтезировали из $GeCl_4$ ("ч", МРТУ6-09-3363-67) согласно [7]. Навески компонентов растирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки при давлении 15 МПа/см^2 в течение 5 мин, отжигали при 300°C в течение 40 ч (до достижения постоянного сопротивления) в атмосфере аргона, сухого и очищенного от следов кислорода, марки "А" ГОСТ 10157-79.

Методики построения T–x-диаграмм. ДТА проводили в сосудиках Степанова при остаточном давлении 0.1 Па с образцами, дополнительно отожженными при 300°C в течение 150–200 ч. Использовали оригинальную установку на базе программного регулятора температуры ПРТ-1000М. Нагрев и охлаждение проводили со скоростью 5 К/мин. Температуру эффектов с точностью ±4 К определяли относительно эталона – сурьмы, очищенной зонной плавкой, только по кривым нагревания вследствие выраженной способности GeSe к переохлаждению [6].

РФА проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение, 2θ = 10–90 град. с шагом 0.05 град., время экспозиции 4–8 с) на образцах, закаленных от 300°C. Исследовали образцы составов 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20, 40, 60, 80, 100 мол. % GeI_2. Идентификацию линий проводили с помощью программы WinXPower и баз данных PC Powder и Pauling File Binaries Edution.

Методики исследования транспортных свойств. Электропроводность измеряли двузон-

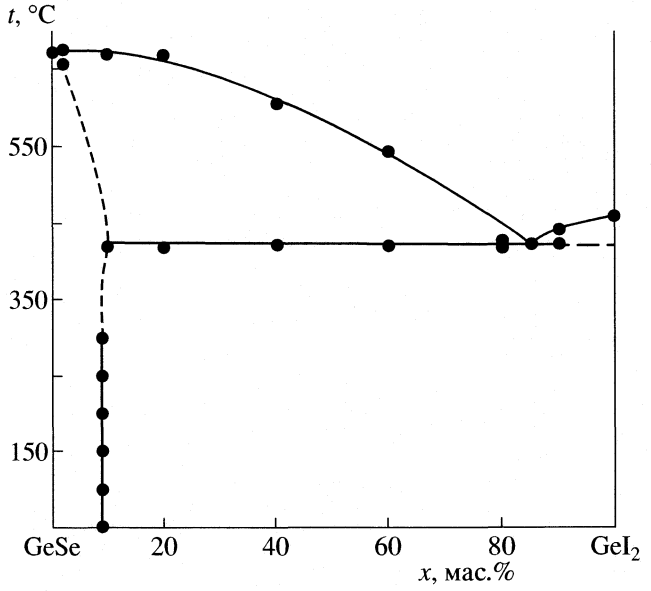


Рис. 1. *T*–*x*-диаграмма системы GeSe–GeI_2.

довым методом с инертными электродами на переменном токе частотой 1 кГц с помощью моста Р-577. Для улучшения контакта с графитовыми электродами поверхность таблеток ТЭ полировали на графите. Соотношение пикнометрической и рентгенографической плотностей составило 75–85%. Электропроводность измеряли в интервале 50–300°C, при каждой температуре проводили выдержку образца до достижения постоянного сопротивления.

Числа переноса ионов $\bar{t}_i$ определяли методом ЭДС [8] в ячейке

$$\text{Ge} \mid \text{ТЭ} \mid \text{GeSe, Se} \qquad (1)$$

как соотношение экспериментального значения ЭДС ячейки (1) и рассчитанного из термодинамических параметров токообразующей реакции:

$$\text{Ge} + \text{Se} = \text{GeSe}. \qquad (2)$$

Для измерения ЭДС использовали универсальный вольтметр В7-16А, равновесной считалась ЭДС, значение которой не изменялось в течение 0.5–1 ч и совпадало для разных экспериментов.

Числа переноса электронов (дырок) $\bar{t}_e$ определяли поляризационным методом Хебба–Вагнера в ячейке

$$(-)\ \text{Ge} \mid \text{ТЭ} \mid \text{C}\ (+). \qquad (3)$$

На ячейку (3) подавали определенное напряжение U с помощью потенциостата П–5848 и измеряли равновесную силу тока I. По полученным данным строили вольтамперные кривые $U = f(I)$, на которых наблюдалась площадка, соответствующая току насыщения. Величину $\bar{t}_e$ рассчитывали по значениям тока насыщения, температуры, электропроводности и геометрических параметров таблетки ТЭ [9–10].

Числа переноса катионов t_+ и анионов t_- определяли методом активностей Чеботина–Обросова [11] в ячейках, содержащих ТЭ двух близких, но разных концентраций c_1 и c_2

$$\text{Ge} \mid \text{ТЭ}(c_1) \,\vdots\, \text{ТЭ}(c_2) \mid \text{Ge}, \qquad (4)$$

$$\text{GeSe, Se} \mid \text{ТЭ}(c_1) \,\vdots\, \text{ТЭ}(c_2) \mid \text{GeSe, Se}, \qquad (5)$$

$$\text{Ge} \mid \text{ТЭ}(c_1) \mid \text{GeSe, Se} \mid \text{C} \mid \text{GeSe, Se} \mid \text{ТЭ}(c_2) \mid \text{Ge} \qquad (6)$$

по соотношению ЭДС E_4–E_6 ячеек (4)–(6) согласно уравнениям

$$E_4 = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}, \qquad (7)$$

$$E_5 = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}, \qquad (8)$$

$$E_6 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}, \qquad (9)$$

$$t_- = E_4/E_6, \qquad (10)$$

$$t_+ = E_5/E_6. \qquad (11)$$

Число переноса катионов t_+ также определяли методом Тубандта [5] в ячейке

$$(+)\ \text{C} \mid \text{Ge} \mid \text{ТЭ} \mid \text{ТЭ} \mid \text{ТЭ} \mid \text{Ge} \mid \text{C}\ (-) \qquad (12)$$

по уравнению

$$t_+ = (\Delta m + Э_I Q)/(Э_{Ge} + Э_I)Q,$$

где Δm – суммарное изменение массы католита и катода, $Э_{Ge}$ и $Э_I$ – электрохимические эквиваленты германия и иода, Q – заряд, прошедший через систему. Через ячейку пропускали количество электричества ~5 Кл при силе тока 50–100 мкА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

T–*x*-диаграмма системы GeSe–GeI_2 показана на рис. 1. В системе образуется простая эвтектика с ограниченной областью ТР на основе GeSe. Состав эвтектики и ее температура: 85 ± 5 мол. % GeI_2 и 420 ± 4°C. По данным РФА, для образцов, закаленных от 300°C, область ТР на основе GeSe составляет 9 мол. %. На рентгенограммах в области ТР обнаружены только линии GeSe, в двухфазной области – только линии GeSe и GeI_2. Граница области ТР при 50–300°C на рис. 1 построена также по данным изотерм электропроводности (рис. 2). За границу области ТР приняты составы, отвечающие резкому переходу от сложной концентрационной зависимости электропроводности к монотонному незначительному ее изменению. Таким образом, данные о протяженности области ТР на основе GeSe (9 мол. % при 50–300°C), полу-

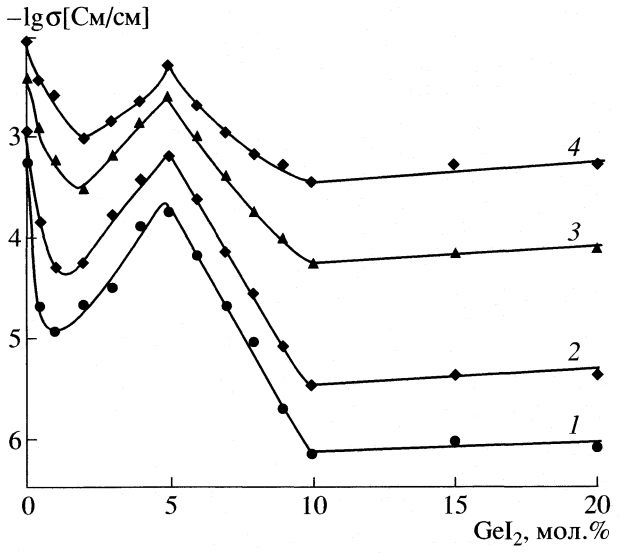


Рис. 2. Изотермы электропроводности образцов системы GeSe–GeI_2 при 60 (*1*), 100 (*2*), 200 (*3*), 300°C (*4*).

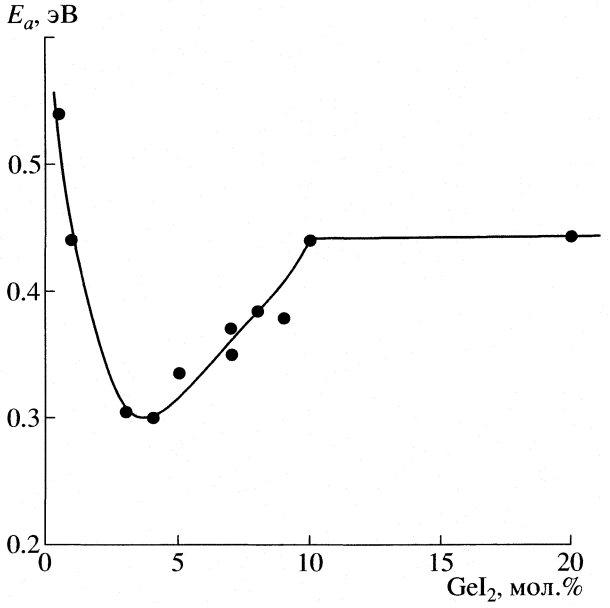


Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности от состава системы GeSe–GeI_2.

ченные методом РФА и из изотерм электропроводности, хорошо согласуются между собой.

Образование ионных дефектов при легировании селенида германия дийодидом германия может быть описано квазихимическими реакциями:

$$GeI_2(\longrightarrow 2GeSe) \longrightarrow Ge_{Ge}^{\times} + 2I_{Se}^{\bullet} + V_{Ge}'', \quad (13)$$

$$GeI_2(\longrightarrow 2GeSe) \longrightarrow Ge_i^{\bullet\bullet} + 2I_{Se}^{\bullet} + 2V_{Ge}'', \quad (14)$$

$$GeI_2(\longrightarrow GeSe) \longrightarrow I_i' + Ge_{Ge}^{\times} + I_{Se}^{\bullet}. \quad (15)$$

При легировании, по-видимому, образуются вакансии в катионной подрешетке, поэтому данный ТЭ может обладать преимущественно катионной проводимостью.

В области ТР концентрационная зависимость общей электропроводности (ионной χ и электронной (дырочной) σ) носит сложный характер. Первоначальное уменьшение электропроводности при концентрации GeI_2 до 1 мол. % может быть объяснено связыванием дырок с образованием собственных дефектов полупроводника GeSe при легировании примесными дефектами и переходом дырок в нейтральные ассоциаты. При этом концентрация заряженных частиц снижается и электропроводность уменьшается. При дальнейшем введении GeI_2 электропроводность растет за счет увеличения концентрации примесных дефектов вплоть до оптимальных концентраций, выше которых, по-видимому, образуются ассоциаты дефектов, снижается подвижность ионных дефектов и электропроводность уменьшается. Максимум на изотермах электропроводности принадлежит области оптимальных составов 3–6 мол. % GeI_2 с наибольшей примесной разупорядоченностью. В двухфазной области электропроводность меняется монотонно и незначительно.

Зависимость энергии активации электропроводности E_a от состава (рис. 3) в пределах области ТР хорошо согласуется с данными об изотермах электропроводности: составам с наименьшей величиной E_a соответствуют составы с наибольшей электропроводностью.

Числа переноса ионов $\bar{t}_i$ для различных составов системы GeSe–GeI_2 представлены в табл. 1. Уже при содержании легирующей добавки 1 мол. % GeI_2 достигается значительное увеличение доли ионного переноса (до 50%) по сравнению с базисным соединением – дырочным полупроводником GeSe. Дальнейшее увеличение концентрации легирующей добавки до 3 мол. % и более позволяет

Таблица 1. Зависимость чисел переноса ионов ($\bar{t}_i \pm 0.1$) от температуры

t, °C	GeI_2, мол. %						
	1	2	3	5	7	10	100
50	0.6	0.9	1	1	1	1	0.4
75	0.5	0.8	1	1	1	0.9	0.4
100	0.5	0.8	1	1	1	0.9	0.4
125	0.5	0.7	1	1	1	0.9	0.4
150	0.5	0.7	1	0.9	1	–	0.4
175	0	–	–	0.1	–	–	–
200	0	–	–	0.1	–	–	–

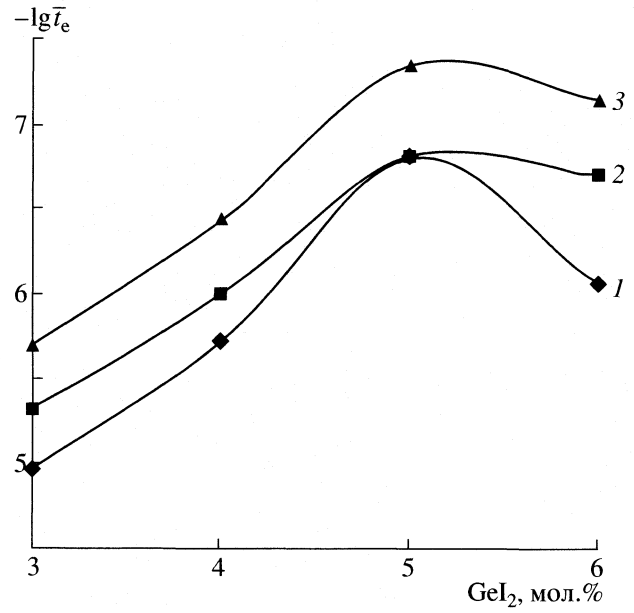


Рис. 4. Зависимости числа переноса электронов от состава системы GeSe–GeI_2 при 25 (*1*), 60 (*2*), 120°C (*3*).

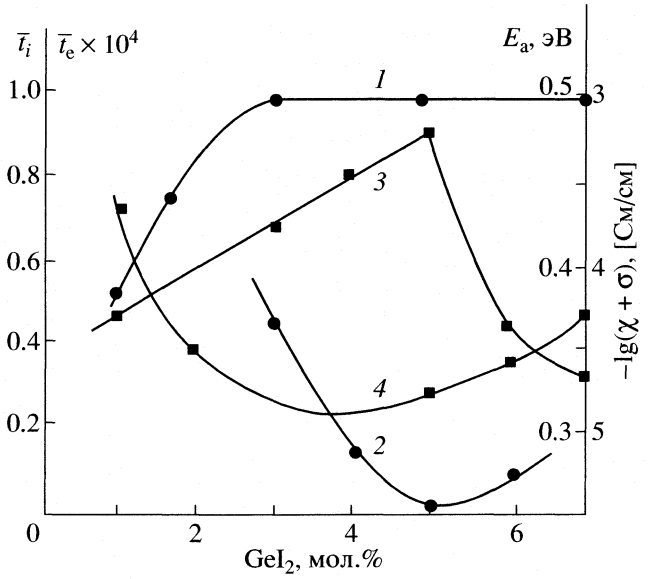


Рис. 5. Концентрационные зависимости чисел переноса ионов (*1*), чисел переноса электронов (*2*), электропроводности (*3*), энергии активации электропроводности (*4*) в области твердых растворов системы GeSe–GeI_2 при 100°C.

получить ТЭ с практически полной ионной проводимостью. Высокие значения $\bar{t}_i$ наблюдаются для температур 150°C и менее. Концентрация ионных примесных дефектов определяется в основном концентрацией легирующей добавки и практически не зависит от температуры. Концентрация же дырок в GeSe зависит от температуры по экспоненциальному закону и, по-видимому, при температурах 150°C превышает концентрацию ионных дефектов, при этом доля ионного переноса существенно снижается (до 10%).

Низкие значения (10^{-5}–10^{-7}) числа переноса электронов (дырок) $\bar{t}_e$ при температурах ниже 150°C (рис. 4) хорошо согласуются с высокими значениями числа переноса ионов. Минимальным $\bar{t}_e$ обладает состав 5 мол. % GeI_2, имеющий максимальную электропроводность.

Значение чисел переноса катионов, определенные методами активностей Чеботина–Обросова (табл. 2) и методом Тубандта (табл. 3), хорошо согласуются и составляют 0.9–1.0 в электролитической области температур (ниже 150–160°C).

Таким образом, транспортные свойства системы GeSe–GeI_2 в области ТР существенно зависят от состава. Сопоставление характера зависимостей состав–свойство (рис. 5) в области ТР позволяет считать составы 3–6 мол. % GeI_2 оптималь-

Таблица 2. Числа переноса катионов и анионов ($t_i \pm 0.05$), определенные методом активностей Чеботина–Обросова

t, °C	$c_1 = 4, c_2 = 5$ мол. % GeI_2		$c_1 = 3, c_2 = 4$ мол. % GeI_2	
	t_-	t_+	t_-	t_+
40	0.50	0.25	0.27	0.73
60	0.27	0.81	0.22	0.80
70	0.20	0.88	0.20	0.87
80	0.10	1.00	0.20	0.78
90	0.04	1.00	0.19	0.81
100	0.03	0.94	0.15	0.79
110	0.03	1.00	0.16	0.84
120	0.02	1.00	0.16	0.86
130	0.02	0.96	0.15	0.86
140	0.04	0.95	0.15	0.84
150	0.06	0.98	0.14	0.86
160	0.12	0.94	0.16	0.87

Таблица 3. Числа переноса катионов, определенные методом Тубандта (m_k – прирост массы катода, m_a – убыль массы анода)

t, °C	m_k, г		m_a, г		$t_+ \pm 0.05$	
	расчет	опыт	расчет	опыт	по катоду	по аноду
140	0.0021	0.0019	0.0021	0.0020	0.90	0.95
150	0.0021	0.0018	0.0021	0.0019	0.86	0.90

ными для применения в качестве ТЭ с преимущественной проводимостью по катионам германия. Эти составы ТЭ могут быть рекомендованы для электрохимического легирования полупроводниковых материалов германием методом кулонометрического титрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леушина А.П., Данилов Д.Н., Зломанов В.П.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 616.
2. *Леушина А.П.* // Химическая и биохимическая технология, технология переработки эластомеров, физическая химия и электрохимия: Сб. науч. тр. ВятГУ. Киров, 1999. Вып.1(10). С. 150.
3. *Леушина А.П., Колесникова Л.А., Маханова Е.В., Зломанов В.П.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 6. С. 721.
4. *Леушина А.П., Колесникова Л.А.* // Там же. 2003. Т. 39. № 5. С. 544.
5. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
6. *Карбанов С.Г.* Физико-химическое исследование халькогенидов германия: Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1970. С. 70.
7. *Леушина А.П., Данилов Д.Н.* // Тез. докл. Всеросс. науч.-техн. конф. "Наука–Производство–Технология–Экология". Киров: Изд-во ВятГУ, 2003. С. 66.
8. *Хладик Дж.* Физика электролитов. Процессы переноса в твердых электролитах и электродах. М.: Мир, 1978. 556 с.
9. *Hebb M.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 1. P.185.
10. *Wagner C.* // Z. Electrochem. 1956. B. 60. S. 4.
11. *Чеботин В.Н., Обросов В.П.* // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. Свердловск, 1972. Вып. 18. С. 151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2068–2073

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 541.123'546.222

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И p_s–T–x-ДИАГРАММЫ СИСТЕМ Ln_2S_3–LnS_2 (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Er)

© 2006 г. И. Г. Васильева

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
E-mail: kamarz@che.nsk.su

Предложена новая методология и исследовано фазовое равновесие в системах Ln_2S_3–LnS_2, где низкотемпературное поведение нестехиометрических фаз регулируется кинетикой процесса упорядочения дефектов. Показано, что в равновесных условиях фазовое равновесие в системах представлено не одним полисульфидом с широкой областью однородности, а несколькими (или одной) фазами постоянного, иррационального состава, объединенных в один гомологический ряд Ln_nS_{2n-1} (n = 3, 4, 7, 8 и 10). Появление в анионном $[S_2]^{2-}$-слое вакансий серы и изолированных S^{2-}-ионов, компенсирующих заряд, является основным принципом изменения состава членов ряда. Исходя из структурных данных, рассмотрены возможные механизмы упорядочения дефектных полисульфидов LnS_{2-x}, и показано, что образование стабильных или метастабильных фаз регулируется кинетикой. Обсуждена роль p_s–T–x-диаграмм в интерпретациях сложных структур метастабильных фаз с точки зрения достижения равновесия.

Исследование нестехиометрии полисульфидов РЗМ ведется уже долгое время с акцентированием внимания на природу структурных дефектов, ответственных за основные свойства соединений. В ранних публикациях полисульфиды считали сильно нестехиометричными фазами с беспорядочно расположенными структурными дефектами и при их высокой концентрации [1, 2]. Такая интерпретация сильной нестехиометрии полисульфидов казалась упрощенной по причине малой изученности этих объектов и сильной противоречивости топологии фазовых равновесий, изученных разными исследователями. Разброс данных связан, прежде всего, с экспериментальными трудностями получения полисульфидных равновесных фаз и отсутствием эффективных методов доказательства этого состояния. Трудности синтеза заключены в разной природе компонентов (тугоплавкий и химически активный металл и высоко летучая сера), медленной кинетике процесса сульфидирования и высокой сорбционной активности порошков к сере. Разброс данных указывал на необходимость изменения подхода к исследованию фазовых диаграмм полисульфидных систем и получения корректных данных равновесного существования дефектных полисульфидов. В это же время возрос интерес к полихалькогенидам РЗМ (аналогам полисульфидов), материалам с низкоразмерной решеткой, и теоретические расчеты предпочтительных сверхструктур дефектных полиселенидов показали, что периодичность в структурном искажении решеток приводит к образованию волн зарядовой плотности [3–5]. Это стало второй посылкой изучать диаграммы полисульфидных систем с ориентацией их на проблемы материаловедения. Как в случае известных низкоразмерных соединений с металл–металл-взаимодействием [6], и для полисульфидов РЗМ открывается возможность модификации свойств за счет изменения химического состава. Вероятность образования искаженных сложных сверхструктур, чувствительных к электронно-структурным переходам, особенно высока для полисульфидов низшего и промежуточных составов, но химизм образования и формирование их структур остаются мало изученными.

В основу исследований фазовых равновесий твердое–пар в системах $LnS_{1.5}$–LnS_2 нами положен термодинамический подход с построением равновесных p_s–T–x-диаграмм, как источнике информации об общем числе и составах промежуточных фаз, а также условиях их равновесного существования. Мы планировали использовать равновесную диаграмму в качестве отправной точки и при изучении реальных процессов упорядочения дефектных полисульфидов, проводя эксперимент с твердофазными превращениями в функции времени. Это позволило нам синтезировать фазы метастабильного равновесия, рассмотреть термодинамику твердофазных превращений во взаимодействии с кинетикой, и тем выявить наиболее интересные особенности строения полисульфидов и истинную природу фазовых отношений в этих системах. В обеспечение достоверных данных p_s–T–x-диаграмм новая методология была использована. Она включала как применение нетрадиционных экспериментальных методов, так и специальных приемов планирования экспери-

мента, поставляющего требуемое качество первичных данных, их общее количество и расстановку в пространстве контролируемых p- и T-переменных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного средства исследования p_s–T–x-диаграмм выбран статический метод с мембранным нуль-манометром. Это единственно пригодный для исследования медленных твердоепар процессов метод, который, регистрируя твердофазные превращения в равновесии с насыщенным паром, позволял определять состав фаз и области их гомогенности на уровне 0.01 ат. % без выделения самих фаз в чистом виде [7]. Измеряя $p = f(T)$-зависимости в условиях смены трехфазного равновесия на двухфазное и наоборот при инконгруэнтном испарении серы в закрытой системе, мы сканировали всю область составов от высшего до полуторного сульфида. Метод реагировал на изменение состава твердой фазы на уровне 0.07 ат. % серы, что в 30 раз превышало возможности метода непрерывного взвешивания, ранее используемого для исследования p_s–T–x-диаграмм полисульфидных систем [8]. Именно этот фактор стал принципиальным в дискриминации стабильного и равновесного состояния систем, конечно, в рамках метрологии мембранного метода [9]. Повышению достоверности данных способствовало и расширение пределов измерения давления в мембране до 2 атм, вместо традиционной 1 атм за счет модифицирования мембранной установки [10]. Измерение давления осуществляли методом температурных площадок, и шаг прохода в 10–15°C по температуре обеспечивал необходимым общим количеством данных, позволял надежно фиксировать смену фазового состояния систем и определять границы разнофазных областей в p–T-пространстве.

Принципиально новой была и процедура приготовления образцов. Она гарантировала получение равновесных образцов и экспериментально представляла доказательство такого состояния. Для полисульфидов синтез серии промежуточных составов оказался бесперспективным: порошки, полученные по реакции Ln_2S_3(тв.) + S(пар), всегда были пространственно неоднородные и показывали неприемлемый в исследованиях разброс p–T-зависимостей. Мы сосредоточились на синтезе полисульфида только одного состава, предельно насыщенного по сере, доводя образец до требуемого качества. Составы высших полисульфидов для каждой из систем определены процедурой изопиестирования. В двухсекционной ампуле сера переносилась из холодной зоны к стартовым образцам $LnS_{1.5}$ или LnS_2 в горячую зону, с целью превращения их в составы LnS_3 или LnS_4. Но при температуре горячей зоны 750°C и давлениях серы, меняющихся в разных опытах от 1 до 20 атм (возможности качественного оптического кварца [11]), всегда образовывался полисульфид одного и того же состава независимо от стартового состава продуктов. Состав высших полисульфидов в ряду РЗМ менялся от LnS_2 (металлы цериевой группы) к $LnS_{1.90}$ для Sm, и далее к $LnS_{1.84(2)}$ для Dy, Ho, Er, Gd (металлы иттриевой группы). Такое изменение состава высших полисульфидов связано с явлением катионного сжатия в ряду РЗ элементов и особенностью слоистой структуры полисульфидов [12]. Для достижения химической однородности порошки высших полисульфидов кристаллизовали из раствор-расплава иодида калия [9]. Кристаллы имели размеры 2–4 мм, и могли быть охарактеризованы поштучно. Их однородность и структурное совершенство доказаны сходимостью величин экспериментальной плотности единичных кристаллов (метод микробюретки, ±0.02 г/см^3), соответствием этой величины рассчитанному значению, и постоянством значений атомного отношения Ln/S при послойном дифференцирующем растворении кристаллов с шагом прохода по толщине ~100 Å [13].

В варианте нового подхода удалось за счет работы с равновесными образцами, обеспечивающих воспроизводимость результатов, уменьшить объем эксперимента; построить равновесные диаграммы в более широкой области p_s, T- и x-параметров; и получить количественную базовую информацию для решения материаловедческой задачи, нацеленной на низшие и промежуточные полисульфиды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диаграммы систем Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и Er опубликованы в [14–20]. В таблице приведены данные о всех обнаруженных фазах в сравнении с

Отношение S : Ln в фазах полисульфидов. Идентификация фаз по данным разных методов

Ln	I	II	III
La	1.95–1.7	2.33–2.0, 1.91–1.76	2.00, 1.90, 1.85, 1.76 (?)
Ce	2.0	2.53–1.80	2.00, 1.90, 1.76 (?)
Pr	2.0–1.7		2.00, 1.90, 1.85, 1.76, 1.70
Nd	2.33–1.80		2.00, 1.90, 1.87, 1.85
Gd	1.80–1.70	2.01–1.82	1.84
Dy	1.80–1.73		1.83, 1.76
Ho	1.72–1.67		1.86
Er	1.7–1.60		1.85

Примечание. Данные по Sm-системе представлены на рис. 1 и 2; I – РФА, области однородности [2]; II – p_s–T–x-диаграммы, весовой метод, области однородности [8]; III – p_s–T–x-диаграммы, мембранный метод, фазы постоянного состава.

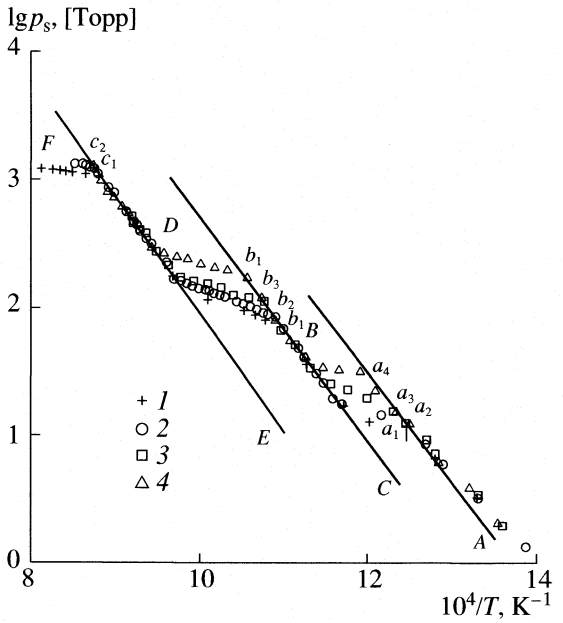


Рис. 1. p_S–T-проекция системы $SmS_{1.90}$–$SmS_{1.50}$ с линиями моновариантных равновесий: AB – $SmS_{1.90}$(тв) $SmS_{1.89}$(тв) пар, CD – $SmS_{1.89}$(тв) $SmS_{1.86}$(тв) пар, EF – $SmS_{1.86}$(тв) $SmS_{1.50}$(тв) пар при разных соотношениях массы исходного образца $SmS_{1.90}$ и объема манометра (m/V, г/см^3): 1.70 (*1*), 2.00 (*2*), 2.19 (*3*), 3.50 (*4*).

прежними результатами. Типичный вид диаграмм и их отличие от других исследований иллюстрируются на примере системы SmS_2–Sm_2S_3 (рис. 1 и 2). Видно существенное отличие фазовых диаграмм, полученных нами и другими авторами, чьи исследования базировались на низко-чувствительных методах фиксации состояния равновесия. Рис. 3 показывает различие p_s–T–x-диаграмм Sm-системы, построенных в условиях, когда равновесие реакции $SmS_{1.9}$(тв.) ⟶ $SmS_{1.8}$(тв.) + S_n(пар) фиксировалось через 7–14 дней, и когда равновесие даже прямой реакции $SmS_{1.5}$(тв.) + S(пар) ⟶ ⟶ SmS_2(тв.) фиксировалось уже через сутки [8]. По этой причине данные о составах полисульфидов цериевой группы с S/Ln > 2 и иттриевой группы с S/Ln = 2, которые были синтезированы за короткое время, мы считаем некорректными.

Основное отличие наших диаграмм от прежних состоит в том, что область составов, ранее приписываемая одному бертоллиду, содержит ряд дискретных стехиометрических фаз иррационального состава. Эти фазы являются членами одного гомологического ряда с общей формулой Ln_nS_{2n-1} с n = 10 ($LnS_{1.90}$), 8 ($LnS_{1.87}$), 7 ($LnS_{1.85}$), 4($LnS_{1.75}$) и 3($LnS_{1.70}$). Близость составов фаз не исключает возможность образования разупорядоченного бертоллида, хотя в нашем эксперименте (область температур 600–850°C) тенденция фаз к расширению областей однородности не замечена (рис. 1).

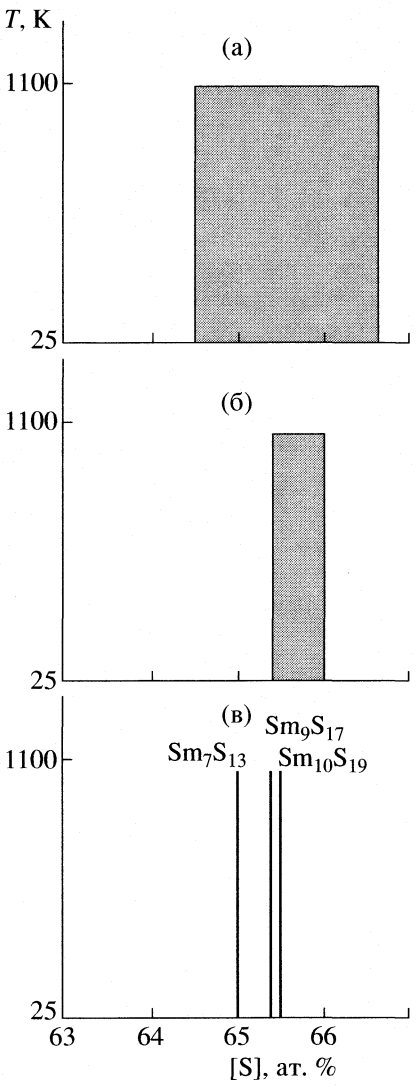


Рис. 2. Фазовое равновесие в системе $SmS_{2.00}$–$SmS_{1.50}$ в температурной области 500–1100 K: а – данные рентгенофазового анализа [2], б – данные весового метода непрерывного взвешивания [8], в – наши данные.

Топология диаграмм меняется при переходе от элементов цериевой группы (ЭЦГ) к иттриевой (ЭИГ). Первые имеют три–четыре промежуточных фазы, вторые – одну–две. Составы LnS_2 присущи только системам с ЭЦГ, составы $LnS_{1.9}$ и $LnS_{1.85}$ образуются как высшие в системах с ЭИГ и как промежуточные в системах с ЭЦГ, что подчеркивает родство между диаграммами всего ряда элементов. Фазы другого состава, например, $PrS_{1.70}$ (Pr_3S_5) пока не имеют аналогов, но ожидается их появление по завершению изучения систем CeS_2–Ce_2S_3, LaS_2–La_2S_3.

Из диаграммы PrS_2–Pr_2S_3-системы с наибольшим числом промежуточных фаз (диапазон 60.0–66.6 ат. % серы) видно, что они имеют достаточно узкие p_s–T-области стабильности (рис. 4). Поэто-

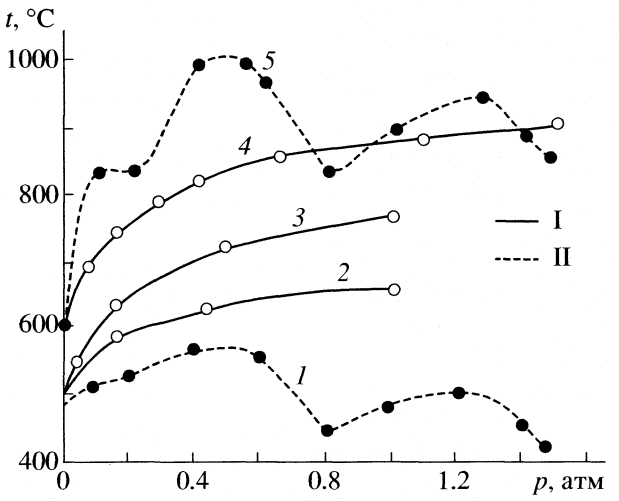


Рис. 3. p_s–T-фазовая диаграмма системы $SmS_{2.00}$–$SmS_{1.50}$ по данным I – весового метода непрерывного взвешивания [8] и II – мембранного метода. Линии моновариантных равновесий: *1* – сера $SmS_{2.0}$ пар, *2* – $SmS_{1.90}$ $SmS_{1.89}$ пар, *3* – $SmS_{1.89}$ $SmS_{1.86}$ пар, *4* – $SmS_{1.86}$ $SmS_{1.50}$ пар, *5* – $SmS_{2.0}$ $SmS_{1.5}$ пар.

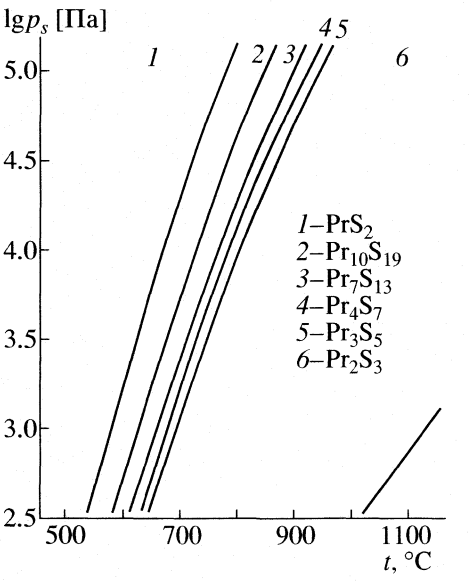


Рис. 4. Субсолидусная область p–T-диаграммы системы $PrS_{2.00}$–Pr_2S_3. Области стабильности фаз обозначены цифрами *1*–*6*.

му только при опоре на равновесные диаграммы можно осуществить синтез однофазных образцов любого промежуточного состава.

В развитие термодинамических представлений структурный анализ представительной серии полисульфидов, как вариант физико-химического метода, внес существенный вклад в доказательство фазовой индивидуальности термодинамически определенных фаз и в понимание механизма упорядочения дефектных полисульфидов. Монокристальные исследования выполнены для стехиометрических $LnS_{2.0}$ и дефектных $LnS_{1.90}$, $LnS_{1.85(2)}$, $LnS_{1.76(3)}$ фаз с применением приемов, исключающих влияние тонко масштабного полисинтетического двойникования, присущего всем кристаллам полисульфидов [21–25]. Наряду с полным рентгеноструктурным анализом, в том числе и с применением приемов многомерной кристаллографии [21, 23], особое внимание уделялось количественному определению состава кристаллов [26].

Не затрагивая кристаллографического аспекта, для понимания механизма дефектообразования полисульфидов мы представляем здесь их структуры в виде производных ZrSSi (или PbFCl) структурного типа, принятого в качестве родительского [27–29]. Согласно этой концепции, родительская структура, построенная из слоев [MX] и плоского квадратного слоя [Y] реализуется в LnS_2 в виде двойных слоев $[LnX]_2$ перемежающихся квадратными слоями, состоящими из дисульфидных групп $[S_2]$. Общая формула стехиометрических дисульфидов $[Ln^{3+}S^{2-}]_2^{2+}[S_2]^{2-}$ показывает, что их структура является двухкратной сверхструктурой относительно родительского типа. Для дефектных $LnS_{1.90}$, $LnS_{1.85(2)}$, $LnS_{1.76(3)}$ полисульфидов изменяется симметрия, и размеры сверхструктур увеличиваются, по сравнению с родительской, соответственно в 10 и 24 раза, что обусловлено процессом упорядочения. Фактическое распределение дефектов, как и особенности строения катионного и анионного слоев дефектных полисульфидов разного состава хорошо иллюстрируют представленные ниже ряды

$$LnS_{2.00} \longrightarrow Ln_4S_8 \longrightarrow [4Ln^{3+}4S^{2-}]^{4+}[2S_2^{2-}]^{4-},$$

$$LnS_{1.900} \longrightarrow Ln_{20}S_{38} \longrightarrow [20Ln^{3+}20S^{2-}]^{20+}[8S_2^{2-}2S^{2-}]^{20-},$$

$$LnS_{1.84} \longrightarrow Ln_{24}S_{44} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [24Ln^{3+}24S^{2-}]^{24+}[6S_2^{2-}4S^{2-}2\{S^{2-} \times ФЗП\}]^{24-},$$

$$LnS_{1.76} \longrightarrow Ln_{24}S_{42} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [24Ln^{3+}24S^{2-}]^{24+}[6S_2^{2-}4S^{2-}2\{S^{2-} \times ФЗП\}2\square]^{24-},$$

где ФЗП – фактор заполняемости позиций серы, □ – вакансии серы.

Видно, что потеря серы полисульфидами меняет строения только анионного $[S_2^{2-}]$-слоя за счет появления вакансий серы и единичных атомов серы со степенью окисления S^{2-} в обеспечение электронейтральности соединений. Единичные атомы серы, согласно структурным исследованиям, возникают при ориентационном упорядочении димеров S_2, что приводит к увеличению расстояний сера–сера для части атомов серы. Другая особенность структур дефектных полисульфидов – наличие в анионном слое отдельных статистиче-

ски заполненных позиций серы, с меняющимся значением ФЗП при изменении валового состава полисульфидов. С использованием специальных приемов были количественно рассчитаны ФЗП, и определены составы $Sm_{20}S_{38}$, $La_{20}S_{38}$, $Dy_{24}S_{44}$, $Dy_{24}S_{42}$ и $Ho_{24}S_{44}$, отражающие реально строгую стехиометрию дефектных полисульфидов [25, 26]. В иррациональном виде эти составы ($SmS_{1.90(2)}$, $LaS_{1.90(2)}$, $DyS_{1.83(2)}$, $DyS_{1.76(2)}$, $HoS_{1.863(8)}$) идентичны составам фаз, определенных в термодинамическом эксперименте. Сходимость результатов структурных и термодинамических исследований является доказательством достоверности p_s–T–x-диаграмм, изученных по описываемой методологии.

В то же время, структуры $HoS_{1.863}$ $DyS_{1.836}$ и $DyS_{1.76}$ фаз относятся к одному структурному типу, Gd_8Se_{15} с идеальным составом $LnS_{1.875}$. Составы же дефектных полисульфидов показывают очевидную тенденцию отклонения от идеального состава, что подразумевает некоторую степень их структурного разупорядочения (например, разные формы локального порядка). И если составы $LnS_{1.90}$ образует полностью упорядоченную структуру, структуры этих более дефектных полисульфидов в тех же условиях только приближаются к равновесию, являясь метастабильными и альтернативными фазами истинно равновесному состоянию.

Полное упорядочение фаз такого состава возможно в более благоприятных кинетических условиях, но уже с образованием новых сверхструктур по отношению к их 24-кратной сверхструктуре. Действительно, большая сверхструктура обнаружена нами для полисульфида гадолиния $GdS_{1.84(2)}$, чей объем ячейки уже 144-кратно увеличен по сравнению с ZrSSi субъячейкой ($12 \times 12 \times 2$). Состав кристаллов, выращенных в равновесных условиях, был определен из структурных данных как $GdS_{1.817}$, и он совпадает с составом $GdS_{1.84(2)}$, найденному термодинамически. В то же время структура состава $GdS_{1.817}$ является и первым примером соразмерно-модулированной фазы, поиск которых был одной из посылок изучения фазовых диаграмм полисульфидных систем. Такие соединения интересны в первую очередь в качестве новых по свойствам кристаллических материалах. А с выяснением вопроса, связана ли наблюдаемая модуляция структуры с таким конкретным составом полисульфида или же с природой катиона, проясняться и пути поиска других подобных соединений.

К настоящему времени накоплено достаточно фактов, показывающих, что реальным процессом упорядочения полисульфидов управляет кинетика. Это выражается в обнаружении фаз, не имеющих полей стабильности на p_s–T–x-диаграммах, фаз, кристаллизующихся вне пределов своих областей стабильности [23, 24, 26]. Метастабильные фазы показывают и разнообразие структур. Так фаза $LaS_{1.96(2)}$ определена как полностью разупорядоченная [26], фаза $HoS_{1.88}$ – как частично разупорядоченная с тенденцией образования твердого раствора [25], несколько вариантов упорядочения, в том числе через образование тримеров и тетрамеров серы, предложено для фазы $DyS_{1.76}$ [24]. Установлено, что тенденция анионного упорядочения проявляется в виде грубых срастаний фаз (в одном кристалле обнаруживаются блоки разного состава) [24], и в виде тонко масштабной упорядоченно-модулированной структуры [27].

Очевидно, что явление упорядочения полисульфидов РЗМ на деле оказалось очень сложным. Поэтому систематические исследования монокристаллов составляют необходимую часть физико-химического исследования фазового равновесия полисульфидных систем. При получении информации о тонких особенностях строения кристаллов предпочтение имеют методы n-мерной кристаллографии, а также методы исследования их микроструктуры. При этом решающее значение приобретает приготовление кристаллов соответствующего качества. В организации тонкого синтеза дефектных полисульфидов и выращивании их совершенных кристаллов, как и при интерпретации состояний упорядочения дефектных кристаллов, альтернативных равновесному, роль и значимость равновесных диаграмм состояния трудно переоценить.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ярембаш Е.И., Елисеев А.А.* Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 265 с.
2. *Елисеев А.А., Гризик А.А.* Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977. С. 146.
3. *Lee S., Foran B.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 9139.
4. *Lee S., Foran B.* // Ibid. 1994. V. 116. P. 154.
5. *Masi E.D., Foran B., Aronson M. et al.* // Phys. Rev. 1996. B54. P. 13587.
6. *Федоров В.Е.* Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Н.: Наука, 1988, 222 с.
7. *Lazarev V.B., Greenberg J.H., Popovkin B.A.* // Current Topics in Materials Science. 1978. Ch. 9. P. 657.
8. *Логинова Е.М.* Физико-химические исследования сульфидов некоторых РЗЭ цериевой группы в области составов Me_2S_3–MeS_2: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГИРЕДМЕТ, 1974. 22 с.
9. *Vasilyeva I.G.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K. Gschneidner, L. Eyring. 2001. V. 32. P. 567.
10. *Гибнер Я.И., Васильева И.Г.* // Завод. лаб. 1990. Т. 56. С. 46.
11. *Rozier H.* // J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. P. 501.
12. *Merrill L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. P.1005.

13. *Vasilyeva I.G., Ayupov B.M., Vlasov A.A. et al.* // J. Alloys Compounds. 1998. V. 268. P. 72.
14. *Васильева И.Г., Курочкина Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 1872.
15. *Васильева И.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. С. 1043.
16. *Горбунова Л.Г., Васильева И.Г.* // Изв.СО РАН. Сер. хим. 1986. № 5. С. 77.
17. *Васильева И.Г., Горбунова Л.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. С. 897.
18. *Vasilyeva I.G., Belyaeva E.I.* // J. Solid State Chem.1999. V. 142. P. 261.
19. *Vasilyeva I.G., Belaya S.V.* // Ibid. 1999. V. 146. P. 211.
20. *Васильева И.Г., Шилкина Т.Ю., Подберезская Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 193.
21. *Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V.N. et al.* // Z. Kristallog. 2000. B. 215. S. 272.
22. *Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Васильева И.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. С. 520.
23. *Тамазян Р., Молчанов В.Н., Кузмичева Г.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 417.
24. *Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Васильева И.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. С. 872.
25. *Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Белая С.В. и др.* // Там же. 2001. Т. 42. С. 741.
26. *Васильева И.Г., Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю. и др.* // Там же. 2003. Т. 44. С. 179.
27. *Tamazyan R., S.van Smaalen, W.Millius et al.* // Acta Crystallog. 2003. V. B59. P. 709.
28. *Böttcher P., Doert Th., Arnold H. et al.* // Z. Kristallogr. 2000. B. 215. S. 246.
29. *Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. и др.* // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. С. 1140.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2074–2080

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК (541.123.017+536.7):620.181

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ И МАТРИЧНЫЕ АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМАХ С ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМСЯ БИНАРНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ

© 2006 г. В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина

Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр, Отдел физических проблем, Улан-Удэ

E-mail: vvorobjeva@mail.ru

Предложена методика матричного описания процесса кристаллизации, в котором все фазовые превращения, происходящие с расплавом, представляются в виде совокупности произведений матриц составов фаз на векторы их массовых долей. Показано, что такая запись, по сравнению с традиционно применяемыми способами решения задач на центр масс, наряду с простотой и наглядностью, обладает более широкими возможностями конструирования микроструктуры гетерогенных материалов. Предложен также алгоритм расчета двухфазного равновесия, использующий параметрические уравнения его границ на изобарно-изотермических сечениях.

В зависимости от выбора системы координат и способа записи материального баланса для материальных точек с единым центром масс, многие задачи физико-химического анализа могут быть представлены как барицентрические. Их решение позволяет определять принадлежность состава концентрационному полю фазовой диаграммы с уникальной схемой кристаллизации или, наоборот, задавать состав расплава так, чтобы его кристаллизация проходила по заданной схеме. К задачам на центр масс относятся операции триангуляции (полиэдрации), связанные с пересчетом координат при исследовании систем с образованием соединений [1], построением и сравнением разрезов различной размерности [2], а также задачи машинной графики, возникающие при визуализации многомерных фазовых диаграмм в проекциях и разрезах [3–9]. Барицентрической задачей является и описание равновесий, причем, в зависимости от выбора координатных симплексов, равновесий не только фазовых (в том числе и агрегатных), но и структурных, в которых участвуют конгломераты фаз различного происхождения (двойные, тройные эвтектики, продукты перитектических реакций и т.п.) [10].

Обычно расчет баланса масс сосуществующих фаз выполняется геометрически с использованием различных вариантов правила рычага [11]. Однако при исследовании сложных схем кристаллизации и многофазных превращений, в особенности при необходимости учета всех вариантов формирования микроструктуры многокомпонентного сплава, геометрические приемы оказываются громоздкими и малоэффективными. Их целесообразно заменить матричными алгоритмами, используя в качестве элементов матриц концентрации и массовые доли сосуществующих фаз. Если применить такой подход к описанию всего процесса затвердевания расплава, то расчет массовых долей всех микроструктурных элементов сплава станет значительно проще.

Согласно обобщенному правилу центра масс [12] состояние r фаз n-компонентного состава $G(g_1, \ldots, g_n)$ описывает система n уравнений с r неизвестными массами m_j этих фаз:

$$\begin{cases} z_{11}m_1 + z_{12}m_2 + \ldots + z_{1r}m_r = g_1 \\ z_{21}m_1 + z_{22}m_2 + \ldots + z_{2r}m_r = g_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ z_{n1}m_1 + z_{n2}m_2 + \ldots + z_{nr}m_r = g_n. \end{cases} \quad (1)$$

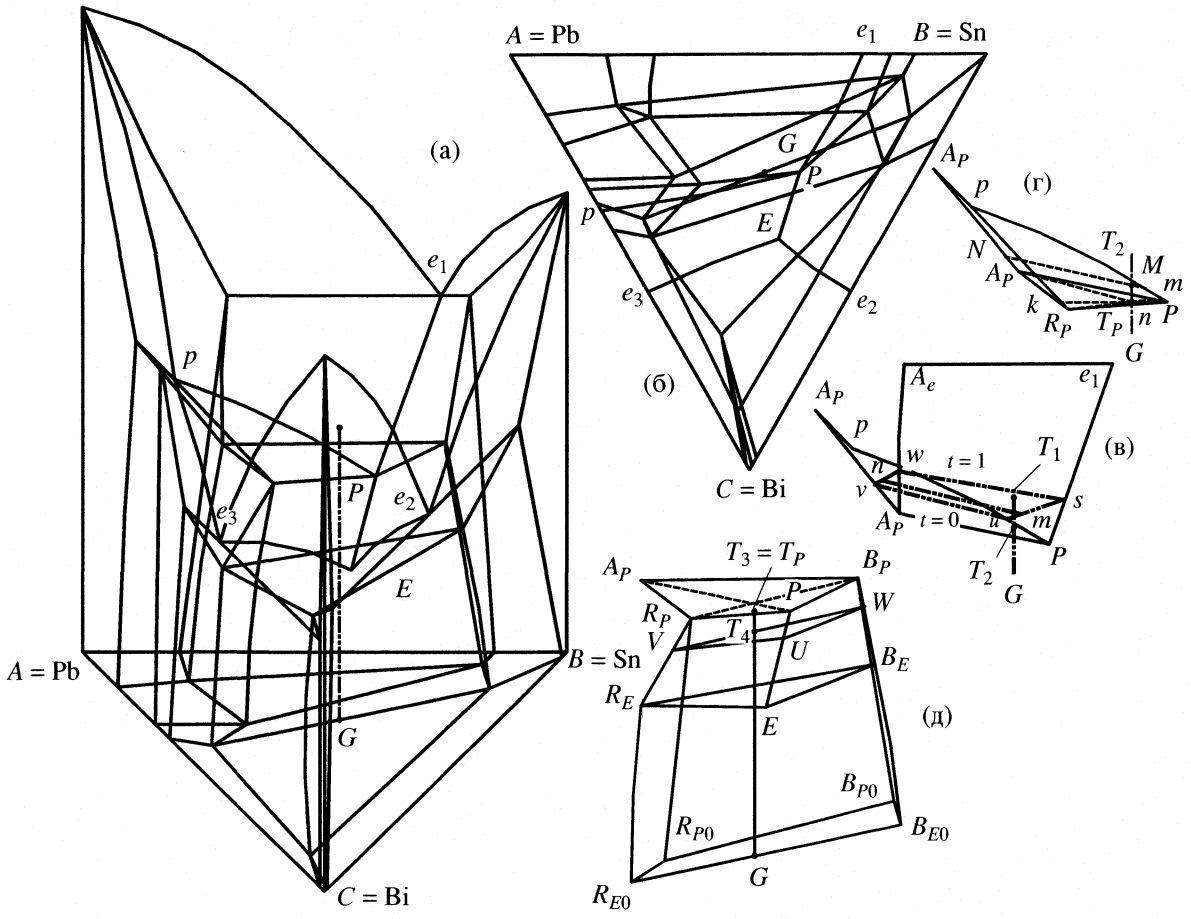
Каждый j-тый столбец ($j = \overline{1, r}$) матрицы коэффициентов (матрицы концентраций) K задает состав j-той фазы $Z_j(z_{1j}, \ldots, z_{nj})$:

$$K = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \cdots & z_{1r} \\ z_{21} & z_{22} & \cdots & z_{2r} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ z_{n1} & z_{n2} & \cdots & z_{nr} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Исследование состояний со степенями свободы

При $r = n$ система (1) при ненулевом определителе D матрицы K решается однозначно относительно массовых долей равновесных фаз $M(m_1, \ldots, m_r)$:

$$m_j = D_j/D. \quad (3)$$



Фазовая диаграмма системы Pb–Sn–Bi с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения Pb_3Bi, построенная по данным [25, 26] (а), ее концентрационная проекция (б) и фазовые области L + Pb (в), L + Pb + Pb_3Bi (г), L + Sn + Pb_3Bi и Sn + Pb_3Bi (д). На рисунке (в) не показаны поверхности ликвидуса и солидуса Pb.

Определитель D_j получается из D заменой j-того столбца на вектор G. При $r < n$ решения (3) дают любые r уравнений системы (1), подобранных так, чтобы $D \neq 0$. Остальные $n–r$ уравнений для полученных значений M обращаются в тождество.

Обычно выражение (3) интерпретируется как отношение гиперобъемов $(r - 1)$-мерных симплексов V_j и V. Симплекс V образуют точки, соответствующие составам фаз Z_j. Симплекс V_j получается из V заменой координат фазы r_j на состав G [13]. При $r = 2$ выражение (3) представляет собой отношение длин отрезков, при $r = 3$ – площадей треугольников, при $r = 4$ – объемов тетраэдров и т.д.

Так как рассчитывать площади, а тем более объемы и гиперобъемы неудобно, то в практических расчетах используют упрощенные варианты решения системы (1), основанные на правиле рычага [11]. Обычно ограничиваются отношениями длин отрезков. Если отрезки VW и VU принадлежат одной прямой, то отношения их длин можно заменить отношением модулей их проекций. Тогда для барицентрических координат $v_i, w_i, u_i (i = \overline{1, n})$ эти отношения принимают вид [14]:

$$VW/VU = |v_i - w_i|/|v_i - u_i|. \quad (4)$$

При $r > 2$ одномерный рычаг применяется поэтапно [11]. Поэтому при расчете баланса масс, например, в трехфазной области $L + A + R$ с инконгруэнтно плавящимся соединением $R = A_mC$ (рисунок) рассматриваются не отношения площадей треугольников A_PGR_P, GPR_P, A_PPG к площади ΔA_PPR_P, а отношения их высот или длин отрезков, принадлежащих прямым, проведенным из вершин ΔA_PPR_P через точку G:

$$m_L = \frac{\Delta A_PGR_P}{\Delta A_PPR_P} = \frac{GK}{PK}, \quad m_A = \frac{\Delta GPR_P}{\Delta A_PPR_P} = \frac{GN}{A_PN}, \quad m_R = \frac{\Delta A_PPG}{\Delta A_PPR_P} = \frac{GM}{R_PM}. \quad (5)$$

Систему (1) можно записать через произведение матрицы концентраций K вида (2) на вектор массовых долей равновесных фаз:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \dots \\ g_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1r} \\ z_{21} & z_{22} & \dots & z_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{n1} & z_{n2} & \dots & z_{nr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \dots \\ m_r \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad G = KM. \quad (6)$$

Такая запись наглядно демонстрирует связь между координатами фазового симплекса M и всей n-компонентной системы G. Кроме того, выражения в форме (6) удобнее использовать для алгоритмизации и программирования, особенно при участии фаз постоянного состава, когда в матрице концентраций много нулевых элементов.

Если применить (6) к расчету массовых долей фаз, участвующих в моновариантной (М) перитектической реакции $L^{\text{м}} + A^{\text{м}} \longrightarrow R^{\text{м}}$ (рисунок), то при температурах $T_P \le T < T_p$ для состава G справедливо уравнение:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & R_1 & P_1 \\ A_2 & R_2 & P_2 \\ A_3 & R_3 & P_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A\text{ми}} \\ m_{R\text{м}} \\ m_{L\text{ми}} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $P(p_1, p_2, p_3)$, $A_P(a_1, a_2, a_3)$ и $R_P(r_1, r_2, r_3)$ – составы расплава и твердых фаз A, R. Индексы при m подчеркивают либо происхождение кристаллов (м), либо их избыток (и) по отношению к завершившейся или искусственно приостановленной реакции.

Концентрация расплава p_i соответствует любой точке на линии pP и зависит только от температуры $T_P \le T < T_p$, при которой исследуется данное равновесие. Аналогично, координаты A_i и R_i определяются при той же температуре $T_P \le T < T_p$ на моновариантных линиях, полученных от пересечения поверхностей солидуса A и R с соответствующими поверхностями сольвуса [15]. Если уравнения этих поверхностей фазовой диаграммы известны, то найти точки на линиях при заданной температуре не сложно.

При $r = 2$ для заполнения матрицы концентраций в (6), состоящей из двух столбцов на $n + 1$ уравнений приходится $2n$ неизвестных [16]. Например, равновесие фаз L и A в трехкомпонентной системе $Z(z_1, z_2, z_3)$ при $T, p = \text{const}$ представляется на отрезке mn (рисунок):

$$(m_j - z_j)/(n_j - z_j) = \text{const}, \quad j = \overline{1, 3}, \quad (8)$$

где m_j, n_j, z_j – барицентрические координаты точек m, n и $Z \in mn$. Задача не имеет единственного решения, так как в системе из трех уравнений четыре неизвестных m_j, m_k, n_j, n_k:

$$\begin{aligned} F_L(T_{is}, m_j, m_k) &= 0, \quad F_A(T_{is}, n_j, n_k) = 0, \\ (m_j - g_j)/(n_j - g_j) &= (m_k - g_k)/(n_k - g_k), \end{aligned} \quad (9)$$

где F_L, F_A – уравнения поверхностей изменения составов фаз L и A, а при постоянной температуре ($T_{is} = \text{const}$) – изотермических линий us и vw на этих поверхностях. Для решения системы (9) при заданных Z, T_{is} ($m \in us$ и $n \in vw$) необходимо дополнительное условие.

Известны работы, направленные на выявление такого условия и получения единственного решения систем уравнений типа (9), например, [16–18]. Предлагаемые в них способы применимы при термодинамическом построении фазовой диаграммы, независимо от того, получена ли она путем расчета отдельных фазовых равновесий [19], либо описана через огибающие поверхности термодинамических потенциалов [20].

Если же диаграмма воспроизводится “снизу”, от эксперимента и ее термодинамические параметры еще только будут определяться, то можно воспользоваться простейшим решением, ограничившись предположением, что концы отрезка mn разбивают изотермы в пропорциональном отношении [21]. При этом интегрирования для вычисления длин кривых можно избежать, описав изолинии us и vw (для $j = 2$, $k = 3$ и $m_1 = 1 - m_2 - m_3$, $n_1 = 1 - n_2 - n_3$) через параметр t:

$$\begin{cases} m_2 = a_1t^2 + b_1t + c_1 \\ m_3 = a_2t^2 + b_2t + c_2 \end{cases} \text{и} \quad \begin{cases} n_2 = a_3t^2 + b_3t + c_3 \\ n_3 = a_4t^2 + b_4t + c_4. \end{cases} \quad (10)$$

Коэффициенты c_j ($j = \overline{1, 4}$) определяются при $t = 0$ ($m \equiv u$, $n \equiv v$) и $t = 1$ ($m \equiv s$, $n \equiv w$), а для нахождения a_j, b_j уравнения us и vw из (9) записываются при трех произвольных значениях параметра t, например, 1/4, 3/4 и 1/2. В итоге, подстановка (10) в (9) трансформирует третье уравнение системы (9) в уравнение вида

$$R_1t^4 + R_2t^3 + R_3t^2 + R_4t + R_5 = 0. \quad (11)$$

Его решение относительно t после подстановки в (10) дает координаты сопряженных точек m и n. Начальные приближения m_0 и n_0 для (11) задаются на прямых us и vw.

Исследование состояний без степеней свободы

Согласно правилу фаз, в системе (1) число независимых переменных r может превышать число уравнений n только на 2 ($r = n + 2$) при переменных давлении и температуре и на 1 ($r = n + 1$) при постоянном значении одного из этих параметров. Так как при $r > n$ система (1) не определена, и рассчитать массовые доли фаз m_j невозможно, то применяют различные методы оценки величины изменения доли любой из фаз относительно приращения одной (или двух) взаимодействующих фаз.

Например, уравнение (1) сначала почленно дифференцируется:

$$dG = MdK + KdM,$$

а затем преобразуется в

$$KdM = 0,$$

так как элементы матриц G и K для данного равновесия постоянны [12]. После перехода от дифференциалов dm_j к конечным приращениям Δm_j система (1) заменяется системой однородных линейных уравнений

$$\begin{cases} z_{11}\Delta m_1 + z_{12}\Delta m_2 + \ldots + z_{1r}\Delta m_r = 0 \\ z_{21}\Delta m_1 + z_{22}\Delta m_2 + \ldots + z_{2r}\Delta m_r = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ z_{n1}\Delta m_1 + z_{n2}\Delta m_2 + \ldots + z_{nr}\Delta m_r = 0. \end{cases} \quad (12)$$

В этой системе число уравнений n тоже меньше числа неизвестных r и поэтому n ее решений Δm_j рассматриваются относительно приращений одной ($r = n + 1$) или двух ($r = n + 2$) фаз. При этом удается оценить не только относительное изменение массовой доли фазы, но и определить знак этого изменения. С увеличением числа компонентов количество возможных классов нонвариантных равновесий (по Ф. Райнзу [22]) увеличивается, но их анализ аналогичен.

В другом способе расчета значений Δm_j [23] используется уравнение химического взаимодействия $r = n + 1$ фаз $\Phi_1, \ldots, \Phi_r$:

$$\Phi_1\Delta m_1 + \Phi_2\Delta m_2 + \ldots + \Phi_r\Delta m_r = 0.$$

Записывается определитель расширенной матрицы, сформированной из вектор-столбца названий фаз Φ_j и транспонированной матрицы концентраций (2):

$$\begin{vmatrix} \Phi_1 & z_{11} & z_{21} & \cdots & z_{n1} \\ \Phi_2 & z_{12} & z_{22} & \cdots & z_{n2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Phi_r & z_{1r} & z_{2r} & \cdots & z_{nr} \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

Для определения приращений масс взаимодействующих фаз Δm_j используются $A_{\Phi j}$ – алгебраические дополнения элементов Φ_j первого столбца ($\Delta m_j = A_{\Phi j}$). При раскрытии определителя (13) описание нонвариантного превращения принимает вид

$$k_1A_{\Phi 1}\Phi_1 + k_2A_{\Phi 2}\Phi_2 + \ldots + k_jA_{\Phi j}\Phi_j + \ldots + k_rA_{\Phi r}\Phi_r = 0, \quad (14)$$

где $k_j = -1$ при четных и $k_j = 1$ при нечетных j. Величины приращений фаз Δm_j тоже, как и при решении (12), оцениваются только по отношению к изменению доли одной из них (например, первой Δm_1) через отношения коэффициентов (14) в виде $A_{\Phi j}/A_{\Phi 1}$.

Не только относительные, но и абсолютные значения массовых долей фаз для всех участников нонвариантного превращения можно определить, если сравнивать массовые доли фаз до его начала и после его окончания. Нонвариантное взаимодействие прекращается, если исчезает хотя бы одна из фаз с отрицательным приращением ее массовой доли. Так как конкретной схеме кристаллизации, в которой происходит нонвариантное превращение, соответствует определенное концентрационное поле фазовой диаграммы, то заранее известно, исчезновение какой фазы является причиной его прекращения. Расчет тоже удобнее произвести в матричном виде.

Пусть, например, в схему кристаллизации расплава G входят моно- и нонвариантная перитектические реакции М и Н (рисунок). Состояния системы G после реакции М характеризует матричное уравнение (7), а в процессе реакции Н уравнение вида:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R_1 & P_1 \\ A_2 & B_2 & R_2 & P_2 \\ A_3 & B_3 & R_3 & P_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A\text{ни}} \\ m_{B\text{н}} \\ m_{R\text{ни}} \\ m_{L\text{ни}} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где A_i, B_i, R_i, P_i – барицентрические координаты вершин комплекса, соответствующего нонвариантному перитектическому превращению

$$L^{\text{н}} + A^{\text{н}} \longrightarrow B^{\text{н}} + R^{\text{н}}.$$

Реакция Н может закончиться по трем причинам: 1) $m_{L\text{ни}} = 0$, 2) $m_{A\text{ни}} = m_{L\text{ни}} = 0$, 3) $m_{A\text{ни}} = 0$ (индексы "ни" указывают на избыток фазы после реакции Н).

1) При $m_{L\text{ни}} = 0$ уравнения (15) упрощаются и соответствуют перемножению матриц в виде:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R_1 \\ A_2 & B_2 & R_2 \\ A_3 & B_3 & R_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_A \\ m_B \\ m_R \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Это выражение устанавливает связь между координатами системы A–B–C и ее подсистемы $A_PB_PR_P$. Так как все m_i (m_B, $m_R = m_{R\text{м}} + m_{R\text{н}}$, $m_A = m_{A\text{ни}}$) – положительны, то условие $m_{L\text{ни}} = 0$ может выполняться лишь для $G \in A_PB_PR_P$. Доля кристаллов R возрастает от $m_{R\text{м}}$ до $m_{R\text{н}}$, что составляет $\Delta m_R = m_{R\text{н}} - m_{R\text{м}}$. Кристаллов B до начала реакции не было, а количество кристаллов A уменьшилось на $\Delta m_A = m_{A\text{ни}} - m_{A\text{ми}}$.

2) Как видно из (15), условие $m_{A\text{ни}} = m_{L\text{ни}} = 0$ выполняется для всех $G \in B_PR_P$.

3) При $m_{A\text{ни}} = 0$ все полученные m_j из (15) будут положительны только в случае принадлежности G подсистеме R_PB_PP системы A–B–C:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 & B_1 & P_1 \\ R_2 & B_2 & P_2 \\ R_3 & B_3 & P_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_R \\ m_B \\ m_L \end{pmatrix}. \qquad (17)$$

Описание кристаллизации матричными уравнениями

При любой температуре левая часть (6) неизменна. Меняются лишь матрицы K_j, характеризующие фазовую область, или те их элементы, которые соответствуют фазам переменного состава. Это позволяет описать процесс кристаллизации расплава G в виде последовательности равенств [24]:

$$G = K_1M_1 = K_2M_2 = \ldots = K_SM_S, \qquad (18)$$

в которой произведения K_1M_1, K_2M_2, …, K_SM_S описывают состояния гетерогенной системы в момент окончания одного и начала другого этапа кристаллизации. Т.е., K_1M_1 – окончание первичной кристаллизации при T_2 (начавшейся при температуре T_1), а K_SM_S – окончание последнего S-того этапа кристаллизации (при T_{S+1}).

Пусть, например, фазовая диаграмма A–B–C, где A = Pb, B = Sn, C = Bi и R = Pb_3Bi – соединение, плавящееся инконгруэнтно, построена по данным [25, 26] (рисунок,а). Эти экспериментальные данные позволили получить уравнения всех поверхностей ликвидуса, солидуса и сольвуса.

Выберем из возможных для фазовой диаграммы данного топологического типа схем кристаллизации такую схему, чтобы, например, после первичной кристаллизации A ($L \longrightarrow A^1$) и двух перитектических реакций (М и Н) произошло совместное выделение двойной эвтектики ($L^e \longrightarrow B^e + R^e$), после которого остался бы двухфазный твердый раствор $B + R$ (рис. 1,б):

$$A^1 \longrightarrow \text{М} \longrightarrow \text{Н} \longrightarrow e(BR) \longrightarrow BR.$$

Тогда состав исходного расплава G должен удовлетворять условиям:

1) $G \in \Delta A_PR_PP$ (в этом случае после первичной кристаллизации A начнется моновариантная перитектическая реакция $L^м + A^м \longrightarrow R^м$);

2) $G \in \Delta B_PR_PP$ (тогда в соответствии с (17) нонвариантная перитектическая реакция $L^н + A^н \longrightarrow B^н + R^н$ закончится при $m_{A\text{ни}} = 0$ и после нее начнется реакция $L^e \longrightarrow B^e + R^e$);

3) $G \in R_{B0}B_{B0}$ (после окончания кристаллизации состав двухфазной смеси $B + R$ остается неизменным).

В матричном виде описание данной схемы кристаллизации выглядит так:

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_1 & N_1 \\ M_2 & N_2 \\ M_3 & N_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A1} \\ m_{L1\text{и}} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} A_1 & R_1 & P_1 \\ A_2 & R_2 & P_2 \\ A_3 & R_3 & P_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A\text{ми}} \\ m_{R\text{м}} \\ m_{L\text{ми}} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R_1 & P_1 \\ A_2 & B_2 & R_2 & P_2 \\ A_3 & B_3 & R_3 & P_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{A\text{ни}} \\ m_{B\text{н}} \\ m_{R\text{м}} + m_{R\text{н}} \\ m_{L\text{ни}} \end{pmatrix} = \qquad (19)$$

$$= \begin{pmatrix} V_1 & W_1 & U_1 \\ V_2 & W_2 & U_2 \\ V_3 & W_3 & U_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{R\text{м}} + m_{R\text{н}} + m_{R\text{e}} \\ m_{B\text{н}} + m_{B\text{e}} \\ m_{L\text{еи}} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} r_1 & b_1 \\ r_2 & b_2 \\ r_3 & b_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{R\text{м}} + m_{R\text{н}} + m_{R\text{e}} + m_{R0} \\ m_{B\text{н}} + m_{B\text{e}} + m_{B0} \end{pmatrix},$$

где $G \in MN$ и $M(M_1, M_2, M_3)N(N_1, N_2, N_3)$ при T_2 после завершения первичной кристаллизации A; $A_P(A_1, A_2, A_3)$, $B_P(B_1, B_2, B_3)$, $R_P(A_1, A_2, A_3)$ – координаты вершин комплекса, принадлежащего солидусу при температуре тройной перитектики T_P; $V(V_1, V_2, V_3) \in R_PR_E$, $W(W_1, W_2, W_3) \in B_PB_E$, $U(U_1, U_2, U_3) \in PE$ – вершины конодного треугольника, принадлежащего фазовой области $L + B + R$ и расположенного при такой температуре T_4, когда $G \in VW$; $R_{E0}(r_1, r_2, r_3)$, $B_{E0}(b_1, b_2, b_3)$ – координаты точек на нижней образующей линейчатой поверхности $R_EB_ER_{E0}B_{E0}$ (рисунок,д).

В (19) в сжатой форме собрана подробная информация обо всех событиях, происходивших с расплавом G при охлаждении: типы фазовых реакций, концентрации и массовые доли фаз, микроструктурный состав (не учитывающий диффузионных процессов) каждой из твердых фаз. В элементах m_j накапливаются сведения о происхождении j-той фазы. Например, индексы при m_R отображают принадлежность кристаллов R конгломерату двойной эвтектики (m_{Re}) и продуктам перитектических реакций ($m_{R\text{м}}$, $m_{R\text{н}}$).

Прежде, чем воспользоваться уравнениями (19), нужно найти температуры пересечения пер-

пендикуляра в точке G с поверхностями фазовой диаграммы (рисунок,а). Таких поверхностей для данного центра масс $G(0.330, 0.385, 0.285)$ – 4. При $T_1 = 147.8°C$ точка G принадлежит поверхности ликвидуса A. Выделение первичных кристаллов A заканчивается при $T_2 = 133.0°C$, когда $G \in MN$ – одному из образующих отрезков $(p - P)(A_p - A_P)$ линейчатой поверхности A_PA_PpP (рисунок,в). Ниже T_2 начинается моновариантная перитектическая реакция, которая заканчивается при температуре тройной перитектики $T_P = 124°C$ на плоскости $A_PB_PPR_P$ (рисунок,г). Из фазовой области $L + B + R$ перпендикуляр G выходит при $T_4 = 113.5°C$, когда точка G попадает на принадлежащую поверхности $R_PB_PR_{P0}B_{P0}$ сторону VW конодного треугольника VWU, (рисунок, д).

В матрицах концентраций (19) координаты точек A_P, B_P, R_P, P, а также R_{P0} и B_{P0}, являются константами для данной фазовой диаграммы и определяются один раз при ее построении. Следовательно, чтобы решать уравнения (19), нужно найти на границах фазовых областей $L + A$ и $L + B + R$ координаты пяти точек: $M \in pP$, $N \in A_PA_P$ при T_2 и $V \in R_PR_E$, $W \in B_PB_E$, $U \in PE$ при T_4. (Если бы окончание первичной кристаллизации пришлось не на линейчатую поверхность A_PA_PpP, а на другую нижнюю границу области $L + A$ – солидус A, тогда концы отрезка MN нужно было бы искать, решая уравнения (9)–(11) при T_2).

В итоге, после окончания первичной кристаллизации соотношение массовых долей двух фаз распределяется как $m_L = 0.907$, $m_A = 0.093$. В результате моновариантной перитектической реакции М доля кристаллов A уменьшается и при T_P достигает $m_{Aми} = 0.044$, а расплава – $m_L = 0.647$. Продуктом реакции М становятся кристаллы соединения R в количестве $m_{Rм} = 0.309$. Нонвариантная перитектическая реакция заканчивается, когда израсходуются все кристаллы A ($m_{Aни} = 0$), расплава остается $m_{Lни} = 0.515$, появляется 0.065 массовых долей $B^н$, а доля R увеличивается до $m_R = m_{Rм} + m_{Rн} = 0.420$, причем, $m_{Rн} = 0.111$. Последовавшая затем моновариантная эвтектическая реакция заканчивается, когда исчезает весь расплав. Доля B возрастает до $m_B = 0.420$ и R – до $m_R = 0.580$, в том числе $m_{Be} = 0.420 - m_{Bн} = 0.355$ и $m_{Re} = 0.580 - 0.420 = 0.180$. Ниже T_4 соотношения массовых долей фаз B и R перераспределяются. Например, при $T = 5°C$ они соотносятся как $m_{B0} = 0.451$, $m_{R0} = 0.549$.

Таким образом, охлаждение заданного расплава $G(0.330, 0.385, 0.285)$ до температуры T_4 привело к формированию микроструктуры, в состав которой входит олово (B), полученное при нонвариантной перитектической реакции ($m_{Bн} = 0.065$), соединение Pb_3Bi (R), выделившееся при двух перитектических реакциях ($m_{Rм} = 0.309$, $m_{Rн} = 0.111$) и двойная эвтектика ($m_{Be} = 0.355$, $m_{Re} = 0.180$).

Цепь уравнений (19) может быть разорвана при любой заданной температуре, например, при $T_P < T < T_2$, т.е. при выполнении моновариантной перитектической реакции. После определения координат точек на линиях pP, A_PA_P и R_PR_P они подставляются в матрицу концентраций второго этапа схемы кристаллизации (19) вместо P, A_P и R_P.

Таким образом, описание каждого этапа кристаллизации можно представить в матричном виде (6), которому соответствует уравнение, состоящее из произведения матрицы концентраций фаз на вектор их массовых долей. Равенство левых частей всех уравнений позволяет объединить их в единую последовательность матричных произведений (18). Она задает компактное описание кристаллизационного процесса и позволяет рассчитывать состав микроструктуры с учетом происхождения каждой ее составляющей, причем появляется возможность анализировать не только равновесные состояния, но и такие состояния, когда диффузионные процессы еще не успели нивелировать различия в кристаллах одного и того же компонента (или вновь образующегося соединения), но выделившихся в различных фазовых реакциях.

Такой подход расширяет возможности термодинамического моделирования многокомпонентных систем и позволяет провести дополнительные исследования многомерных фазовых диаграмм как построенных экспериментально, так и рассчитанных. Сначала проецированием геометрических образов диаграммы состояния в направлении концентрационного симплекса получаем фрагменты фазовых областей и концентрационные поля, отличающиеся схемами кристаллизации и сочетанием микроструктурных составляющих. Затем, при помощи матричных алгоритмов, для любого исходного состава получаем количественные соотношения всех его микроструктурных составляющих, образовавшихся на различных стадиях кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-17997а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьева В.П., Луцык В.И., Сумкина О.Г.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 2101.
2. *Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г.* // Там же. 1998. Т. 43. № 8. С. 1346.
3. *Петров Д.А.* Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 283 с.
4. *Петров Д.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 6. С. 1383.
5. *Петров Д.А.* // Там же. 1991. Т. 321. № 3. С. 552.
6. *Armienti P.* // Computers & Geosci. 1986. V. 12. № 2. P. 229.

7. *Лавров С.С.* // Журн. вычислит. математики и матем. физики. 1964. Т. 4. № 5. С. 905.
8. *Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 5. С. 850.
9. *Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Там же. 1995. Т. 40. № 4. С. 652.
10. *Палатник Л.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 12. С. 3200.
11. *Захаров А.М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1978. 295 с.
12. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1961. 405 с.
13. *Малахов А.И., Юдинцев В.И.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 755.
14. *Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Там же. 1995. Т. 40. № 10. С. 1704.
15. *Косяков В.И., Синякова Е.Ф.* // Там же. 2004. Т. 49. № 7. С. 1170.
16. *Удовский А.Л., Гайдуков А.М., Иванов О.С.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 671.
17. *Брискин В.Л., Гайдуков А.М.* // Стабильные и метастабильные фазы в материалах: Сб. науч. тр. Киев: ИПМ АН УССР, 1987. С. 169.
18. *Udovsky A.L., Kupavtsev M.V.* // Phase Diagrams in Materials Science. Stuttgart, Germany: Materials Science International Services, GmbH, 2004. P. 42.
19. *Кауфман Л., Бернстейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972. 326 с.
20. *Воронин Г.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874.
21. *Луцык В.И., Зеленая А.Э.* // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 407.
22. *Rhines F.N.* Phase Diagrams in Metallurgy. Their development and application. New York–Toronto–London: McGraw-Hill Book Company, MC. 1956. 340 p.
23. *Жариков В.А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
24. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Materials Research Society Proceedings. Boston, USA. 2003. V. 755. P. 227.
25. *Вол А.Е.* Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Физматгиз, 982 с.
26. *Захаров А.М., Каргин Г.А., Жаров Р.Б.* // Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 420.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2081–2086

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 621.9.048.7:669.15'74

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, V)

© 2006 г. Н. Н. Смирнягина, Б. Б. Цыренжапов, А. С. Милонов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр, Отдел физических проблем, Улан-Удэ

E-mail: ionbeam@ofpsrv.bsc.buryatia.ru

Выполнено термодинамическое моделирование (ASTRA-4/pc) и обсуждено влияние давления (10^{-2}–10^{-4} Па) и температуры (773–1473 K), состава борирующего компонента, роли оксида B_2O_3 на фазовые соотношения в системах Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, V). Построены изотермические/изобарические сечения систем MeO_2–B_2O_3–C (Me = Ti, Zr). Сформированы слои MeB_2 на углеродистой стали-45 при воздействии электронного пучка в вакууме.

В [1–3] выполнено термодинамическое моделирование в системах TiO_2–B(B_4C,B_2O_3)–C и V_2O_3–B(B_4C,B_2O_3)–C в с целью поиска оптимальных условий синтеза и образования слоев боридов MeB_2 под воздействием электронного пучка. Установлено, что при давлении 10^{-2}–10^{-3} Па взаимодействие TiO_2 и V_2O_3 с различными борирующими компонентами (B, B_4C, B_2O_3) и углеродом возможно при 872–973 K. Показана последовательность химических превращений, протекающих при синтезе MeB_2, указана роль оксида бора B_2O_3 в фазообразовании. Как известно [4–6], существуют и другие кислородные соединения бора в парах при высоких температурах, в частности, B_2O_2, присутствие, которого играет решающую роль в процессе восстановления оксидов переходных металлов бором в присутствии углерода в вакууме (10^{-1}–10^{-2} мм рт.ст., или соответственно 10–1 Па). Несмотря на то, что этот метод широко применяется в промышленности для получения порошков боридов, фазовые равновесия в тройных системах MeO_2–B(B_4C,B_2O_3)–C недостаточно изучены.

В настоящей работе приведены результаты термодинамических расчетов, моделирующих характер термического поведения B_2O_3 в присутствии углерода в условиях вакуума (давление 10^{-1}–10^{-3} Па). На основании расчетов фазовых равновесий построены изотермические/изобарические разрезы тройных систем MeO_2–B_2O_3–C (Me = Ti, Zr).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамические расчеты выполнены с использованием многоцелевого комплекса АСТРА-4/pc [7, 8]. В банке данных программы имеются термодинамические сведения для боридов, карбидов, оксидов титана, циркония и ванадия. Расчеты проведены в температурном интервале 673–1873 K в диапазоне давлений 10^5–10^{-4} Па. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали. В системе Ti–B–C–O в качестве возможных компонентов конденсированной фазы считали – C, B, B_2O_3, B_4C, Ti, TiB, TiB_2, TiC, различные оксиды титана: TiO, TiO_2, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7; в системе Zr–B–C–O – учитывали ZrC, ZrO_2, и, наконец, в системе V–B–C–O возможными оксидами были: V, VO, V_2O_3, V_2O_5, V_2O_4, а боридами: V_3B_4, VB, VB_2. В газовую фазу включали – O_2, CO, CO_2, пары B, BO, BO_2, B_2O_2, B_2O_3, B_4C, Ti, TiO, TiB, Zr, ZrO, ZrO_2, и V, VO, VO_2.

Фазовые равновесия в тройных системах исследованы во всей концентрационной области через 1–5 мол. %. Построены изотермические разрезы в интервале температур от 773 до 1473 K в диапазоне давлений 10^{-2}–10^{-4} Па.

Термодинамические расчеты позволили при фиксированных значениях температур и давлений определить равновесные составы фаз в конденсированном состоянии, парциальное давление газообразных компонентов и термодинамические свойства. Знание энтальпии позволило определить энергозатраты Q (количество энергии или тепла), необходимые для нагревания 1 кг рабочего тела от 298 K до необходимой температуры K [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование боридов тугоплавких металлов MeB_2 (Me = Ti, Zr, V). Термодинамические расчеты показали, что для синтеза боридов предпочтительно использовать B или B_4C. Наибольшие энергозатраты наблюдаются для составов с участием B_2O_3, наименьшие для B_4C, а затем для бора. Разница достигает величин 550–600 кДж/кг и 2–3 кДж/кг (Ti–B–C–O), и 950 кДж/кг и 2–3 кДж/кг (V–B–C–O).

Установлено, что температура начала образования боридов зависит от общего давления в системе. Так в системе Ti–B–C–O, при давлении 10^5 Па взаимодействие TiO_2 с различными борирующими компонентами (B_2O_3, B_4C, B) начинается при

Таблица 1. Температуры образования карбида и боридов ванадия в стехиометрической смеси V_2O_3 : 4B : 3C (VB_2)

p, Па	VC	V_3B_4	VB_2
10^5	1583	1693	1823
10^4	1413	1423	1613
10^3	1143	1293	1433
10^2	1093	1183	1303
10	1003	1093	1183
1	923	1013	1093
10^{-1}	853	943	1013
10^{-2}	793	883	943
10^{-3}	743	833	883

Таблица 2. Взаимодействие в стехиометрических смесях V_2O_3 + B + C при давлении 10^{-3} Па

Характеристики	VB_2	V_3B_4	VB
	$VCk + B_2O_3k \longrightarrow V_3B_4k$		
T, K	823	823	813
ΔH, кДж/моль	62.0	157.1	140.0
	$V_3B_4k + B_2O_3k \longrightarrow VB_2k$		
T, K	873	нет	нет
ΔH, кДж/моль	157.6	нет	нет
	$VCk + B_2O_3k \longrightarrow VOk + V_3B_4k$		
T, K	нет	нет	873
ΔH, кДж/моль	нет	нет	140.4
	$VOk + V_3B_4k \longrightarrow VBk$		
T, K	нет	нет	1093
ΔH, кДж/моль	нет	нет	70.3

Обозначения: T – температура образования.

температурах 1900–2100 K, а при давлении 10^{-2}–10^{-3} Па температура начала образования TiB_2 снижается до 850–900 K. В системе V–B–C–O, при давлении 10^5 Па взаимодействие V_2O_3 с B (B_2O_3, B_4C) и C начинается при температурах 1600–1800 K, а при давлении 10^{-2}–10^{-3} Па – 800–900 K (табл. 1). Особенностью фазообразования в смесях с участием B_4C и B является появление при низких температурах некоторого количества B_2O_3 и соответствующего карбида, а далее они взаимодействуют при более высоких температурах с образованием боридов.

Термодинамические расчеты показали, что образование боридов ванадия сложный физико-химический процесс. Синтез VB_2 протекает через стадию образования V_3B_4. VB образуется последовательно в результате превращений $V_2O_3 \longrightarrow \longrightarrow VC \longrightarrow V_3B_4 \longrightarrow VO \longrightarrow VB$. Рассчитаны температуры образования и величины энтальпии возможных реакций, протекающих последовательно при образовании V_3B_4, VB_2 и VB, и представлены в табл. 2.

Формирование V_3B_4 происходит также через стадию синтеза карбида ванадия VC, а затем при 833 K образуется V_3B_4. Анализ фазовых равновесий показал, что V_3B_4 достаточно термически устойчив. Однако в стехиометрических смесях наблюдается присутствие до 0.5 мол. % VC, который взаимодействует при температуре 993 K с газовой фазой, состоящей преимущественно из CO, с образованием V_2O_3. При температурах выше 1023 K начинается диссоциация оксида ванадия V_2O_3 с образованием VO и паров VO_2 и V в газовой фазе. Согласно термодинамическим расчетам наблюдается недостаток бора в конденсированном состоянии, поскольку он выносится в газовую фазу в виде B_2O_2, BO.

Борид ванадия VB образуется при температуре 1113 K в результате взаимодействия V_3B_4 с VO. VB устойчив до температур 1593 K. Дальнейшее повышение температуры вызывает взаимодействие его с газовой фазой (CO), в результате которого образуется V_3B_4.

Термическое поведение B_2O_3. В настоящей работе предпринята попытка термодинамического рассмотрения термического поведения B_2O_3, поскольку именно он определяет фазообразование в исследованных тройных системах. В качестве возможных компонентов конденсированной фазы учитывали B, B_2O_3; в газовую фазу включали – O, O_2, B, и все известные кислородные соединения бора: BO, BO_2, B_2O_2, B_2O_3, B_2O. Установлено, что B_2O_3 при давлении 10^5 Па испаряется при 2335 K, при этом оксид B_2O_2 появляется в парах при 2113 K, а B_2O_3 при более высокой температуре (>2273 K). Наряду с испарением B_2O_3 (2335 K), в газовой среде можно наблюдать процесс диссоциации B_2O_2 с образованием оксидов BO_2, BO, а также атомарного и молекулярного кислорода (рис. 1). При температуре 2773 K в парах появляется атомарный бор.

Снижение давления в системе приводит к изменению характера диссоциации. Начиная с давления 1 Па, B_2O_3 диссоциирует, образуя оксиды BO_2, B_2O_2 и BO, последний является наиболее термически устойчивым. Появление атомарного и молекулярного кислорода наблюдается при более высоких температурах. Снижение давления до 10^{-3} Па приводит к образованию O при 1273 K, а O_2 – 1373 K, при этом температура испарения и термического разложения B_2O_3 достигает 1170–1200 K (рис. 2).

Необходимо подробно остановиться на взаимодействие в системе B_2O_3–C. Система B_2O_3–C представляет неквазибинарный разрез тройной системы B–C–O_2. На рис. 3 приведены фазовые равновесия в системе B–C–O_2 при давлении 10^{-3} Па.

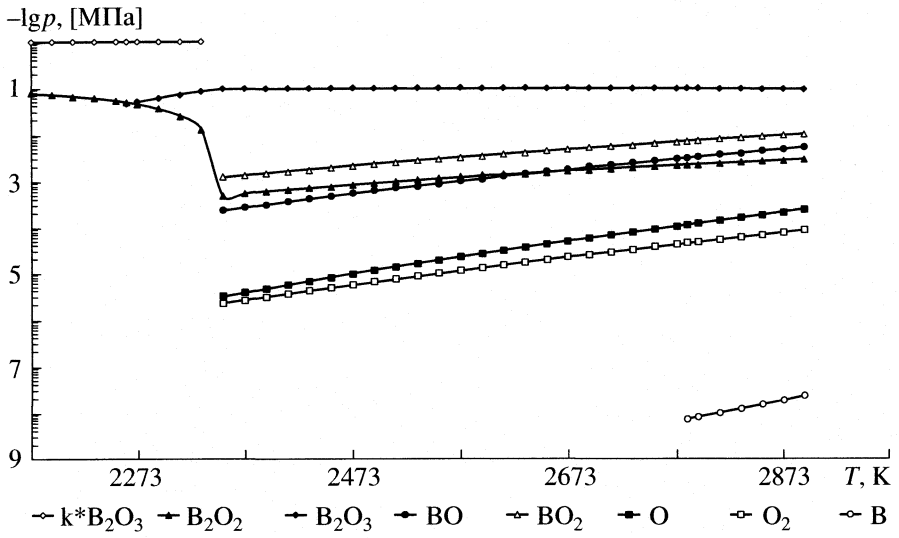


Рис. 1. Состав газовой фазы при испарении B_2O_3 при давлении 10^5 Па.

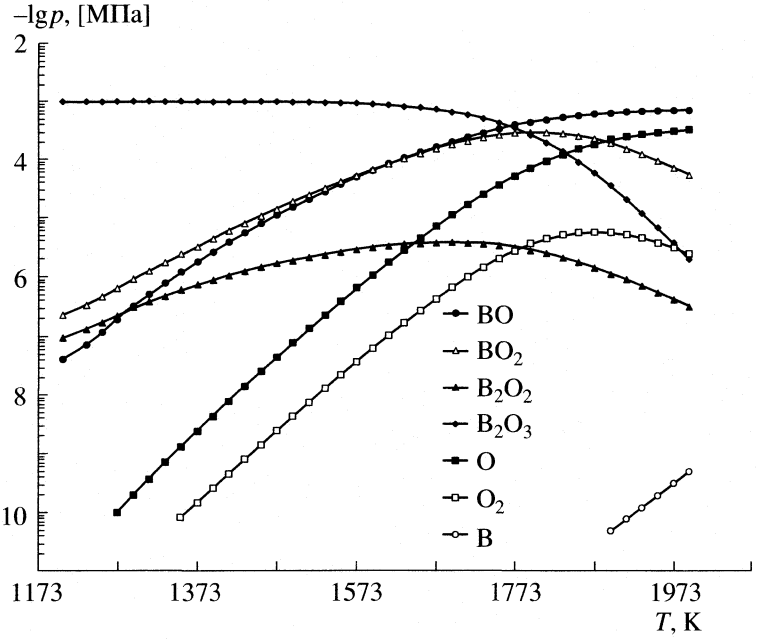


Рис. 2. Состав газовой фазы при испарении B_2O_3 при давлении 10^{-3} Па.

Установлено, что в температурном интервале от 973 K до 1473 K разрезы B_4C–CO, B_2O_3–CO, B_2O_3–CO_2 являются квазибинарными. Взаимодействие B_2O_3 и C приводит к образованию карбида B_4C или бора (точки *a* и *d*); B_4C (*a*) образуется при температуре 973 K. Повышение температуры до 1173 K приводит к появлению двухфазной области *5* (B_4Ck и CO). На разрезе B_2O_3–C нанесены отрезки *ab* и *ac*. При температуре 1273 K B_2O_3 испаряется и диссоциирует с образованием B_2O_2, BO в газовой фазе. Появляется область *3*, в которой находятся газообразные B_2O_2, CO и пары B_2O_3 (отрезок *c* – B_2O_3). При этой температуре образуется бор (*d*). Области *6* и *7* являются трехфазными: (Bk, B_2O_2 и CO, отрезок *cd*) и (Bk, B_4Ck, CO, отрезок *ad*).

Таким образом, установлено, что взаимодействие оксида B_2O_3 и углерода определяет фазообразование в тройных системах MeO_2–B(B_4C,B_2O_3)–C.

Фазообразование в системах MeO_2–B_2O_3–C (Me–Ti, Zr). Мы попытались смоделировать фазовые равновесия в системах MeO_2–B_2O_3–C. Следует отметить, что исследованные системы не являются тройными, поскольку две стороны концен-

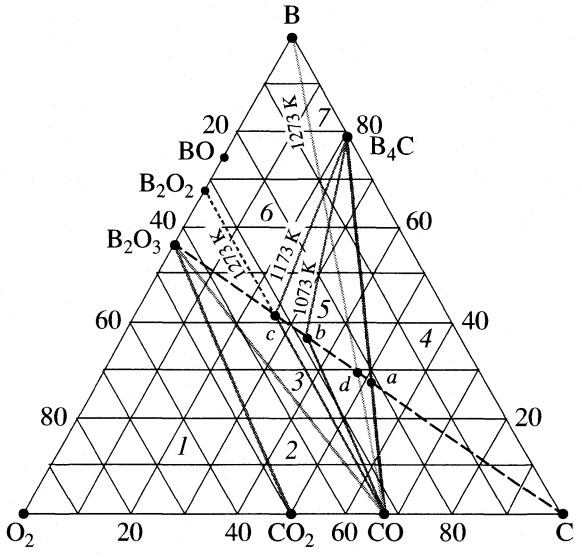


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе B–C–O_2 при давлении 10^{-3} Па: *1* – O_2–B_2O_3–CO_2, *2* – CO_2–B_2O_3–CO, *3* – B_2O_3–B_2O_2–CO, *4* – CO–B_4C–C, *5* – B_4C–CO, *6* – B_4C–BO–B_2O_2, *7* – B_4C–B–CO.

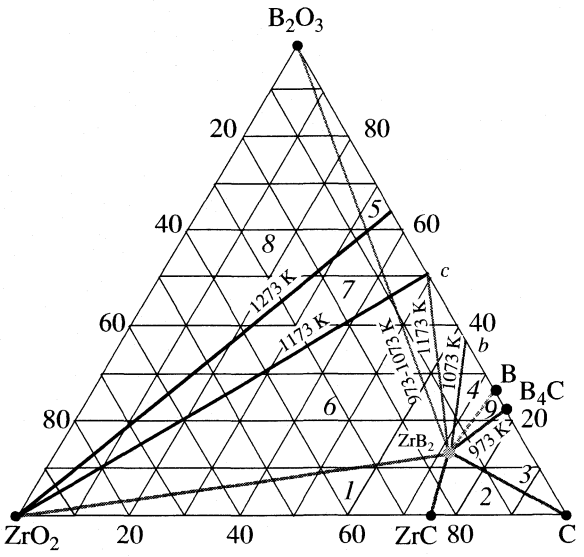


Рис. 4. Изобарическое сечение (10^{-3} Па) в системе ZrO_2–B_2O_3–C: *1* – ZrO_2–ZrC–ZrB_2, *2* – ZrC–ZrB_2–C, *3* – B_4C–ZrB_2–C, *4* – B_4C–ZrB_2, *5* – ZrB_2–B_2O_3–B_4C, *6* – ZrO_2–ZrB_2–B_2O_3, *7* – ZrO_2–ZrB_2, *8* – ZrO_2–B_2O_3, *9* – ZrB_2–B–B_4C.

трационного треугольника (MeO_2–C, B_2O_3–C) не бинарные разрезы.

На рис. 4 приведены фазовые равновесия в системе ZrO_2–B_2O_3–C при давлении 10^{-3} Па (изобарическое сечение). Следует отметить, что эта система характеризуется наиболее простыми фазовыми соотношениями. В ней при 913 K образуется борид ZrB_2, а при 973 K в разрезе ZrO_2–C, стороне концентрационного треугольника, фиксируется карбид ZrC. В системе ZrO_2–B_2O_3–C в температурном интервале от 973 K до 1473 K наблюдаются разрезы ZrO_2–ZrB_2, ZrB_2–ZrC, ZrB_2–C и ZrB_2–B_4C.

Повышение температуры до 1173 K приводит к появлению двухфазной области *4*, содержащей ZrB_2 и B_4C. Поскольку состав B_4C в этих условиях изменяется по отрезку *ab* (1073 K), *ac* (1173 K) (рис. 3), то область *4* увеличивается от B_4C(*a*) до 50 мол. % B_2O_3 на стороне B_2O_3–C концентрационного треугольника.

Разрез ZrB_2–B_2O_3 существует в интервале температур от 973 K до 1073 K, и при этом формируется область *5*, содержащая ZrB_2, B_2O_3 и B_4C. Следует отметить, что области *4* и *5* изменяют свои размеры из-за особенности термического поведения B_4C. Далее, при 1173 K и 1273 K из-за испарения и диссоциации B_2O_3 в системе B_2O_3–C появляется область 51–66 мол. % B_2O_3, в которой фиксируются лишь газообразные компоненты – B_2O_3, B_2O_2 и CO (область *3*, рис. 3). Это приводит к появлению области *7*, в которой присутствует лишь ZrO_2, поскольку разрез ZrO_2–ZrB_2 трансформируется в отрезок ZrO_2–*c*. Это происходит из-за того, что однофазный борид ZrB_2 обнаруживается не в точке стехиометрического состава, а на отрезке ZrB_2-*c*. Область *8* является двухфазной, в ней присутствуют ZrO_2 и расплав B_2O_3. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению ZrO_2 в областях *7* и *8*.

Таким образом, термодинамическое изучение фазообразования в системе ZrO_2–B_2O_3–C позволило выявить термические свойства борида ZrB_2. Установлено, что ZrB_2 фиксируется лишь при давлении <10 Па в температурном интервале от 873 до 1473 K. Повышение температуры приводит к взаимодействию ZrB_2 с газовой средой (CO) и образованию примеси – ZrC. При более высоком давлении в стехиометрических смесях обнаруживается присутствие примесей – ZrO_2 и углерода.

Обнаружено, что борид TiB_2 также термически устойчив. В продуктах разложения могут быть TiC, а также C, B_4C или B. Характер его термического разложения зависит от давления в системе. При давлении от 10^{-4} Па до 1 Па в присутствии газовой фазы (CO) борид TiB_2 последовательно разлагается с образованием TiC и C, а затем – TiC, однако содержание этих примесей незначительно, не превышает 0.01–0.1 мол. %. Повышение давления от 1 до 10^5 Па меняет характер разложения и в качестве примесей можно обнаружить карбид B_4C или бор. Эти фазы существуют при температурах, интервал которых увеличивается с повышением давления.

В моделируемой нами системе Ti–B–C–O_2 возможно образование борида TiB. Согласно [5–6], TiB разлагается в твердой фазе при давлении 10^5 Па. Как показали термодинамические расчеты, TiB образуется лишь в газовой фазе при давлении выше 10^{-1} Па.

На рис. 5 представлен изотермический разрез при 1073 K в системе TiO_2–B_2O_3–C. Установлено, что взаимодействие начинается с диссоциации оксида титана TiO_2 с образованием Ti_4O_7 в интервале температур 720–800 K. Карбид титана образуется при взаимодействии оксида Ti_4O_7 и углерода при температурах 830–850 K, а далее он реагирует с оксидом бора B_2O_3 с образованием борида TiB_2. Величина теплового эффекта ΔH химического превращения $TiC + B_2O_3 \longrightarrow TiB_2$ составляет 175–177 кДж/моль.

В этой системе при температуре 1073 K представлены разрезы: B_2O_3–Ti_4O_7, B_2O_3–Ti_2O_3, B_2O_3–TiB_2. TiC–TiB_2, TiB_2–C, TiB_2–B_4C. При понижении давления с 10^{-2} до 10^{-4} Па появляется двухфазная область *7*, содержащая TiB_2 и B_4C. Это связано с поведением карбида B_4C, которое проявляется наличием отрезков B_4C–*b* и B_4C–*c*, в системе B_2O_3–C, стороне концентрационного треугольника. Составы точек *b* (36 мол. % B_2O_3) и *c* (50 мол. % B_2O_3). При этом однофазный борид TiB_2 можно наблюдать в точке стехиометрического состава, а также на отрезке TiB_2–*c*.

Особо стоит отметить разрез Ti_2O_3–TiB_2, который меняет положение при изменении давления от 10^{-2} до 10^{-4} Па, при этом появляется двухфазная область *9*. При давлении 10^{-3} Па однофазный TiB_2 отражается линией TiB_2–b_2–b_1. Разрез Ti_2O_3–TiB_2 смещается вдоль линии TiB_2–b_2–b_1 до точки b_2. При этом аналогичным образом смещается разрез B_2O_3–TiB_2, и появляется двухфазная область B_2O_3–b_1–b_2, содержащая B_2O_3 и TiB_2. Дальнейшее понижение давления до 10^{-4} Па приводит к смещению разреза Ti_2O_3–TiB_2 в точку c_1, при этом двухфазная область B_2O_3–c_1–*c* состоит из B_2O_3 и TiB_2. Координаты точек: b_1 (8 мол. % TiO_2, 30 мол. % B_2O_3, 62 мол. % C), b_2 (12 мол. % TiO_2, 18 мол. % B_2O_3, 70 мол. % C), c_1 (11 мол. % TiO_2, 21 мол. % B_2O_3, 68 мол. % C). Область 8 наблюдается при давлениях 10^{-2} и 10^{-3} Па и содержит B_2O_3, TiB_2 и B_4C.

Таким образом, бориды MeB_2 (Me = Ti, Zr) можно получить в смесях, содержащих 12–14 мол. % MeO_2 – 14–20 мол. % B_2O_3 – 67–71 мол. % C, при температурах 973–1473 при давлении в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-4} Па.

Анализ термодинамических расчетов позволил определить оптимальные условия образования боридов переходных металлов. Синтез TiB_2, ZrB_2 и VB_2 осуществляли на поверхности образцов, изготовленных из углеродистой стали-45. Образцы готовили путем нанесения борирующих обмазок на предварительно подготовленную поверхность стали. В состав обмазки входили 1 : 1 по объему смеси оксидов, борсодержащих компонентов и углерода, а также органического связующего – раствора 1 : 10 клея БФ-6 в ацетоне. Обработку образцов проводили в течение 2–5 мин при мощности электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^3 Па.

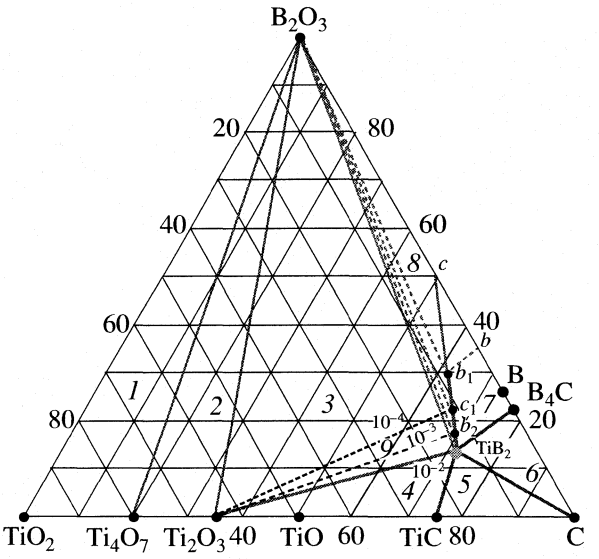


Рис. 5. Изотермический разрез при 1073 K системы TiO_2–B_2O_3–C: *1* – TiO_2–Ti_4O_7–B_2O_3, *2* – Ti_4O_7–Ti_2O_3–B_2O_3, *3* – Ti_2O_3–B_2O_3–TiB_2, *4* – Ti_2O_3–TiB_2–TiC, *5* – TiB_2–TiC–C, *6* – TiB_2–B_4C–C, *7* – TiB_2–B_4C, *8* –B_2O_3–TiB_2–B_4C, *9* –TiB_2–Ti_2O_3.

Электронный нагрев проводили с помощью электровакуумной установки, содержащей аксиальную электронную пушку ЭПА-60-04.2 с блоком управления БУЭЛ [9]. В качестве исходных веществ использовали B_4C (технический), древесный уголь (березовый), V_2O_3 – "х.ч."; TiO_2 (анатаз) и ZrO_2 (моноклинная фаза) получали из соответствующих азотнокислых солей титанила и цирконила при прокаливании при 550–650°C в течение 5–10 ч.

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance, CuK_λ-излучение, Si-стандарт) во всех продуктах термообработки стехиометрических смесей (порошкообразные остатки обмазок) образуются бориды. Определены параметры элементарных ячеек: для TiB_2 – a = 3.027(4) c = 3.220(5), ZrB_2 – a = 3.165(4) c = 3.532(5), для VB_2 – a = 3.000(3), c = 3.060(5), (пр.гр. 6*P*/*mmm*).

Сформированы слои TiB_2 толщиной 80–220 мкм, ZrB_2 – 100–150 мкм, VB_2 – 150–200 мкм. Слои состоят из боридов TiB_2, ZrB_2, VB_2, но формирование их является сложным физико-химическим процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 138. № 1. С. 48.
2. *Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г.* // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2002. № 1. С. 32.
3. *Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г.* Термодинамический анализ синтеза боридов ванадия на поверхности углеродистых сталей в вакууме // Физика и химия обраб. материалов. 2001. № 2. С. 63.
4. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения.М.: Металлургия, 1976. 560 с.
5. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. 368 с.
6. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.Л.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
7. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
8. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Под ред. Г.Б. Синярева, Н.А. Ватолина, Б.Г. Трусова, Г.К. Моисеева. М.: Наука, 1982. 264 с.
9. *Григорьев Ю.В., Семенов А.П., Нархинов В.П. и др.* // Комплексное использование минерального сырья в Забайкалье. Улан-Удэ, 1992. С. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2087–2091

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 546.3;546.42

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Ti–Cr–Mn–Si–Al–C–N–O

© 2006 г. Н. М. Танклевская, Г. Г. Михайлов

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: nmt@fizchim.susu.ac.ru

Выполнен термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системе Fe–Ti –Al–Si–Cr–Mn–C–N–O при фиксированных значениях концентраций марганца, хрома, кремния, алюминия и углерода. Проанализированы процессы образования неметаллических фаз при охлаждении и кристаллизации жидкого металла выбранного состава. Установлено влияние содержания алюминия и азота в жидком металле на состав и количество выделившихся избыточных фаз.

Охлаждение и тем более кристаллизация металлических расплавов неизбежно сопровождается выделением избыточных фаз. Это происходит вследствие смещения координат фазовых равновесий за счет изменения растворимости компонентов в расплаве с понижением температуры, а также ликвации примесей в процессе затвердевания.

Выполнен термодинамический анализ процессов образования неметаллических фаз при охлаждении и кристаллизации расплава на основе железа, содержащего титан, хром, марганец, кремний, алюминий, углерод, азот и кислород. С точки зрения термодинамики данный металлический расплав можно рассматривать как девятикомпонентную систему Fe–Ti–Al–Si–Cr–Mn–C–N–O.

При проведении расчета фиксировали концентрации марганца, хрома, кремния, алюминия и углерода на уровне (мас. %): [Mn] = 1.0, [Cr] = 18.0, [Si] = 0.5, [Al] = 0.05, [C] = 0.08. В этом случае, как показал анализ фазовых равновесий в частных системах, равновесными жидкому металлу неметаллическими фазами (в зависимости от концентраций титана и азота) могут быть либо твердый раствор оксидов (Al_2O_3, Cr_2O_3), либо твердый оксикарбонитридный раствор (TiO, TiC, TiN). В табл. 1. приведены реакции, описывающие эти равновесия, а также их термодинамические характеристики.

Анализ диаграмм состояния систем Al_2O_3–Cr_2O_3 и TiO–TiC–TiN показал, что активности компонентов твердых растворов в рассматриваемых областях достаточно хорошо описываются в приближении совершенных мольных растворов.

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по методу Вагнера с использованием приведенных в табл. 2 литературных значений параметров взаимодействия элементов, растворенных в жидком железе.

Температурную зависимость параметров взаимодействия учитывали в приближении регулярных растворов:

$$e_i^j T = e_i^j(1873)1873/T. \qquad (1)$$

В случае реализации равновесия жидкий металл–(Al_2O_3, Cr_2O_3)–(TiO, TiC, TiN) рассматриваемая система (при пяти фиксированных параметрах) будет иметь три степени свободы. Следовательно, варьируя концентрацию одного из компонентов, например азота, и совместно решая уравнения

Таблица 1. Температурные зависимости констант равновесия реакций [1–6] $\lg K = -A/T + B$

Реакция	Выражение для K	A	B
$\|Al_2O_3\|_{тв.р} = 2[Al]_ж + 3[O]_ж$ (I)	$K_{(I)} = a^2_{[Al]_ж} a^3_{[O]_ж} / a_{[Al_2O_3]_{тв.р}}$	64000	20.48
$\|Cr_2O_3\|_{тв.р} = 2[Cr]_ж + 3[O]_ж$ (II)	$K_{(II)} = a^2_{[Cr]_ж} a^3_{[O]_ж} / a_{[Cr_2O_3]_{тв.р}}$	40010	17.37
$\|TiO\|_{тв.р} = [Ti]_ж + [O]_ж$ (III)	$K_{(III)} = a_{[Ti]_ж} a_{[O]_ж} / a_{[TiO]_{тв.р}}$	19150	6.8
$\|TiC\|_{тв.р} = [Ti]_ж + [C]_ж$ (IV)	$K_{(IV)} = a_{[Ti]_ж} a_{[C]_ж} / a_{[TiC]_{тв.р}}$	7960	5.26
$\|TiN\|_{тв.р} = [Ti]_ж + [N]_ж$ (V)	$K_{(V)} = a_{[Ti]_ж} a_{[N]_ж} / a_{[TiN]_{тв.р}}$	15670	6.38

Таблица 2. Параметры взаимодействия e_i^j (1873 K) [3, 5, 7, 8]. Растворитель – жидкое железо

Элемент i	Элемент j							
	Al	Si	Mn	Cr	Ti	C	N	O
Al	0.045	0.058	0.0065	0.024	0.08	0.0966	–0.053	–1.62
Si	0.056	0.14	0.03	–0.003	–	0.187	0.09	–0.176
Mn	0.017	0.06	0	0.0039	–	–0.055	–0.091	–0.072
Cr	0.052	–0.0006	0.0037	–0.0003	0.018	–0.104	–0.19	–0.133
Ti	0.129	–	–	0.017	0.056	0.64	–1.54	–1.108
C	0.043	0.08	–0.012	–0.024	–0.17	0.14	0.111	–0.34
N	–0.028	0.047	–0.02	–0.047	–0.45	0.13	0	0.05
O	–0.96	–0.1	–0.021	–0.041	–0.37	–0.45	0.057	–0.2

для констант равновесия реакций (I)–(V) (табл. 1) с учетом данных, приведенных в табл. 1 и 2, а также нормировочных соотношений:

$$[Fe] + [Mn] + [Cr] + [Si] + [Al] + [Ti] + [C] + [N] + [O] = 100\%; \quad (2)$$

$$x_{|Al_2O_3|_{тв.р}} + x_{|Cr_2O_3|_{тв.р}} = 1, \quad (3)$$

$$x_{|TiO|_{тв.р}} + x_{|TiC|_{тв.р}} + x_{|TiN|_{тв.р}} = 1, \quad (4)$$

где x_i – мольная доля компонента в твердом растворе, можно для фиксированных значений температуры и давления рассчитать составы сосуществующих фаз. Результаты расчета представлены в виде изотермических изосоставных сечений поверхности растворимости компонентов в жидком металле системы (ПРКМ).

На рис. 1 показаны фазовые равновесия, реализующиеся в металлическом расплаве рассматриваемой системы при 1823 K в зависимости от содержания растворенных титана и азота ([Al] = = 0.01 мас. %, [Cr] = 18 мас. %, [Si] = 0.5 мас. %, [Mn] = 1 мас. %, [C] = 0.08 мас. %).

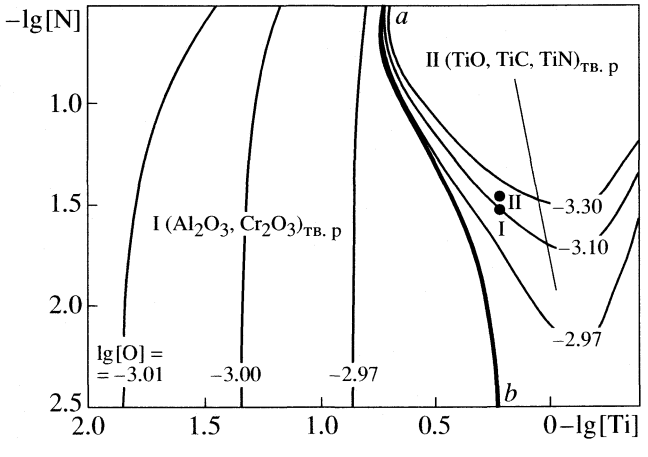


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе Fe – Ti – 0.01% Al – 0.5% Si – 18% Cr – 1% Mn – 0.08% C–N–O при 1823 K.

В области I (рис. 1) заданы составы жидкого металла, находящегося в равновесии с практически чистым корундом (Al_2O_3). В области II – составы жидкого металла, равновесные с твердыми растворами (TiO, TiC, TiN) переменного состава. Линия *ab* соответствует составам жидкого металла, находящегося в равновесии одновременно с двумя твердыми растворами. Тонкими линиями на рис. 1 нанесены изокислородные сечения.

Расчеты показали, что состав оксикарбонитридного раствора существенно зависит от содержания азота в жидком металле. В случае реализации равновесия $Me_ж$–$(Al_2O_3,Cr_2O_3)_{тв.р}$–$(TiO,TiC,TiN)_{тв.р}$ увеличение его концентрации с 0.0032 до 0.3162 мас. % (линия *ab*, рис. 1) приводит к увеличению содержания TiN в твердом растворе с 5.68 до 89.41 мол. %. Содержание TiO при этом падает с 93.93 до 10.53 мол. %. Уменьшается и содержание TiC (с 0.39 до 0.05 мол. %).

Для анализа изменения составов равновесных фаз при охлаждении и кристаллизации расплавов рассматриваемой системы, проведены балансовые расчеты для металла с содержанием титана 0.6 мас. % и отличающегося содержаниями алюминия и азота (мас. %), составы: I – [Al] = 0.01, [N] = 0.03; II – [Al] = 0.01, [N] = 0.035; III – [Al] = 0.05, [N] = 0.03; IV – [Al] = 0.05, [N] = 0.035.

Составы I и II показаны на рис. 1. Видно, что металл, соответствующий этим составам, находится в равновесии с твердым раствором (TiO, TiC, TiN).

При снижении температуры составы равновесных фаз меняются. Для описания процессов перераспределения компонентов системы между металлом и образующимися неметаллическими фазами необходимо провести балансовые расчеты процессов, протекающих при охлаждении и кристаллизации расплава.

При снижении температуры растворимость кислорода, углерода и азота в жидком металле падает, что приводит к образованию неметаллических включений. Распределение элементов при протекании этого процесса можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[Э]^0_ж}{100} m^0_{мет} = \frac{[Э]_ж}{100} m^ж_{мет} + \frac{y_э A_э}{M_{вкл}} m_{вкл}, \quad (5)$$

где $[Э]^0_ж$ и $[Э]_ж$ – содержание элемента в жидком металле до и после охлаждения, мас. %; $m^0_{мет}$ – масса металла до охлаждения, кг.

Варьируя с определенным шагом температуру ($\Delta t = 2°C$), для конкретного состава металла можно рассчитать массу и состав включений, образующихся при охлаждении до температуры ликвидус, а также состав металла перед кристаллизацией.

При проведении расчетов сделаны следующие допущения. Кристаллизация металла протекает порционно. При этом в случае образования определенных (в соответствии с уравнением изотермы реакции) включений распределение компонентов жидкого металла можно описать системой уравнений типа:

$$\frac{[Э]^0_ж}{100} m^0_{мет} = \frac{[Э]_ж}{100} m^ж_{мет} + \frac{[Э]_{тв}}{100} m^{тв}_{мет} + \frac{y_э A_э}{M_{вкл}} m_{вкл}, \quad (6)$$

где $[Э]_{тв}$ – содержание элемента в твердом металле, мас. %; $m^{тв}_{мет}$ – масса затвердевшей порции металла, кг.

Концентрации компонентов в твердом металле определяли с помощью равновесных коэффициентов распределения, рассчитанных из двойных диаграмм состояний Fe–Э как отношение массовой концентрации элемента в твердом металле к аналогичной концентрации в расплаве [9]: $K_{Ti} = 0.5$, $K_{Mn} = 0.74$, $K_{Al} = 0.4$, $K_{Si} = 0.67$, $K_{Cr} = 0.9$, $K_C = 0.2$, $K_N = 0.325$, $K_O = 0.054$.

Изменение температуры ликвидус, вызванное ликвацией элементов, определяли из концентрационной зависимости изотермы ликвидус [9]:

$$T_л = 1812 - 4.8[Mn]_ж - 1.9[Al]_ж - 11.8[Si]_ж - 1.8[Cr]_ж - 72[C]_ж - 75[O]_ж - 13.9[Ti]_ж - 90[N]_ж, \quad (7)$$

где 1812 – температура плавления чистого железа, K; $[Э]_ж$ – концентрация элемента в жидкой части металла, мас. %.

На рис. 2 приведены изменения концентраций титана, углерода и азота в жидкой части металла при охлаждении и кристаллизации расплава состава I в зависимости от температуры (а) и доли твердого металла α (б).

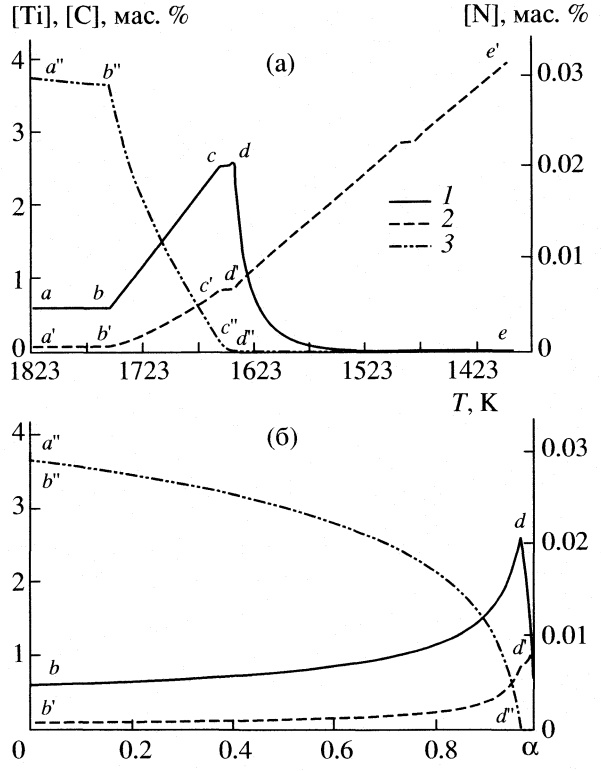


Рис. 2. Изменение концентраций титана, углерода и азота в жидком металле при охлаждении и кристаллизации металла состава I в зависимости от температуры (а) и доли твердой фазы (б): *1* – [Ti], *2* – [C], *3* – [N].

Расчеты показали, что при охлаждении металла данного состава происходит образование оксикарбонитридов титана. Их исходный состав соответствует (в мол. долях): $x_{TiO} = 0.503$, $x_{TiC} = 0.004$, $x_{TiN} = 0.493$. Видно, что доля карбида титана в твердом растворе мала. Поэтому можно считать, что равновесными неметаллическими фазами при охлаждении металла являются оксинитриды титана. В связи с этим при снижении температуры концентрации титана и азота в жидком металле уменьшаются (участки *ab* и *a"b"* соответственно, рис. 2), а концентрация углерода практически не изменяется (участок *a'b'*, рис. 2).

К началу кристаллизации содержание растворенного в жидком металле кислорода, согласно результатам расчета, снижается до нуля и в равновесии с металлом находится практически чистый нитрид титана. Сама кристаллизация металла сопровождается выделением в качестве равновесных неметаллических фаз карбонитридов титана с постоянно увеличивающейся долей карбида. При этом концентрации титана и углерода в жидкой части металла увеличиваются (участки *bd* и *b'd'* соответственно), а концентрация азота падает (участок *b"d"*, рис. 2). В точке *d"* концентрация азота снижается до нуля и при дальнейшем за-

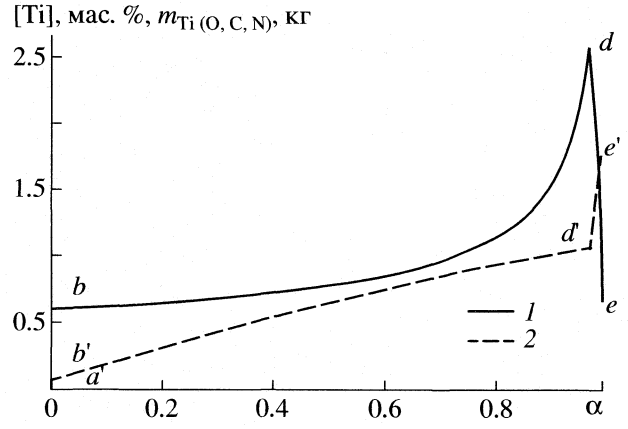


Рис. 3. Изменение концентрации титана в жидком металле и массы включений при охлаждении и кристаллизации металла состава I в зависимости от доли твердой фазы: *1* – [Ti], *2* – $m_{Ti(O,C,N)}$.

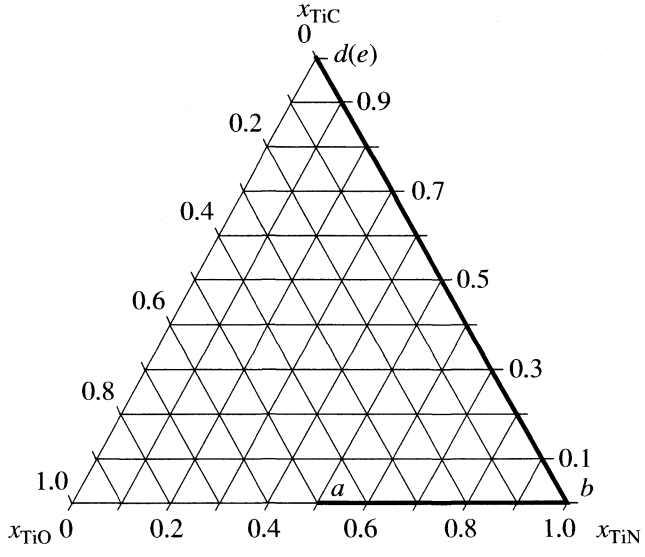


Рис. 4. Изменение состава оксикарбонитридов титана при охлаждении и кристаллизации жидкого металла состава I.

твердевании металла, согласно результатам расчета, происходит выделение чистого карбида титана (участок *de*).

На рис. 3 показано изменение концентрации титана в жидкой части металла и массы включений при охлаждении и кристаллизации расплава состава I. Видно, что масса оксинитридов титана, образующихся в жидком металле при его охлаждении до температуры ликвидус, невелика (участок *a'b'*).

При кристаллизации происходит интенсивное выделение включений карбонитридов титана, в которых доля карбида титана, как было сказано выше, постепенно возрастает (участок *b'd'*). В конце кристаллизации выделятся значительное количество карбидов титана (участок *d'e'*).

На рис. 4 показано изменение состава оксикарбонитридов титана при охлаждении и кристаллизации расплава, соответствующего составу I. Видно, что образующиеся при 1823 K фазы являются оксинитридами титана (участок *ab*). Далее, по мере приближения к температуре ликвидус (точка *b*), содержание TiO во включениях резко снижается до нуля. При кристаллизации металла азот во включениях постепенно замещается углеродом вплоть до чистого карбида титана – участок *bd*(*e*).

Расчеты показали, что увеличение концентрации азота в металле (состав II) приводит к увеличению доли TiN в образующихся при охлаждении металла включениях. Кроме того, при росте содержания азота в жидком металле увеличивается масса образующихся включений как при охлаждении, так и при кристаллизации металла.

Увеличение концентрации алюминия в исходном металле (составы III и IV) приводит к тому, что при охлаждении сначала выделяется в качестве равновесной металлу фазы корунд (с незначительной примесью оксида хрома), что, в свою очередь, приводит к снижению массы образующихся при охлаждении оксинитридов титана.

Таким образом, результаты расчетов показали, что при концентрации [Al] = 0.01 мас. % и [N] = 0.03 мас. % в исходном металле, охлаждение металлического расплава сопровождается выделением оксинитридов титана. Повышение концентрации алюминия до 0.05 мас. % приводит к тому, что при охлаждении металла сначала выделяются включения корунда, а при дальнейшем охлаждении происходит выделение оксикарбонитридов титана. Увеличение содержания азота (до 0.035 мас. %) в исходном металлическом расплаве качественно не меняет тип неметаллических фаз, образующихся при охлаждении металла. Однако повышение концентрации азота в исходном металле (даже при высоком содержании алюминия) приводит к интенсивному образованию оксинитридов титана уже в процессе охлаждения. Кристаллизационные включения, согласно результатам расчета, представляют собой карбонитриды и карбиды титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goksen N., Chipman J.* // J. Metals. 1953. V. 5. № 5. P. 173.
2. *Забейворота Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г.* // Физико-химические исследования металлургических процессов: Тематич. сб. научн. трудов. Вып. 8. Свердловск: УПИ, 1980. С. 74.

3. *Buzek Z.* // Hutnic actuality. 1979. 20. № 1–2. S. 3.

4. Диаграмма температура – свободная энергия образования различных соединений из элементов, растворенных в жидкой стали / Итисэ Э.: ВЦП. № 377765. 12 с. Суиё кайси. 1971. Т. 17. № 5. С. 212.

5. *Эллиотт Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.

6. *Свяжин А.Г., Чурсин Г.М., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 24.

7. *Sigworth G.K., Elliott J.F.* // Metal Science. 1974. V. 8. № 9. P. 31.

8. *Olette M.* // Rapport IRSID RPF 15. 1972. decembre. P. 1921.

9. *Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г., Вильгельм Е.М. и др.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1990. № 6. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2092–2096

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УДК 541.11

ОЦЕНКА АПРИОРНОЙ ПОГРЕШНОСТИ *ab initio*-ВЫЧИСЛЕНИЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НА ПРИМЕРЕ ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ZnO И ZnS

© 2006 г. А. В. Гусаров, В. С. Иориш

Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва
E-mail: a-gusarov@yandex.ru

Для $ZnO(^1\Sigma)$, $ZnO(^3\Pi)$, $ZnO^-(^2\Sigma)$, $ZnO^+(^2\Sigma)$. $ZnS(^1\Sigma)$, $ZnS(^3\Pi)$, $ZnS^-(^2\Sigma)$ и $ZnS^+(^2\Sigma)$ выполнены *ab initio*-вычисления полных энергий методом CCSD(T) с использованием атомных базисов, включающих 80, 84 и 93 атомных функции для O, S и Zn соответственно. Аналогичные вычисления выполнены для атома цинка [$Zn(^1S)$, $Zn(^3P)$, $Zn^+(^2S)$, $Zn^{2+}(^1S)$] и ряда состояний кислорода и серы [$O(^3P)$, $O^-(^2S)$, $O(^1D)$, $O_2(^3\Sigma)$, $O_2^-(^2\Pi)$, $O_2(^1\Delta)$, $S(^3P)$, $S^-(^2S)$, $S(^1D)$, $S_2(^3\Sigma)$, $S_2^-(^2\Pi)$, $S_2(^1\Delta)$]. Рассмотрена предложенная авторами идеология групп сцепления, представляющая собой обработку данных, выполненную в предположении, что погрешности всех 24 результатов подчиняются нормальному закону распределения. В результате данной обработки получены значения $D_e(ZnO) = 1.70 \pm 0.21$ и $D_e(ZnS) = 1.57 \pm \pm 0.25$ эВ (уровень доверия – 95%).

Результаты выполненных нами квантово-механических расчетов энергии диссоциации молекулы ZnO представлены в [1]. В отличие от общепринятой практики таких вычислений, когда значение энергии диссоциации получается путем комбинирования результатов вычислений только трех величин

$$D_e(ZnO) = E_{tot}(Zn) + E_{tot}(O) - E_{tot}(ZnO) \qquad (1)$$

в [1] выполнены вычисления полных энергий не только для основных состояний молекулы и соответствующих атомов, но и для ряда возбужденных состояний. Обычно при проведении квантово-механических вычислений такого рода целью работы является установление неизвестных значений энергий возбуждения. В отличие от этого, в работе [1] целью было не установить эти энергии возбуждения, а наоборот, использовать их (во всех рассмотренных в [1] случаях энергии возбуждения известны из эксперимента с очень высокой точностью) для оценки погрешности полученного значения $D_e(ZnO)$. Всего в [1] таким образом использовано два значения полной энергии для ZnO и по три значения для O и Zn (общее количество выполненных в работе вычислений – 10). Легко видеть, что такой подход приводит к 18 значениям энергии диссоциации молекулы ZnO, которые оказались заключенными примерно в интервале 0.5 эВ. В качестве рекомендации в работе принято значение, базирующееся на комбинации данных по коррелирующим состояниям атомов и молекул. В данной работе предложен некоторый статистический подход, позволяющий учесть все полученные результаты. К опубликованным в [1] 10 значениям добавлены ZnO^+, молекулярный кислород: O_2, $O_2(^1\Delta)$, O_2^-, а также ZnS, $ZnS(^3\Pi)$, ZnS^-, ZnS^+, S, $S(^1D)$, S^-, S_2, $S_2(^1\Delta)$ и S_2^-. Изложенный в данной работе материал базируется таким образом на 24 значениях полной энергии.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ

Работа выполнена с использованием коммерческого программного комплекса GAUSSIAN 98W, Версия A.11 [2]. Вычисления проводили на основе включенного в этот программный комплекс метода связанных кластеров с безитерационным учетом вклада тройных возбуждений, который сокращенно обозначается как CCSD(T). Этот метод в настоящее время считается наиболее точным при вычислении свойств основных и низколежащих возбужденных электронных состояний молекул различной мультиплетности [3]. Для кислорода и серы использованы базисы AUG–CC–PVQZ, имеющиеся в комплексе GAUSSIAN 98W. Эти базисы включает в себя 80 базисных волновых функций (127 примитивных гауссовых функций) для кислорода и 84 базисных функции (187 примитивных гауссовых функций) для серы. Для цинка использовано два базисных набора типа ANO (атомные естественные орбитали: 1) базис, именуемый в данной работе [Roos2] – (21*s* 15*p* 10*d* 6*f*)/[6*s* 5*p* 4*d* 2*f*] и 2) базис [Roos3] – (21*s* 15*p* 10*d* 6*f* 4*g*)/[8*s* 7*p* 5*d* 3*f* 2*g*]. Оба базиса заимствованы нами из [4]. Эти базисы включают в себя 55 функций (711 гауссианов) и 93 функции (1083 гауссиана) соответственно. В близкой по

уровню работе [5] использован тот же базис для кислорода и ANO-базис для цинка, промежуточный между нашими, состава (20*s* 15*p* 9*d* 6*f* 4*g*)/[7*s* 6*p* 4*d* 3*f* 2*g*] (84 функции).

Вычисления проводились до уровня сходимости в энергии в итерационных процедурах, равной 1.0D–07 а.е. (принято в [2] по умолчанию; 1 а.е. = $= e^2/a_0 = 27.2116$ эВ).

ИДЕОЛОГИЯ ГРУПП СЦЕПЛЕНИЯ

Главная задача, которую ставят перед собой авторы данной работы, заключается, как и в [1], в попытке оценить реальную априорную точность выполненного расчета, т.е. ту точность, которую можно приписать расчету без оглядки на его соответствие имеющемуся экспериментальному материалу. Для этого в данной работе разработана идеология групп сцепления, сущность которой рассмотрена ниже на примере вычисления энергии диссоциации молекулы ZnO.

Основным уравнением, по которому в квантово-механических вычислениях получают энергию диссоциации, является уравнение (1).

Обычно в квантово-механических вычислениях все входящие в уравнение значения полных энергий (E_{tot}) вычисляют непосредственно. В отличие от такого подхода, в данной работе применен подход, который мы назвали идеологией групп сцепления. Суть подхода заключается в разработке расчетной схемы, в которой непосредственно вычисляемые величины E_{tot} заменяются на некоторые усредненные величины. Материал для такого усреднения, в свою очередь, получается из комбинации ряда результатов теоретических вычислений с соответствующими высокоточными экспериментальными величинами.

Поясним сущность предлагаемого подхода на примере организации группы сцепления для кислорода. Эта организация осуществляется на основании следующей схемы:

$$1.\ E_{tot}(O) \equiv E_{tot}(O)$$

$$2.\ E_{tot}(O) = E_{tot}(O^*) - T_e(O^*)$$

$$3.\ E_{tot}(O) = E_{tot}(O^-) - EA(O)$$

$$4.\ E_{tot}(O) = [E_{tot}(O_2) + D_e(O_2)]/2$$

$$5.\ E_{tot}(O) = [E_{tot}(O_2^-) + D_e(O_2) - EA(O_2)]/2$$

$$6.\ E_{tot}(O) = [E_{tot}(O_2^*) + D_e(O_2) - T_e(O_2^*)]/2.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлена выполненная по этой схеме организация группы сцепления для атома кислорода в основном электронном состоянии ^3P. В табл. 1 E_{exc} представляет собой обобщенное наименование величины поправки к рассчитанному значению E_{tot} (например, $E_{exc} = [D_e(O_2) - EA(O_2)]/2$). Величина $E_{tot}(M)$ относится к той структуре, которая указана в начале группы сцепления (например, в случае кислорода это – $O(^3P)$). В табл. 1 приведен также соответствующий материал для $S(^3P)$, $Zn(^1S)$ и $ZnO(^1\Sigma)$. Представленные в табл. 1 значения E_{exc} для кислорода и серы взяты из справочника [6], для цинка – из справочника [7]; для молекулы ZnO использованы хорошо согласующиеся результаты работ [8–10], полученные методом спектроскопии фотоэлектронов.

Из табл. 1 видно, что для кислорода и серы имеет место довольно хорошее согласие между различными расчетами. С другой стороны, величины отклонений от средних значений, как правило, заметно превышают величины погрешностей вспомогательных величин (значения в скобках). Это обстоятельство может служить основанием для того, чтобы считать, что приведенные отклонения характеризуют отклонения в исходных расчетных величинах. Это положение служит основанием для дальнейших построений. Для цинка ситуация заметно более сложная. Во-первых, сами отклонения здесь существенно бóльшие, и, во-вторых – в данном случае имеет место четкая корреляция между этими отклонениями и величинами энергий возбуждения. Разумеется, ни о какой статистике говорить в этом случае не приходится. По-видимому, это отражает то обстоятельство, что использованная нами вычислительная процедура (метод + базисы) плохо считает столь большие разности в энергиях.

Мы полагаем, что, поскольку наша работа ориентирована на получение величин энергий диссоциации, не превышающих 3 эВ, будет разумным не использовать эти данные для построения соответствующей группы сцепления, а считать их независимыми. В случае молекулы ZnO аналогичные соображения не позволяют включить в группу сцепления результат вычисления полной энергии для ZnO^+; здесь также существенно отсутствие в литературе надежной величины для *IP*(ZnO). Для молекулы ZnS в литературе нет надежных сведений по энергиям возбужденных уровней, по потенциалу ионизации и по сродству к электрону. На этом основании все рассчитанные для ZnS величины также считаются независимыми.

В табл. 2, 3 приведены данные, необходимые для получения термохимических величин и их погрешностей. В соответствии с изложенным выше исходным значениям полных энергий структур, входящих в группы сцепления, приписаны отклонения, представленные в табл. 1. Для значений энергий структур, не входящих в группы сцепле-

Таблица 1. Организация групп сцепления для M = $O(^3P)$, $S(^3P)$, $Zn(^1S)$ и $ZnO(^1\Sigma)$ (а. е.)

Структура	$-E_{tot}$	E_{exc}	$-E_{tot}(M)$	Δ
$O(^3P)$	74.99527	0.00000(00)	74.99527	–0.00357
$O(^1D)$	74.91510	0.07230(00)	74.98740	0.00430
$O^-(^2S)$	75.04668	–0.05376(23)	74.99291	–0.00121
$0.5O_2(^3\Sigma)$	75.08934	–0.09580(03)	74.99354	–0.00185
$0.5O_2^-(^2\Pi)$	75.09634	–0.10335(15)	74.99299	–0.00129
$0.5O_2(^1\Delta)$	75.06583	–0.07776(03)	74.98807	0.00362
Среднее для M = $O(^3P)$: –74.99170				
$S(^3P)$	397.66798	0.00000(00)	397.66798	–0.00280
$S(^1D)$	397.62006	0.04209(00)	397.66216	0.00302
$S^-(^2S)$	397.74279	–0.07634(03)	397.66645	–0.00127
$0.5S_2(^3\Sigma)$	397.74704	–0.08106(01)	397.66598	–0.00080
$0.5S_2^-(^2\Pi)$	397.77742	–0.11147(60)	397.66595	–0.00077
$0.5S_2(^1\Delta)$	397.73337	–0.07080(12)	397.66256	0.00262
Среднее для M = $S(^3P)$: –397.66518				
$Zn(^1S)$	1778.36814	0.00000(00)	1778.36814	0.01008
$Zn(^3P)$	1778.22705	0.14897(00)	1778.37602	0.00220
$Zn^+(^2S)$	1778.03182	0.34522(00)	1778.37705	0.00117
$Zn^{2+}(^1S)$	1777.38627	1.00540(00)	1778.39167	–0.01345
Принято для M = $Zn(^1S)$: –1778.36814				
$ZnO(^1\Sigma)$	1853.42308	0.00000(00)	1853.42308	–0.00092
$ZnO(^3\Pi)$	1853.41355	0.01139(32)	1853.42494	–0.00278
$ZnO^-(^2\Sigma)$	1853.49516	–0.07671(30)	1853.41845	0.00371
$ZnO^+(^2\Sigma)$	1853.08857	–	1853.08857	(0.0)
Среднее для M = $ZnO(^1\Sigma)$: –1853.42216				

Таблица 2. Статистическая обработка результатов

Структура	$-E_{tot}$
$O(^3P)$	74.99527 (–357)
$O(^1D)$	74.91510 (430)
$O^-(^2S)$	75.04668 (–121)
$0.5O_2(^3\Sigma)$	75.08934 (–185)
$0.5O_2^-(^2\Pi)$	75.09634 (–129)
$0.5O_2(^1\Delta)$	75.06583 (362)
$S(^3P)$	397.66798 (–280)
$S(^1D)$	397.62006 (302)
$S^-(^2S)$	397.74279 (–127)
$0.5S_2(^3\Sigma)$	397.74704 (–080)
$0.5S_2^-(^2\Pi)$	397.77742 (–077)
$0.5S_2(^1\Delta)$	397.73337 (262)
$ZnO(^1\Sigma)$	1853.42308 (–092)
$ZnO(^3\Pi)$	1853.41355 (–278)
$ZnO^-(^2\Sigma)$	1853.49516 (371)

Примечание. В круглых скобках приведены отклонения, в квадратных – погрешности (см. текст). Величины E_{tot} (среднее) = –74.99170 [257] – для $O(^3P)$, –397.66518 [257] – для $S(^3P)$, –1853.4221 [364] – для $ZnO(^1\Sigma)$.

Таблица 3. Статистическая обработка результатов для структур, не входящих в группы сцепления

Структура	$-E_{tot}$	$-E_{tot}$ (среднее)
$Zn(^1S)$	1778.36814 (000)	1778.36814 [630]
$Zn(^3P)$	1778.22705 (000)	1778.22705 [630]
$Zn^+(^2S)$	1778.03182 (000)	1778.03182 [630]
$Zn^{2+}(^1S)$	1777.38627 (000)	1777.38627 [630]
$ZnO^+(^2\Sigma)$	1853.08857 (000)	1853.08857 [630]
$ZnS(^1\Sigma)$	2176.09095 (000)	2176.09095 [630]
$ZnS(^3\Pi)$	2176.07634 (000)	2176.07634 [630]
$ZnS^-(^2\Sigma)$	2176.17452 (000)	2176.17452 [630]
$ZnS^+(^2\Sigma)$	2175.77463 (000)	2175.77463 [630]

Примечание. Обозначения см. табл. 2. Для данных табл. 2 и 3 величина $\Sigma(\Delta^2) = 1.00 \times 10^{-4}$.

Таблица 4. Сводка полученных нами (I) и приведенных в литературе (II) термохимических величин (эВ)

Величина	I	II	Источник	Величина*	I
D_e(ZnO)	1.70 ± 0.21	1.66 ± 0.04 ⟶ 1.9 1.68 ⟶ 1.78 ≤1.95	[11], см. текст [5], см. текст [12]	D_e(ZnS)	1.57 ± 0.25
IP(ZnO)	9.08 ± 0.20	(9.33)	[11], см. текст	T_e(ZnS, ^{3}P)	0.40 ± 0.24
T_e(Zn, ^3P)	3.84 ± 0.24	4.053		EA(ZnS)	–2.27 ± 0.24
IP(Zn)	9.15 ± 0.24	9.394	[7]	IP(ZnS)	10.88 ± 0.24
2^{nd}*IP*(Zn)	17.57 ± 0.24	17.964	[7]		

* Надежные данные в литературе отсутствуют.

ния, величинам отклонений не могут быть приписаны значения, отличные от нуля, что и сделано. Математический смысл приводимых отклонений может быть сформулирован так, как это описано ниже. Цель процедуры заключается в том, чтобы из 24 исходных "независимых" величин извлечь 12 величин для дальнейшего использования, т.е. получить 12-компонентный вектор. Обсуждаемые отклонения и есть отклонения от компонентов этого вектора. Принимая, в соответствии с общепринятой практикой, нормальный характер распределения этих отклонений, получаем сумму квадратов этих отклонений, на основании которой и осуществлена выполненная ниже обработка:

1. $\Sigma(\Delta^2) = 1.00E{-}04$.

2. Число степеней свободы системы = 24 – 12 = = 17 – 5 = 12.

3. Среднеквадратическое отклонение единичного расчета = 0.29×10^{-2}.

4. Коэффициент Стьюдента (0.95, 12) = 2.2.

5. Погрешность единичного расчета (0.95) = = 0.63×10^{-2} (для ZnO^+ и всех состояний Zn и ZnS).

6. Погрешность расчета среднего арифметического (0.95) = 0.26×10^{-2} (для O(^3P) и S(^3P)).

7. Погрешность расчета среднего арифметического (0.95) = 0.36×10^{-2} (для ZnO($^1\Sigma$)).

Полученные в данной работе термохимические величины совместно с некоторыми литературными данными представлены в табл. 4. Приведенное значение D_e(ZnO) = 1.66 эВ получено в [11] по порогу энергии процесса

$$Zn^+ + NO_2 = ZnO + NO^+.$$

Легко показать, что это значение является нижним пределом. Действительно, молекула ZnO кроме основного состояния $^1\Sigma$ имеет также низколежащие возбужденные состояния ($^3\Pi$, $^1\Pi$ и $^3\Sigma$ [5, 8–10]), не учтенные в [11] при обработке экспериментальной кривой зависимости сечения от энергии. Поскольку до деконволюции кривая имеет заметный энергетический "хвост" (~1 эВ), тонкие эффекты порядка нескольких десятых эВ в ней "тонут", и полученная в результате такой деконволюции "истинная" кривая будет иметь в качестве порога не величину, соответствующую образованию ZnO в состоянии $^1\Sigma$, а несколько бóльшую.

Разумно предположить, что в условиях эксперимента [11], не выявившего раздельной регистрации состояний $^1\Sigma$ и $^3\Pi$, регистрируемый порог не будет соответствовать $^1\Sigma$-состоянию, а будет промежуточным между двумя этими состояниями. Большой статистический вес $^3\Pi$-состояния позволяет предположить, что из данных [11] следует заключить, что энергия диссоциации молекулы ZnO должна быть вблизи 1.9 эВ, что и отражено в табл. 4. Полученное в [7] значение 1.68 эВ, по мнению авторов работы, также может быть занижено примерно на 0.1 эВ, что также отражено в табл. 4. В [12] молекула ZnO не зарегистрирована. Приводимая в [11] величина *IP*(ZnO) не является независимой от величины D_e. Для различных атомных состояний цинка, как и ожидалось (см. анализ соответствующей группы сцепления), наши вычисления приводят к заметным отличиям от эксперимента. Для всех сульфидов цинка сравнение с экспериментов не может быть осуществлено из-за отсутствия в литературе надежных величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гусаров А.В., Иориш В.С.* // Науч. тр. Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН. Вып. 6. / Под ред. В.Е. Фортова и А.П. Лихачева. М.: ОИВТ РАН, 2004. С. 51.

2. *Frisch M.J., Trucks G.W. et al.* Gaussian 98, Version A.11; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.

3. *Feller D., Peterson K.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 17. P. 8384.

4. *Pou-Amerigo R., Merchan M., Nebot-Gil I., Widmark P.O., Roos B.* // Theor. Chim. Acta. 1995. V. 92. P. 149. (http: // www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html).

5. *Bauschlicher C.W., Partridge H.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 19. P. 8430.

6. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1984.

7. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.

8. *Fancher C.A., de Clercq H.L., Thomas O.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1998.V. 109. № 19. P. 8426.

9. *Moravec V.D., Klopcic S.A., Chatterjee B., Jarrold C.C.* // Chem. Phys. Let. 2001. V. 341. P. 314.

10. *Kim J.H., Li X., Wang L.-S., de Clercq H.L. et al.* // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. № 23. P. 5709.

11. *Clemmer D.E, Dalleska N.F., Armentrout P.B.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 10. P. 7263.

12. *Gusarov A.V, Makarov A.V., Bagaratyan N.V.* // Proc. 10 International IUPAC Conference: "High Temperature Materials Chemistry", Juelich. Germany. April. 10–14. 2000. Part II. P. 423.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2097–2102

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УДК: 536.71

ПРИБЛИЖЕННЫЕ И ВЫСОКОТОЧНЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НОРМАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2006 г. А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики, Новосибирск
E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

Приведены результаты исследований авторов по получению приближенных и высокоточных уравнений состояния (УС) однокомпонентных веществ. Установлена предпочтительная форма УС. Получены двух- и трехпараметрические УС, описывающие опытные данные существенно лучше других известных малопараметрических УС. Предложен ступенчатый сферически симметричный потенциал взаимодействия, правильно отображающий поведение реального потенциала. Получены уравнения для второго вириального коэффициента, описывающие ВВК полярных и неполярных веществ во всем изученном температурном интервале. Получены высокоточные УС реального газа, описывающие термические и калорические свойства "нормальных" полярных и неполярных флюидов (регулярная часть) при плотностях до $1.5\rho_c$ в пределах погрешностей опытных (табличных) данных.

В литературе имеются сотни уравнений состояния жидкостей и газов, характеризующие термические, калорические и иные свойства однокомпонентного вещества (см., например, [1]).

Для описания термодинамических свойств флюидов часто используют уравнения состояния в вириальной форме. Вириальные коэффициенты в принципе могут быть вычислены методами статистической физики, если известны потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Однако, поскольку реальные потенциалы взаимодействия неизвестны (не говоря уже о математических трудностях, которые возникают при реализации этого подхода), вряд ли можно надеяться на получение точного уравнения состояния с разумным числом вириальных коэффициентов.

Использование чисто эмпирических подходов для получения точных малопараметрических уравнений состояния без привлечения физических и теоретических соображений также имеет ограниченные возможности ввиду большой сложности описываемой термодинамической поверхности.

Мы считаем, что более предпочтительным является подход, в котором функциональный вид (форма, структура) уравнения состояния могут быть получены из физических и теоретических соображений, а конкретный вид аналитических выражений и численные значения входящих в эти уравнения параметров могут быть установлены с привлечением опытных данных.

В настоящей работе дается краткий обзор исследований авторов по получению приближенных и высокоточных уравнений состояния жидкости и газа.

Предпочтительная форма уравнения состояния. Приближенные малопараметрические УС повышенной точности

В нашей работе [2] показано, что уравнение для фактора сжимаемости Z должно содержать в качестве одного из слагаемых функцию одной переменной, а именно функцию объема (или плотности):

$$Z = \int \frac{V}{RT^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dT + \psi(V) = \varphi(T, V) + \psi(V). \quad (1)$$

Такая структура фактора сжимаемости является следствием известных строгих дифференциальных уравнений термодинамики. Очевидно, что при $V \longrightarrow \infty$ (состояние идеального газа) $\varphi(T, V) = 0$, а $\psi(V) = 1$.

В [2] в качестве исходного для анализа мы воспользовались наиболее известным уравнением, удовлетворяющем условию (1), каковым является уравнение Ван-дер-Ваальса. Это уравнение может быть представлено в виде:

$$PV/RT + a/VRT = \psi(V), \quad (2)$$

где, согласно Ван-дер-Ваальсу, $\psi(V) = V/(V - b) = 1 + b/(V - b)$. Из (2) непосредственно следует, что функция плотности $\psi(V)$ представляет собой высокотемпературную асимптотику фактора сжимаемости Z, поскольку слагаемое a/VRT в (2) стремится к нулю при $T \longrightarrow \infty$. Можно полагать, что в общем случае $\psi(V)$, оставаясь функцией только одной переменной, в уравнении (2) не обязательно должна быть равна $\psi_{vW}(V) = V/(V - b)$, как это следует из УС Ван-дер-Ваальса.

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов по уравнению (2) при "опти-

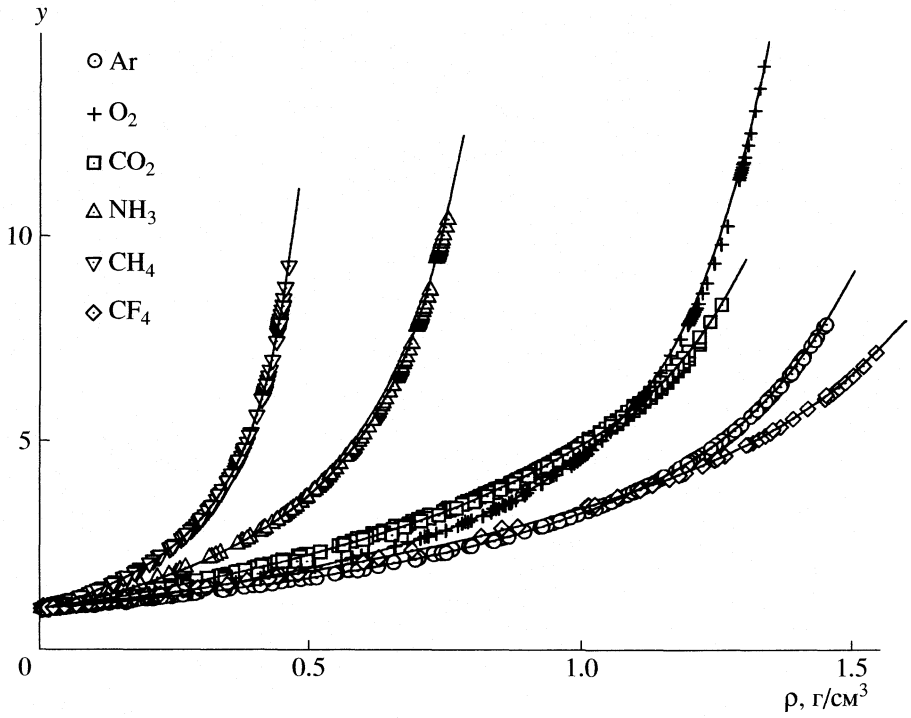


Рис. 1. Зависимости функции $y = Z + a/VRT$ от плотности ρ. Точки – табличные данные, сплошные линии – аппроксимация полиномом $1 + \sum_{i=0}^{n} c_i \rho^{2i+1}$.

мальных" значениях коэффициента a для аргона, кислорода, метана, аммиака, диоксида углерода и тетрафторметана. При расчетах использовалась соответствующая справочная литература Издательства "Стандарты", Москва. Из рис. 1 видно, что можно подобрать такое значение константы a, при котором в пределах некоторого разброса данных функцию $y = Z + a/VRT$ в первом приближении можно считать однозначной функцией плотности $y = f(\rho)$.

В работах [2–7] проанализированы уравнения состояния вида (2) при различных интерполяционных уравнениях для функции плотности $\psi(V)$. Оптимальное описание термических данных большого числа нормальных веществ получено при $\psi(V) = A[\exp(\alpha/(V-b)) - 1]$, где A, α и b – эмпирические константы. Как показали расчеты, $\alpha \ll 1$ и тогда $\psi(V) = 1 + c/(V-b)$.

Таким образом, если следовать Ван-дер-Ваальсу, результат, приведенный на рис. 1, может быть записан в виде

$$Z = 1 + \frac{c}{V-b} - \frac{a}{VRT}, \quad P = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{c}{V-b}\right) - \frac{a}{V^2}. \quad (3)$$

Как показали расчеты, уравнения (3) описывают экспериментальные (табличные) данные существенно лучше, чем все наиболее известные двух-, трех- и четырехпараметрические уравнения состояния [7].

На рис. 2 в качестве примера приведено сопоставление с табличными данными результатов расчета давления по уравнению (3) для аргона. Согласие расчетных значений давления с табличными данными можно считать вполне удовлетворительным (за исключением околокритической области).

Очевидно, что структура термического уравнения состояния (1), следующая из строгих термодинамических соотношений, справедлива для всех индивидуальных веществ. В то же время использование выражения (3) для фактора сжимаемости, в котором одно из слагаемых a/VRT такое же, как и в УС Ван-дер-Ваальса, накладывает ограничения на применимость предложенного УС (3) к веществам различной природы. Можно полагать, что УС (3) будет справедливым для простых и "нормальных" (по терминологии Л.П. Филиппова) веществ и окажется непригодным для веществ с "аномальным" поведением, таких, как вода, металлы, сера.

Комбинированный сферически симметричный потенциал взаимодействия и второй вириальный коэффициент

В литературе имеется множество работ, посвященных вычислению свойств вещества с помощью модельных потенциалов. Наиболее про-

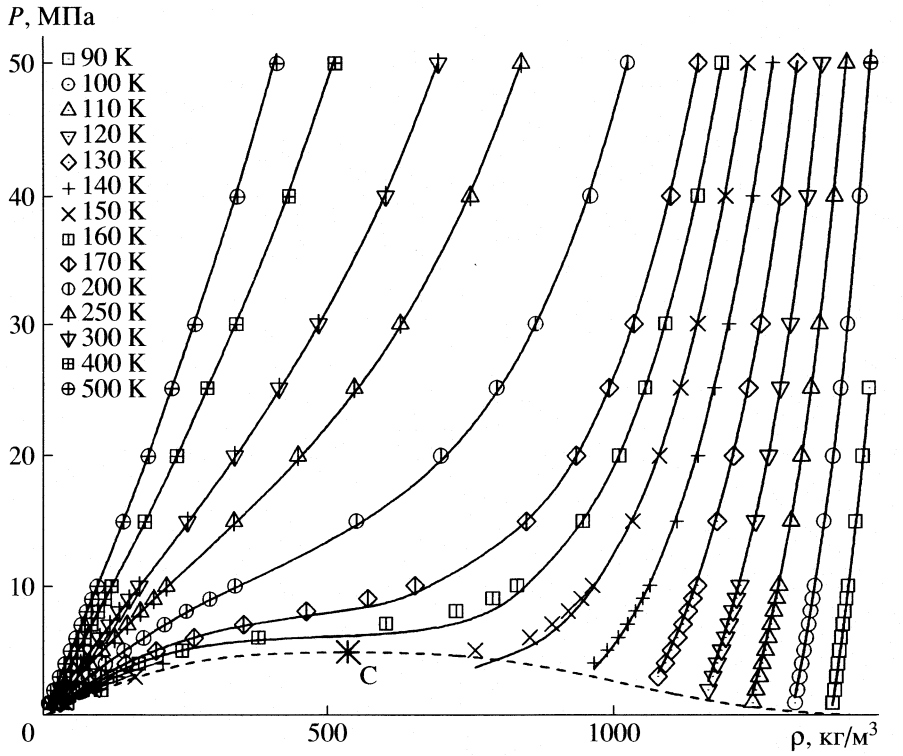


Рис. 2. Зависимости давления от плотности и температуры для аргона. Точки – табличные данные. Сплошные линии – расчет по (3). Штриховая кривая – линия насыщения жидкость–пар; С – критическая точка.

сто потенциал взаимодействия $U(r)$ связан со вторым вириальным коэффициентом $B(T)$:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr, \qquad (4)$$

где N – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, r – расстояние между молекулами.

Ни один из существующих модельных сферических потенциалов, таких, как, например, потенциал Леннард-Джонса, потенциал твердых сфер, потенциал прямоугольной ямы, потенциал Кихары и другие, не дают возможности получить уравнение для второго вириального коэффициента, справедливое во всем изученном интервале температур. Можно, однако, надеяться, что существует такая комбинация простых сферически симметричных потенциалов взаимодействия, правильно отображающая физическую сущность реального межчастичного потенциала, которая дает возможность получить вполне удовлетворительное описание термодинамических свойств газов, и, возможно, жидкостей.

В [8] предложен сферически симметричный комбинированный потенциал межчастичного взаимодействия, который имеет вид:

$$U(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{если } 0 < r < \sigma_0; \\ \beta, & \text{если } \sigma_0 < r < \sigma; \\ -\varepsilon, & \text{если } \sigma < r < d; \\ -\dfrac{c}{r^6} = -\gamma\left(\dfrac{d}{r}\right)^6, & \text{если } d < r. \end{cases} \qquad (5)$$

Как видно из (5), этот потенциал представляет собой суперпозицию потенциала твердых сфер, потенциального барьера высотой β и шириной $(\sigma - \sigma_0)$, потенциальной ямы глубиной $(-\varepsilon)$ и шириной $(d - \sigma)$ и потенциала дисперсионных сил Лондона, при $r > d$ пропорционального r^{-6}:

Произведя вычисления и учитывая, что при $r > d$ величина $\dfrac{c}{kTr^6} < 1$, получим:

$$B(T) = b - c_2(e^{-\beta/kT} - 1) - c_1(e^{\varepsilon/kT} - 1) - \frac{A}{T}. \qquad (6)$$

Учитывая, что при температуре Бойля (T_B) второй вириальный коэффициент равен нулю, будем иметь:

$$B(T) = \frac{T_B}{T}[c_2(e^{-\beta/kT_B} - 1) + c_1(e^{\varepsilon/kT_B} - 1) - b] - [c_2(e^{-\beta/kT} - 1) + c_1(e^{\varepsilon/kT} - 1) - b]. \qquad (7)$$

Входящие в (6), (7) коэффициенты c_1, c_2 и b выражаются через параметры потенциала (5) [8].

Расчеты показали, что для многих веществ, таких как инертные газы, диоксид углерода, метан и др. рассчитанные по второму вириальному коэффициенту значения параметра ε/k (глубина потенциальной ямы) в (6), (7) оказались очень близкими к критической температуре (T_c), т.е. можно принять, что глубина потенциальной ямы $\varepsilon = kT_c$.

Как показали наши расчеты [8, 9], уравнения (6), (7) описывают экспериментальные данные по второму вириальному коэффициенту He, Ar, Kr, Xe, CO_2, CH_4, C_2H_4 и ряда других веществ во всем изученном температурном интервале в пределах погрешности эксперимента.

Предложенный нами вид потенциала взаимодействия (5) является, конечно, очень грубым приближением. Однако, по-видимому, этот потенциал хорошо отображает физическую картину явления. Об этом свидетельствует и тот факт, что уравнения (6), (7) с коэффициентами, полученными из термических данных, позволяют с помощью дифференциальных уравнений термодинамики с высокой точностью рассчитать теплоемкость разреженного неидеального газа [10], что свидетельствует о высоком качестве этих уравнений.

Высокоточное уравнение состояния реальных газов. Расчет калорических свойств газов по термическим данным

Потенциал (5) можно представить как сумму более простых, "элементарных" потенциалов:

$$U(r) = U_1(r) + U_2(r) + U_3(r) + U_4(r), \qquad (8)$$

т.е., каждому "элементарному" потенциалу можно поставить в соответствие $B(T)$. Тогда, как следует из (4) и (6), в области малых плотностей ($\rho \longrightarrow 0$) фактор сжимаемости Z_B, вычисленный с помощью (4), (5), можно записать в виде:

$$Z_B = 1 + B(T)\rho = 1 + \sum_{i=1}^{4} B_i(T)\rho = 1 + \sum_{i=1}^{4} [Z_i(U_i) - 1]. \qquad (9)$$

Аналогично (9), в достаточно широком интервале плотностей фактор сжимаемости реального газа можно записать в виде:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^{4} [Z_i(U_i) - 1] + \Delta Z(U). \qquad (10)$$

Слагаемое $\Delta Z(U)$ может появиться в уравнении состояния (10) в результате нахождения статистического интеграла, в котором при вычислении неприводимых интегралов высших порядков (выше второго) [1] и последующих вычислениях вириальных коэффициентов могут возникнуть "перекрестные члены" от потенциалов взаимодействия $U_i(r)$ по (5).

При вычислении фактора сжимаемости по (10) можно каждому $Z_i(U_i)$ поставить в соответствие некоторую условную термодинамическую подсистему (УТП). Поведение каждой УТП при вычислении фактора сжимаемости флюида, как видно из (10), может быть проанализировано независимым образом. Для получения фактора сжимаемости в достаточно широком интервале плотностей мы воспользовались идеей Я.З. Казавчинского с соавторами [11] о возможности представления фактора сжимаемости в "элементарных" функциях. Согласно [11], фактор сжимаемости может быть представлен в виде суммы, каждое слагаемое которой является произведением функции температуры на функцию плотности. Причем в качестве температурных функций могут быть выбраны вириальные коэффициенты.

Произведя необходимые вычисления и полагая вначале, что $\Delta Z = 0$, получим [12]:

$$Z = 1 + f(\rho) - a_1(e^{-\beta/kT} - 1)\rho - a_2(e^{-\beta/kT} - 1)^2\rho^2 - a_3(e^{\varepsilon/kT} - 1)\rho\varphi(\rho) - \frac{a_4}{T}\rho + \frac{a_5}{T}\rho\psi(\rho). \qquad (11)$$

Детальный анализ уравнения состояния (11) по опытным P–V–T-данным широкого круга веществ (при расчетах использованы данные из серии монографий по термодинамическим свойствам веществ, выпущенных издательством Стандартов, Москва) позволил установить следующее:

в уравнении (11) в температурно-зависимых членах оптимальное описание опытных данных достигается при

$$\beta = \varepsilon, \text{ и } \beta/k = \varepsilon/k = T_c; \qquad (12)$$

функция $f(\rho)$ имеет вид:

$$f(\rho) = a^6\rho e^{\gamma\rho}; \qquad (13)$$

установлено, что функции $\varphi(\rho)$ и $\psi(\rho)$ равны друг другу $\varphi(\rho) = \psi(\rho)$. После приведения к безразмерному виду функция $\varphi(\rho)$ может быть представлена как функция приведенной плотности $\omega = \rho/\rho_c$ и фактора сжимаемости в критической точке $Z_c = \mu P_c/RT_c\rho_c$ (P_c, T_c, $\rho_c = 1/V_c$ – параметры вещества в критической точке) и имеет один подгоночный параметр c_0:

$$\varphi(\omega) = 1 - 2\omega + 3\left(\frac{1}{2} - Z_c\right)\omega^2 + 4\left(Z_c - \frac{1}{6} - Z_c^2\right)\omega^3 + c_0\omega^5. \qquad (14)$$

Тогда, учитывая все вышеприведенные факты, уравнение состояния (11) можно записать в приведенных переменных $\omega = \rho/\rho_c$ и $\tau = T/T_c$ в виде:

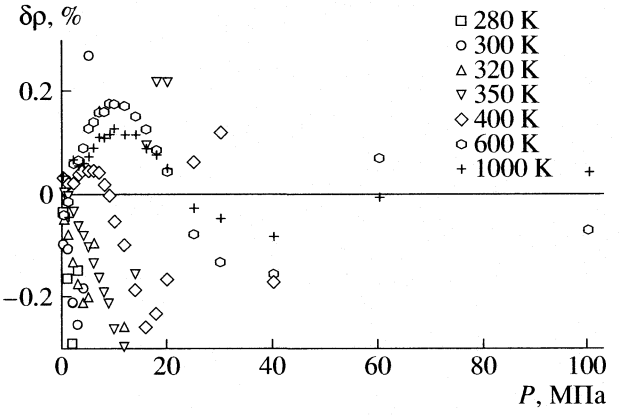


Рис. 3. Отклонения рассчитанных по (15) значений плотности диоксида углерода от табличных данных при различных давлениях и температурах.

$$Z(\omega,\tau) = 1 - c_1\left(e^{\frac{1}{\tau}} - 1\right)\omega - c_2\left(e^{\frac{1}{\tau}} - 1\right)^2\omega^2 - \\ - c_3\left(e^{\frac{1}{\tau}} - 1\right)\omega\varphi(\omega) - \frac{c_4}{\tau}\omega + \frac{c_5}{\tau}\omega\varphi(\omega) + c_6\omega e^{c_7\omega}, \quad (15)$$

где $\varphi(\omega)$ определенно по (14).

Детальный анализ уравнения (15) показал [12], что это уравнение описывает термические свойства широкого круга "нормальных" веществ, таких как аргон, азот, кислород, диоксид углерода, тетрафторметан и ряда других, в диапазоне плотностей $\rho = 0\ldots1.5\rho_c$ ($\omega = 0\ldots1.5$) и температур 500–1000 K в пределах погрешности опытных (справочных) данных, за исключением критической области. Уравнение (15) так же как и известное уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина (БВР), насчитывает восемь подгоночных параметров. Как показали расчеты [12], уравнение (15) описывает опытные (табличные) данные широкого круга веществ существенно лучше, чем уравнение БВР. На рис. 3 в качестве примера приведено сопоставление табличных и расчетных данных для плотности диоксида углерода.

С помощью известных уравнений термодинамики из термического уравнения состояния можно получить уравнения для описания калорических свойств веществ, если известны свойства в идеально-газовом состоянии. Как показывают расчеты [12], значения энтальпии и энтропии согласуются с табличными данными в пределах указанных в справочной литературе погрешностей (рис. 4, 5). Подчеркнем, что при расчете энтальпии и энтропии не использовалось никаких данных по калорическим свойствам плотного газа.

Для описания термодинамических характеристик веществ, обладающих значительным дипольным моментом, таких как вода и аммиак, межмолекулярный потенциал взаимодействия (5) должен быть дополнен соответствующими членами, в частности, потенциалом Кеезома $U_k = -\alpha/kTr^6$. Учет $U_k(r)$ в выражении для потенциала (5) приведет к появлению в уравнении для ВВК члена, пропорционального T^{-2} [10]:

$$B(T) = \left(\frac{T_в}{T}\right)^2[c_2(e^{-\beta/kT_в} - 1) + c_1(e^{\varepsilon/kT_в} - 1) - b] - \\ - [c_2(e^{-\beta/kT} - 1) + c_1(e^{\varepsilon/kT} - 1) - b]. \quad (16)$$

Это уравнение описывает ВВК полярных веществ, в частности воды, в пределах погрешности таблич-

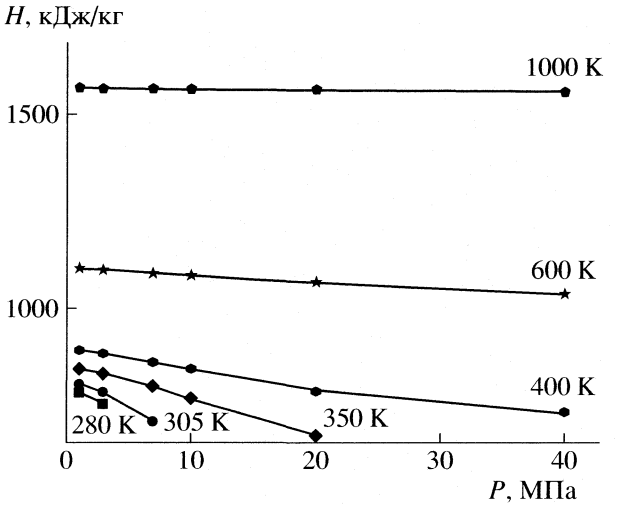


Рис. 4. Сравнение рассчитанных значений энтальпии диоксида углерода с табличными данными при различных давлениях и температурах. Точки – табличные данные, линии – рассчитанные величины.

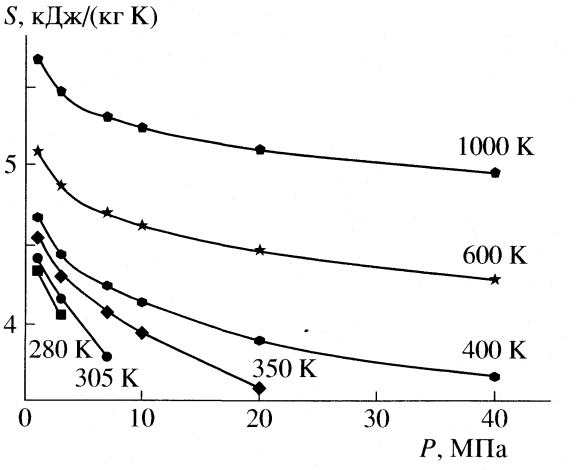


Рис. 5. Сравнение рассчитанных значений энтропии диоксида углерода с табличными данными при различных давлениях и температурах. Точки – табличные данные, линии – рассчитанные величины.

ных данных. При необходимости могут быть учтены и другие составляющие взаимодействия между молекулами (диполь-квадрупольные, квадруполь-квадрупольные и др.). Отметим, что их учет в (5) на больших расстояниях, когда эти силы малы, не представляет каких-либо сложностей.

Аналогично тому, как это было проделано выше для веществ с неполярными молекулами, можно получить уравнение состояния флюида для полярных веществ. Уравнение фактора сжимаемости в этом случае будет иметь вид:

$$Z(\omega,\tau) = 1 - c_1(e^{-1/\tau} - 1)\omega - c_2(e^{-1/\tau} - 1)^2\omega^2 - \\ - c_3(e^{1/\tau} - 1)\omega\varphi(\omega) - \frac{c_4}{\tau^2}\omega + \frac{c_5}{\tau^2}\omega\varphi(\omega) + c_6\omega e^{c_7\omega}. \quad (17)$$

Так же, как и в предыдущем случае, функция $\varphi(\omega)$ определена по (14). Это уравнение описывает термические свойства полярных веществ, таких как вода и аммиак, в пределах погрешности табличных данных при плотностях до $1.5\rho_c$, температурах до 1000 K и давлениях до 1000 бар. Рассчитанные из уравнения (17) с помощью дифференциальных уравнений термодинамики калорические свойства (энтальпия, энтропия) полярных веществ, таких как вода и аммиак, согласуются с табличными данными пределах экспериментальных погрешностей.

Отметим в заключение, что, по нашему мнению, изложенные выше подходы имеет значительный потенциал для дальнейшего развития, который, возможно, позволит существенно расширить описываемую область параметров состояния однокомпонентного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirchfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: John Wiley&Sons, 1954. 930 p.
2. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Докл. АН. 2001. Т. 376. № 5. С. 624.
3. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* // Rus. J. Eng. Thermophys. 2000. V. 10. № 3. P. 227.
4. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2135.
5. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Теплофизика и аэромеханика. 2002. Т. 9. № 1. С. 121.
6. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* // Rus. J. Eng. Thermophys. 2002. V. 11. № 2. P. 209.
7. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // ТВТ. 2003. Т. 41. № 3. С. 373.
8. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* // Russ. J. Eng. Thermophys. 2000. V. 10. № 1. P. 65.
9. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* // High Temperature and High Pressure. 1999. V. 31. P. 253.
10. *Abdulagatov A.I., Kaplun A.B. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. № 12. P. 2049.
11. *Вассерман А.А., Казавчинский Я.З., Рабинович В.А.* Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М.: Наука, 1966. 375 с.
12. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Докл. АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 48.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2103–2108

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

УДК 541.124

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ МАРСЕЛЕНА–ДЕ-ДОНДЕ В КИНЕТИКЕ ОДНО- И ДВУХСТАДИЙНЫХ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. В. Г. Поваров*, О. Б. Соколова, И. Л. Карпова***

**Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет*
E-mail: povarovvg@rambler.ru
***Санкт-Петербургский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена*

Предложен подход к единому описанию кинетики обратимых химических реакций по обе стороны состояния равновесия. В основу описания положен принцип динамического равновесия, уравнение изотермы–изобары для химической реакции и объемные плотности термодинамических активностей реагентов (с нормировкой на состояние чистого компонента). Полученные соотношения применены к описанию собственных и литературных данных по кинетике кислотно-катализируемых реакций переэтерификации бутилацетата метанолом при 298 K и этерификации этиленгликоля уксусной кислотой при 313 K. Показано, что наблюдаемая константа скорости может быть представлена в виде суммы парциальных вкладов, описывающих кинетику процесса в случае подавляющего избытка какого-либо из реагентов.

Проблема теоретического описания кинетики обратимых химических реакций в неидеальных растворах изучается уже около 100 лет [1]. Традиционный подход, основанный на законе действующих масс (ЗДМ), учитывает влияние свойств раствора через константы равновесия реакций образования реакционно-способных форм реагентов [2]. В большинстве случаев это позволяет достаточно точно описать экспериментальные данные для отдельно взятой кинетической кривой.

К сожалению, хорошее описание кинетических кривых по отдельности не означает удовлетворительного описания кинетики в целом. В частности, при движении вдоль реакционной линии через точку равновесия наблюдается скачкообразное изменение констант скорости, что противоречит принципу динамического равновесия. Еще бóльшие вариации констант наблюдаются при переходе с одной реакционной линии на другую [3]. Естественно, что предсказательная сила таких моделей невелика. В 1920–30 гг. Т. Де-Донде, продолжая работы Р. Марселена, предложил заменить концентрации реагентов в ЗДМ их термодинамическими активностями или фугитивностями и, таким образом, расширить область применения ЗДМ на неидеальные системы [4, 5]. Это логичное, с точки зрения термодинамики, предложение не нашло серьезного применения в практике кинетических исследований, но положило начало длительной дискуссии о роли термодинамических активностей в химической кинетике и вообще о связи термодинамики и кинетики.

Рассмотрим проблему на примере обратимой бимолекулярной реакции вида: A + B = C + D. Согласно Де-Донде, для скорости (V) процесса можно записать выражение:

$$V = V^+ - V^- = k^+ a_A a_B - k^- a_C a_D. \qquad (1)$$

Здесь k^+ и k^- – константы скорости прямой и обратной стадии, a_i –термодинамическая активность компонента i. Данное уравнение согласуется с условием термодинамического равновесия, если принять, что в равновесии выполняется соотношение:

$$k^+/k^- = \exp[(\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - \mu_C^\circ - \mu_D^\circ)/RT] = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp(A^\circ/RT) = K^r. \qquad (2)$$

Здесь μ_i° – стандартное значение химического потенциала компонента i, $-\Delta G^\circ = A^\circ$ – стандартное химическое сродство процесса, K^r – термодинамическая константа равновесия, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Нетрудно видеть, что вычисление констант скорости по Де-Донде требует предварительного знания коэффициентов активности компонентов вдоль реакционной линии и численного дифференцирования экспериментальной кинетической кривой. Трудоемкость данной процедуры очевидна и может быть компенсирована только одним: возможностью расчета скорости процесса в любой точке составов по нескольким (в идеале по одной) экспериментальным кинетическим кривым. Этого-то сделать и не удалось. Проблема, таким образом, состоит в том, что учет обязательного требования совместимости термодинамического и кинетического описаний не привел к улучшению кинетического описания. Позднее, по мере развития

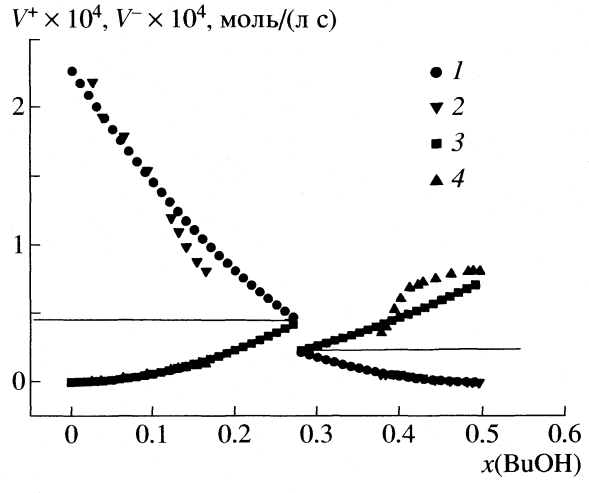


Рис. 1. Зависимости V^+ (*1*, *2*) и V^- (*3*, *4*) от мольной доли бутанола в реакции переэтерификации при 298 K; *1*, *3* – описание по закону действующих масс для обратимой реакции второго порядка, *2*, *4* – расчет по уравнениям (3) и (5).

термодинамики неравновесных процессов, стало ясно, что уравнение (1) не является единственным, совместимым с термодинамикой. В 1953 г. Ван-Риссельберг сформулировал более общее ограничение, налагаемое термодинамикой на скорости прямой и обратной стадий обратимого химического процесса [6]. Оно имеет вид:

$$-\Delta G = A = RT\ln(V^+/V^-). \qquad (3)$$

Здесь ΔG и A уже не стандартные, а текущие (действующие в данный момент) величины изменения энергии Гиббса и химического сродства. Нетрудно убедиться, что уравнение (3) согласуется с уравнением (1) при условии (2), но во-первых, оно не требует (и не предполагает) постоянства величин k^+ и k^- по отдельности, а, во-вторых, позволяет вместо активностей в (1) подставлять любые их произведения (или частные) на величины, которые при вычислении отношения V^+/V^- взаимно сокращаются. Для реакций рассматриваемого вида разумно ввести объемные плотности термодинамических активностей: $[a_i] = a_i/U$, где U – молярный объем реакционной смеси [3]. Тогда уравнение (1) примет вид:

$$V = V^+ - V^- = k^+ a_A/Ua_B/U - k^- a_C/Ua_D/U = \\ = k^+[a_A][a_B] - k^-[a_C][a_D]. \qquad (4)$$

Важнейшим преимуществом объемных плотностей активностей перед просто активностями является то, что они переходят в обычные молярные концентрации при переходе к идеальным системам. Уравнение (4) представляет пример допустимой (с точки зрения термодинамики) модификации классического уравнения Марселена–Де-Донде. Настоящая работа посвящена проверке его пригодности для описания кинетики обратимых процессов.

Проверка выполнялась на примере кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации. Как оказалось, в этих реакциях соединены необходимые условия для измерения кинетических кривых с возможностью корректного расчета коэффициентов активности реагентов. Экспериментальные данные по кинетике переэтерификации *н*-бутилацетата метанолом были получены в 1990–1995 гг. М.Ю. Пановым и В.Р. Гариповой на химическом факультете СПбГУ [7–10]. Кинетика процесса этерификации этиленгликоля уксусной кислотой изучалась авторами настоящей статьи. Методика хроматографического анализа реакционных смесей также описана в работах [7–10], а расчет коэффициентов активности по модели UNIFAC проводился по стандартным формулам [11]. Геометрические параметры групп и параметры межгруппового взаимодействия были взяты из той же работы для равновесия жидкость–пар [11]. Изменением молярной плотности вдоль реакционных линий пренебрегали.

Константы скорости процесса переэтерификации бутилацетата были рассчитаны авторами [7–10] из экспериментальных данных по уравнению кинетики обратимой реакции второго порядка. Оказалось, что константа стадии MeOH + BuAc при 298 K и $[H^+]$ = 1M, рассчитанная по кинетическим кривым слева от равновесия, равна $4.3 \times \times 10^{-6}$ л/(моль с), а справа – 2.2×10^{-6}, т.е. различается в ~2 раза. На рис. 1 представлены результаты соответствующих расчетов. Там же показаны значения, рассчитанные V^+ и V^- по уравнению (3). Для этого нам пришлось сначала интерполировать экспериментальные кинетические кривые полиномами третьей ступени времени и затем найти производные концентрации по времени в требуемых точках. Коэффициенты полиномов представлены в табл. 1. После дифференцирования скорость процесса обязательна делили на 10 и на аналитическую концентрацию катализатора – *п*-толуолсульфокислоты (*п*-ТСК), для того, чтобы сравнивать скорости при одинаковой концентрации *п*-ТСК (0.1 М). Пропорциональность скорости и концентрации *п*-ТСК была доказана в специальных экспериментах авторами [7]. Расчет химического сродства мы проводили по формуле:

$$A = -\Delta G = -RT\ln(K_x P_\gamma) + RT\ln P_a. \qquad (5)$$

Здесь K_x – концентрационная константа равновесия, P_γ и P_a – реакционные произведения коэффициентов активности реагентов в равновесной смеси и их термодинамических активностей в интересующей нас точке соответственно. При известных значениях V^+ и V^-, коэффициентов активности и термодинамической константы равновесия можно найти величины k^+ и k^- по модифицированному

Таблица 1. Коэффициенты интерполяционных полиномов для кинетики реакций переэтерификации метилацетата и бутилацетата при 298 K, K_x = [BuOH][MeOAc]/[MeOH][BuOAc] = 1.56 (рассчитано по данным авторов [7–10])

α_0	A, моль/л	$B \times 10^{-4}$, моль/(л с)	$C \times 10^{-9}$, моль/(л с^2)	$D \times 10^{-14}$, моль/(л с^3)	[n-TCK], моль/л	$R_{корр}$
			BuOH + MeOAc			
3 : 1	2.90	–0.820	1.28	–0.631	0.124	0.999
1 : 1	5.97	–0.867	–0.385	4.88	0.108	0.999
1 : 3	8.99	–0.823	1.30	–0.705	0.119	0.999
			MeOH + BuOAc			
3 : 1	0.145	1.81	–5.56	7.60	0.0497	0.999
1 : 1	–0.24	2.54	–10.2	17.7	0.098	0.997
1 : 3	–0.003	0.642	–0.854	0.238	0.055	0.999

Примечание. Время измерено в секундах, концентрация – в моль/л, α_0 – начальное отношение спирт : эфир.

уравнению Марселена–Де-Донде (4) при условии (2). Оказалось, что эти величины линейно убывают вдоль реакционной линии. Но рассматриваемый нами подход и не предполагает их постоянства.

Авторами работ [7–10] была экспериментально изучена кинетика процесса во всей центральной области тетраэдра составов метанол–метилацетат–бутанол–бутилацетат. Действуя описанным выше образом, мы рассчитали 87 значений k^+ и проанализировали зависимость этой величины от состава. Оказалось, что она везде линейна и с коэффициентом корреляции 0.953 при T = 298 K и [n-TCK] = 0.1 M может быть передана формулой [3]:

$$k^+ = 1.11 \times 10^{-6} + 4.24 \times 10^{-7} x_{BuOH} + \\ + 2.05 \times 10^{-6} x_{BuAc} + 1.94 \times 10^{-6} x_{MeOH}. \quad (6)$$

Здесь x_i – мольная доля реагента i. Располагая этой зависимостью, по формуле (4) можно рассчитать как величины V^+ и V^-, так и их разность. Представленные на рис. 2 результаты расчетов показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Физический смысл численных коэффициентов в уравнении (6) станет ясен, если этому уравнению придать более привычную форму:

$$k^+ = A_1 x_{BuOH} + A_2 x_{BuAc} + A_3 x_{MeOH} + A_4 x_{MeAc},$$

где x_i – мольные доли реагентов ($\Sigma x_i = 1$). Тогда $A_4 = 1.11 \times 10^{-6}$, $A_1 = 4.24 \times 10^{-7} + A_4 = 1.53 \times 10^{-6}$, $A_2 = 2.05 \times 10^{-6} + A_4 = 3.16 \times 10^{-6}$, $A_3 = 1.94 \times 10^{-6} + A_4 = 3.05 \times 10^{-6}$.

Коэффициенты A_i есть не что иное как парциальные вклады в константу от отдельных реагентов. По своему физическому смыслу A_i – константа скорости нашего процесса в окрестности соответствующей вершины тетраэдра составов. Отметим, что непосредственное измерение скорости в случае подавляющего избытка одного из реагентов – трудная экспериментальная задача. Важно отметить и другое обстоятельство. Достигнутый результат оказался прямо связан с надлежащим выбором стандартных состояний для расчета коэффициентов активности. Как известно, в модели UNIFAC это чистые вещества, т.е. те самые вершины тетраэдра составов, константы скорости вблизи которых и вошли в уравнение (6). Это не случайно. Термодинамика не рассматривает механизмов реакций, поэтому учет влияния параметров неидеальности следует проводить относительно таких состояний системы, в которых реакция протекает по тому же самому механизму. В нашем случае это требование выполняется. Если бы мы в качестве стандартного состояния выбрали бы такое, в котором реакция вообще не происходит (например, идеальный газ), коэффициенты

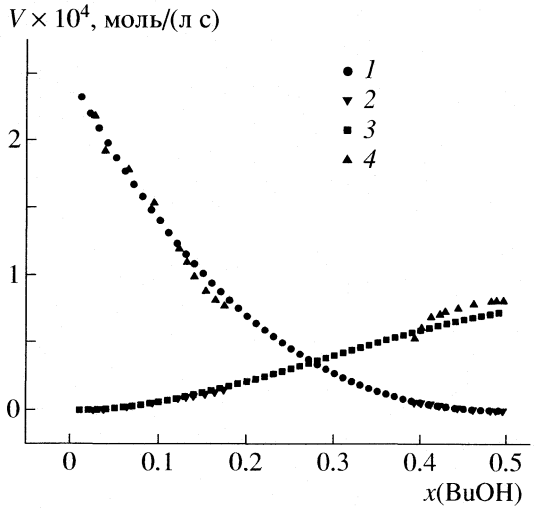


Рис. 2. Зависимости V^+ и V^- от мольной доли бутанола в реакции переэтерификации при 298 K. Расчет констант скорости по уравнению (6), и скоростей по уравнению (4); условия см. рис. 1 и табл. 1.

активности содержали бы вклады от процессов, не имеющих прямого отношения к кинетике рассматриваемой реакции. Возможно, в этом кроется причина неудач прежних попыток введения коэффициентов активности в кинетические уравнения.

Теперь проверим общность развиваемого подхода на примере обратимой реакции этерификации этиленгликоля уксусной кислотой. При выборе этой системы мы руководствовались тем, что, во-первых, данная реакция протекает без расслаивания в широкой области составов, включая и равновесие, а, во-вторых, коэффициенты активности реагентов в смесях спирт–кислота гораздо сильнее отличаются от единицы, чем в системе спирт–эфир. Хотелось также изучить эффект от появления второй обратимой стадии.

Данная реакция протекает в две обратимые стадии:

$$HO(CH_2)_2OH + AcOH = HO(CH_2)_2OAc + H_2O,$$

$$HO(CH_2)_2OAc + AcOH = AcO(CH_2)_2OAc + H_2O.$$

Реакция изучалась при молярном соотношении уксусная кислота–этиленгликоль или вода–диацетат этиленгликоля, равном 2 : 1 при температурах 298–323 K, катализатор – серная кислота. Этиленгликоль очищали вакуумной перегонкой при 110°C и давлении 10 мм рт. ст., уксусную кислоту предварительно перегоняли с дефлегматором (30 см) и вымораживали. Диацетат этиленгликоля синтезировали по стандартной методике получения сложных эфиров, описанной в руководстве [12], и очищали вакуумной перегонкой с дефлегматором (30 см) при 95°C и 10 мм рт. ст. Реакционные смеси готовили весовым методом на весах ВЛР-200 и термостатировали при температуре опыта в водяном термостате UTU-4. Состав реакционной смеси определяли методом газовой хроматографии на приборе ЛХМ-80 с детектором теплопроводности. Для этого использовали насадочную тефлоновую колонку 4 мм × 5 м, 10% карбовакса М на инертоне, газ-носитель – водород, 30 мл/мин, температуре колонки – 165°C, детектора – 200°C, испарителя – 200°C, ток детектора 100 мА. Порядок выхода реагентов на ней следующий: вода(W), кислота(A), диацетат(D), этиленгликоль(E) + моноацетат(M).

Для оценки применимости ЗДМ к описанию отдельно взятой кинетической кривой нами было выполнено численное интегрирование системы уравнений вида:

$$d[W]/dt = V_1 + V_2,$$

$$d[D]/dt = V_2,$$

где $V_1 = k_1[E][A] - k_{-1}[M][W]$, $V_2 = k_2[M][A] - k_{-2}[D][W]$ – скорости первой и второй обратимых стадий. Величины k_1, k_{-1}, k_2 и k_{-2} связаны отношениями: $k_1/k_{-1} = K_1^r$, $k_2/k_{-2} = K_2^r$, где $K_1^r = 2.67$ и $K_2^r = 0.8$ – концентрационные константы равновесия (при 313 K) первой и второй стадий, также измеренные в эксперименте. Расчет производили методом минимизации суммарного отклонения теоретической кинетической кривой от экспериментальной. Минимизировалась функция:

$$F = \Sigma(\Sigma|c_i^{exp} - c_i^{teor}|).$$

Здесь внешнее суммирование проводили по всем пяти компонентам смеси, а внутреннее – по всем моментам времени, в которые выполняли измерения. Варьировали величины k_1 и k_2. Оказалось, что ситуация полностью аналогична той, которая имела место при расчете реакций переэтерификации. Мы получили прекрасное описание любой отдельно взятой кинетической кривой и скачок константы скорости при переходе через состояние равновесия. Например, для процесса этерификации при 313 K и концентрации катализатора 0.1 M значение $k_1 = 2.9 \times 10^{-5}$ и $k_2 = 5.7 \times 10^{-6}$ л/(моль с). При расчете тех же величин в тех же условиях по кинетическим кривым процесса гидролиза получены $k_1 = 1.35 \times 10^{-5}$, $k_2 = 3.9 \times 10^{-6}$ л/(моль с).

Для расчета скоростей V^+ и V^- и констант скорости по формулам (3), (4) необходимо выполнить предварительное дифференцирование экспериментальных кинетических кривых. Для этого экспериментальные зависимости $c_i(t)$ были интерполированы зависимостями вида (программа Origin 5.0):

$$c_i = c_i^0 + A_1\exp(-(t - t^0)/t_1) + A_2\exp(-(t - t^0)/t_2).$$

Для процесса этерификации интерополировались зависимости от времени концентрации уксусной кислоты и этиленгликоля, для гидролиза – воды и диацетата. Интерполяционные коэффициенты представлены в табл. 2. Отметим, что концентрации остальных веществ можно рассчитать из законов стехиометрии и условий материального баланса при известном начальном составе. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Можно видеть, что для первой стадии наблюдается интересное явление: по мере приближения к равновесию скорость и прямой и обратной стадий уменьшается. Этого эффекта не наблюдалось в процессах переэтерификации. Данный эффект можно объяснить уменьшением концентрации уксусной кислоты, которая является и реагентом, и катализатором процесса. Естественно, что уравнение (6) уже не может описать такое влияние. Поэтому нами было предложено более сложное выражение. Мы предположили, что парциальная константа скорости линейно зависит от мольной доли уксусной кислоты:

$$k_i = k_i^0 + k_{iA}x_A. \qquad (7)$$

Таблица 2. Коэффициенты интерполяционных функций для процесса этерификации–гидролиза при 313 K

Вещество	c_0, M	t^0, c	A_1, M	t_1, c	A_2, M	t_2, c
Гидролиз, $[H_2SO_4]$ = 0.1 M						
Вода	5.41902	2530.134	2.4608	12612.4715	1.2970	15276.7125
Диацетат этиленгликоля	2.14113	3250.0	1.4405	10637.2323	0.6908	16659.8430
Этерификация, $[H_2SO_4]$ = 0.094 M						
Уксусная кислота	5.43968	0.0	2.6325	1361.08331	2.2407	7829.68691
Этиленгликоль	1.27151	0.0	2.4479	1429.04068	0.9252	7277.01354

Тогда для константы скорости в целом справедливо выражение:

$$k = \Sigma(k_i^0 + k_{iA}x_A)x_i, \qquad (8)$$

где суммирование осуществляется по всем пяти веществам системы. Выражая из соотношения $x_W + x_A + x_E + x_M + x_D = 1$ мольную долю моноацетата и подставляя ее в (8), получим

$$k = k_M^0 + \Sigma(k_i^0 - k_M^0 + k_{iA}\delta_{iA})x_i + x_A\Sigma(k_{iA} - k_{MA})x_i. \qquad (9)$$

Здесь $\delta_{iA} = 1$ при i = A и $\delta_{ij} = 0$ во всех остальных случаях. Коэффициенты уравнения (9) можно найти методом наименьших квадратов, решая систему линейных уравнений, полученную из девяти условий вида: $\partial E^2/\partial H_k = 0$, где $E^2 = \Sigma(k_{exp} - k_{teor})^2$ – сумма квадратов отклонений экспериментальных значений констант скорости от рассчитанных по формуле (9), H_k – искомые коэффициенты ($k_i^0 - k_M^0 + k_{iA}\delta_{iA}$, $k_{iA} - k_{MA}$ или k_M^0). Результаты расчетов представлены на рис. 4, а численные значения коэффициентов – в уравнении:

$$k_1^+ = -2.6\times10^{-9} + 1.3\times10^{-3}x_W + 1.5\times10^{-3}x_A + 7.9\times10^{-3}x_E - 4.5\times10^{-4}x_D - 1.9\times10^{-2}x_Wx_A + 1.1\times10^{-2}x_A^2 - 3.8\times10^{-2}x_Ax_E + 1.3\times10^{-2}x_Ax_D. \qquad (10)$$

Несмотря на хорошее описание зависимостей k^+ для обеих стадий от состава, коэффициенты уравнения (10) не вполне удовлетворяют физическому смыслу задачи. Действительно, близость к нулю величины k_M^0 представляется маловероятной, а отрицательная величина $k_D^0 - k_M^0$ сомнительна. Возможно, это вызвано неудачным выбором интерполяционной формулы (8) или тем, что расчет проводился всего по одной реакционной линии. На справедливость последнего замечания указывает то, что обе отмеченные величины не просто отрицательны, но и близки по модулю к нулю (по сравнению с их аналогами). Как бы то ни было, в целом подход подтвердил свою эффективность для описания кинетики обратимых реакций в неидеальных растворах, а отмеченные проблемы

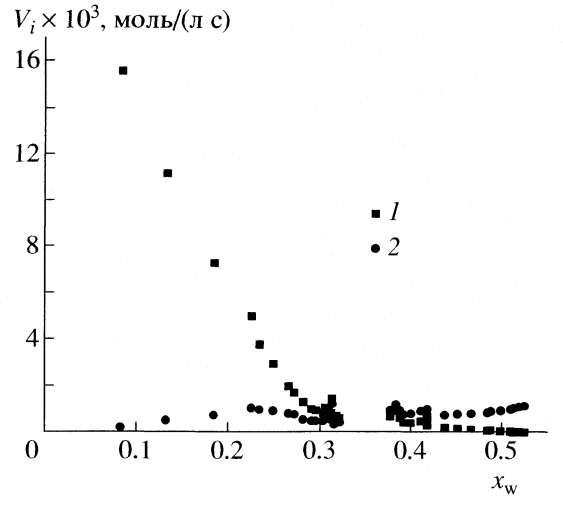


Рис. 3. Зависимости V^+ (*1*) и V^- (*2*) от мольной доли воды для первой стадии этерификации при 313 K, расчет по формулам (3) и (5)

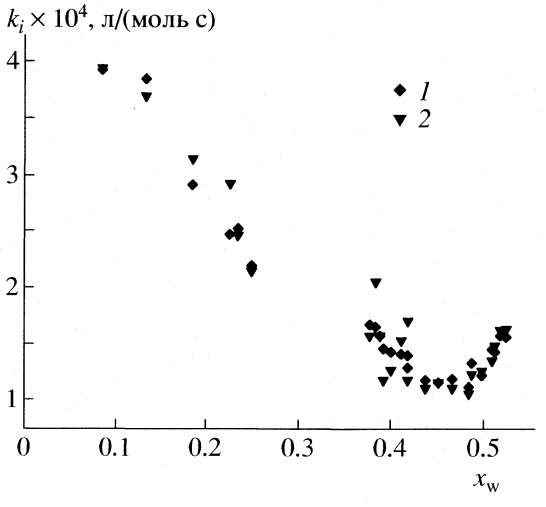


Рис. 4. Зависимости k^+ и k^- от мольной доли воды для первой стадии этерификации при 313 K. Сопоставление результатов расчетов (*1*) по формулам (3) и (4) с интерполяцией (*2*) по формуле (10); условия см. табл. 2.

планируется изучить в ходе дальнейших экспериментов.

В заключение перечислим основные этапы предлагаемой методологии: 1) измерение кинетических кривых $c_i(t)$ при нескольких соотношениях реагентов по обе стороны от равновесия; 2) определение концентрированной константы равновесия K_x хотя бы для одной пары взаимнообратных реакционных смесей; 3) интерполяция кинетических кривых подходящими функциями $c_i(t) = F_i(t)$ и расчет скорости $V_i(t_i) = dF_i(t)/dt$ при $t = t_i$; 4) расчет коэффициентов активности реагентов в экспериментальных точках относительно чистых веществ; 5) расчет термодинамической константы равновесия $k_p = K_x P_\gamma$; 6) разделение скорости каждой обратимой стадии на величины V^+ и V^- по формуле $\Delta G = -RT\ln(V^+/V^-)$; 7) расчет констант скорости по уравнениям вида: $V^{+/-} = k^{+/-}P[a_i]^{\nu_i}$; 8) интерполяция зависимостей $k^{+/-}$ от состава и расчет скорости в любой точке состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973. 416 с.
2. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
3. *Поваров В.Г.* // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 2003. Вып. 4. (№ 28). С. 61.
4. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
5. *Marcelin R.* // Ann. Phys. (Paris). 1915. V. III. P. 120.
6. *Van Risselberg P.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.
7. *Иванова Ж.В., Матукова Т.Б., Панов М.Ю.* // Вестн. ЛГУ, 1991. Сер. 4. Вып. 3. (№ 18). С. 48.
8. *Панов М.Ю., Матукова Т.Б., Гарипова В.Р., Соколова О.Б.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 2933.
9. *Гарипова В.Р.* Кинетико-термодинамическое исследование жидкофазных химических реакций с участием сложных эфиров: Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1995.
10. *Панов М.Ю., Гарипова В.Р., Адмиралова Л.В.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 1381.
11. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с.
12. *Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э. и др.* Органикум / Пер. с нем. Е.В. Ивойловой. М.: Мир, 1992. Т. 1. 487 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 11, с. 2109–2112

ХРОНИКА

К СТОЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА С.М. СКУРАТОВА

10 апреля 2005 года исполнилось 100 лет со дня рождения профессора Сергея Михайловича Скуратова – известного физикохимика, декана химического факультета МГУ, заведующего лабораторией термохимии им. профессора Владимира Федоровича Лугинина. Этой знаменательной дате был посвящен круглый стол "Термохимическая школа в Московском государственном университете" на XV Международной конференции по химической термодинамике в России (2005 г., Москва).

Сергей Михайлович родился в семье "почетного гражданина г. Москвы" Михаила Дмитриевича Скуратова, служащего банка. Мать, Антонина Александровна, была преподавателем русского языка и литературы. Сергей Михайлович получил среднее образование в московской гимназии, а затем поступил в Московский государственный университет. По воспоминаниям племянницы, в характере Сергея Михайловича удивительно сочетались точность, пунктуальность с огромным артистизмом.

После окончания университета в 1929 году Сергей Михайлович начал работать в термохимической лаборатории им. профессора В.Ф. Лугинина, которая была образована в 1903 году. Работая под руководством таких видных ученых, как профессор Иван Алексеевич Каблуков и профессор Михаил Михайлович Попов, он воспринял все лучшее, что могла дать русская термохимическая школа. Научные интересы Сергея Михайловича охватывали практически все наиболее важные области термохимии. Он занимался определением теплоемкостей, теплот испарения, калориметрическим исследованием смешанных кристаллов, измерением малых тепловых эффектов старения сплавов и смачивания волокон и т.д. В 1937 году Сергей Михайлович Скуратов защитил кандидатскую диссертацию на тему "Методика определения средней теплоемкости твердых и жидких веществ в массивном калориметре".

1941 год – Великая Отечественная Война. В августе Сергей Михайлович был призван в действующую армию, где командовал подразделением химической службы. Воевал в Подмосковье. В 1943 году был комиссован по болезни в чине майора. Награжден: медалями "За оборону Москвы", "За боевые заслуги", "За победу над Германией" и двумя орденами "Знак почета".

В научной деятельности после войны Сергей Михайлович уделял большое внимание усовершенствованию и развитию методик калориметрических определений. Для термохимического изучения длительных процессов (до 20 ч), протекающих с малыми тепловыми эффектами (≤400 Дж/г) при сравнительно высоких температурах (200–240°C), был сконструирован двойной калориметр, состоящий из двух идентичных блоков. Разработана методика, позволяющая определять энтальпии реакций полимеризации лактамов с точностью ±1%. Для повышения точности калориметрических данных существенно усовершенствована установка для определения теплот горения и на их основе теплот образования органических соединений. Главные конструктивные изменения коснулись термометра и калориметрической бомбы. Применение термометра сопротивления вместо ртутно-стеклянного позволило существенно увеличить точность измерения температуры в калориметрическом опыте. Сконструирована самоуплотняющаяся калориметрическая бомба, которая до настоящего времени используется в калориметрии горения. Новая конструкция дала возможность существенно уменьшить вес и, таким образом, термическую инерционность бомбы и сделать ее эксплуатацию более удобной по сравнению с ранее используемой бомбой конструкции Крокера–Маллера. Конструктивные изменения калориметра позволили повысить точность определения теплот горения до 0.01–0.02% и обеспечили широкое распространение метода бомбовой калориметрии в СССР. Достигнутая точность соответствует современному прецизионному уровню исследований. Разработанные калориметрические методы использованы для получения массива точных термохимических данных ряда лактамов и родственных соединений, которые составили основу докторской диссертации С.М. Скуратова "Термохимическое исследование реакций полимеризации лактамов". Диссертация была успешно защищена на ученом Совете химического факультета в июне 1953 г. Первая часть диссертации посвящена изучению термокинетики полимеризации лактамов, а вторая – определению теплот горения и образования углеводородов и их производных и изучению напряженности циклов в лактамах. Направления термохимических исследований, разработанные в докторской диссертации, получили дальнейшее развитие в научно-исследовательских работах его учеников. После кончины Сергея Михайловича этими работами руководили к.х.н. А.К. Бонецкая и к.х.н. М.П. Козина.

В 1956 году Сергей Михайлович Скуратов возглавил лабораторию термохимии им. В.Ф. Лугинина и руководил ею до последних дней своей жизни (1968). Предметом особых забот и внимания стали как новые актуальные направления исследований, так и традиционные, развиваемые на современном уровне. Сергей Михайлович стимулировал и направлял эти исследования. Успешно развиваясь, все они завершались защитами докторских и кандидатских диссертаций.

Новое перспективное направление работ по термохимии органических и неорганических соединений бора разработано профессором Г.Л. Гальченко с сотрудниками. При определении энтальпий горения $\Delta_c H°$ соединений с высоким содержанием бора в молекуле (карбораны и их алкилпроизводные) возникли трудности, связанные с неполнотой горения веществ и вторичными реакциями в продуктах горения. Это ставило под сомнение перспективность метода стационарной бомбовой калориметрии для бороорганических соединений и потребовало разработки специальной методики по учету неполного горения и вторичных процессов в калориметрической бомбе. Массив данных о $\Delta_c H°$, полученный по разработанной методике с точностью ~0.1% для 50 соединений с содержанием бора в молекуле от 5 до 75%, доказал надежность калориметрического метода статической бомбовой калориметрии для бороорганических соединений. Энтальпии образования неорганических соединений – оксидов, карбидов, хлоридов, фосфидов бора и ряда других металлов при 298 K были определены с использованием микропечи, вмонтированной в калориметрическую бомбу для проведения реакций при температурах 400–550°C и 1000–1300°C. По тематике исследований соединений бора защищено 13 кандидатских диссертаций и докторская диссертация Г.Л. Гальченко "Теплоты образования соединений бора" в 1972 г.

Новое актуальное направление работ лаборатории посвящено также термохимии твердых фаз переменного состава (карбидов и оксидов). Под руководством к.х.н. А.Н. Корнилова определены теплоты образования оксидов и теплоты сгорания карбидов ряда переходных металлов IV и V групп. Внедрение методов математической статистики во многие работы, проводимые в лаборатории, способствовало оптимизации эксперимента и корректной интерпретации результатов. Данные исследований фаз переменного состава защищены в кандидатских диссертациях аспирантами и сотрудниками и в докторской диссертации А.Н. Корнилова "Термохимия оксидных и карбидных фаз циркония, гафния, ниобия и тантала" в 1975 г.

Традиционные исследования в области термохимии растворов проводились под руководством к.х.н. А.Ф. Воробьева. Основной задачей исследований являлось определение энтальпий образования ионов в бесконечно разбавленных растворах электролитов. Для измерения энтальпий растворения, $\Delta_{sol} H°$ и энтальпий реакций в растворах, $\Delta_r H°$ сконструированы герметичные качающиеся калориметры, позволяющие получать данные на современном прецизионном уровне. Экспериментальные величины $\Delta_s H°$ и $\Delta_r H°$ в водных и неводных растворах электролитов и соответствующие данные из литературы для ряда соединений использованы для расчета энтальпий образования 45 ионов в бесконечно разбавленных растворах. Полученные данные позволяют рассчитать величины стандартных энтальпий образования для совокупности из 450 соединений, образованных исследованными ионами. По результатам исследований защищено 18 кандидатских диссертаций и докторская диссертация А.Ф. Воробьева "Исследования в области термохимии разбавленных растворов электролитов" в 1971 г. После перехода А.Ф. Воробьева в РХТУ им. Д.И. Менделеева работами по термохимии растворов руководит к.х.н. А.С. Монаенкова.

Другое традиционное термохимическое исследование выполнено под руководством профессора В.П. Колесова для галогенорганических соединений. Работа проводилась по двум фундаментальным направлениям: определение энтальпий сгорания и образования перспективных соединений и изучение низкотемпературных теплоемкостей и твердофазных переходов. Для проведения этих исследований предпринято дальнейшее совершенствование калориметрического оборудования, начатое ранее профессорами М.М. Поповым и С.М. Скуратовым. Энтальпии сгорания определялись в изопериболическом калориметре с вращающейся платинированной калориметрической бомбой, а теплоемкости измерялись в вакуумном адиабатическом калориметре в области от гелиевых до комнатных температур. На основе экспериментальных определений создан банк данных по термохимическим свойствам галогензамещенных углеводородов, перфторуглеродов и их производных. По результатам исследований защищено 20 кандидатских диссертаций и докторская диссертация В.П. Колесова "Исследования в области термохимии фторорганических соединений" в 1971 г. В дальнейших работах метод бомбовой калориметрии был использован для изучения новых классов соединений: фуллеренов и их галогенпроизводных, триангуланов, хлордиоксинов и нитросоединений с малыми циклами.

С 1991 г. определения теплоемкостей проводятся в группе Р.М. Варущенко в автоматизированном адиабатическом калориметре в области температур 5–373 K.

В 60-ые годы начались работы под руководством к.х.н. Р.М. Варущенко по определению энтальпий испарения прямым калориметрическим

методом на основе данных по давлению насыщенного пара. В это время одним из основных термохимических методов в лаборатории был метод определения теплот горения и образования для органических и элементоорганических соединений в конденсированном состоянии. Для определения теплот испарения, используемых при переходе к идеальному газовому состоянию, создана прецизионная аппаратура и разработаны методики определения температурной зависимости давления насыщенного пара сравнительным эбулиометрическим методом и энтальпий испарения прямым калориметрическим методом с использованием малых количеств веществ. Экспериментальная и расчетная методики для определения давления пара прошли метрологическую проверку и аттестованы ВНИЦ Госстандарта в качестве "Методик Государственной службы стандартных справочных данных" в 1987 г. Проведено экспериментальное исследование ~90 перспективных соединений, из которых 80 исследовано впервые. Массив данных по давлению пара, энтальпиям испарения и критическим параметрам защищен в кандидатских диссертациях аспирантов и сотрудников и докторской диссертации Р.М. Варущенко "Термодинамика испарения органических соединений некоторых классов" в 1990 г.

В 50–60 годы Сергей Михайлович стал общепризнанным лидером советских термохимиков. Благодаря его усилиям и энергии во многих лабораториях повысился уровень калориметрических измерений и класс их точности. Возникла необходимость обмена накопленным калориметрическим опытом. Сергей Михайлович стал инициатором созыва Всесоюзных калориметрических конференций и выполнял огромную работу по их организации. Первая конференция состоялась в 1961 году. Восемь проведенных калориметрических конференций способствовали расширению географии и повышению уровня калориметрических исследований. В работе конференций принимали участие ведущие термохимики мира: Веструм, Россини, Водингтон, Вагман (США), Скиннер (Англия), Сунер (Швеция), и др. В 70–80-е годы тематика конференций существенно расширилась, и они стали именоваться "Всесоюзными конференциями по химической термодинамике и калориметрии".

Работы, выполненные в Лугининской лаборатории, имели мировое значение. Сотрудники лаборатории принимали активное участие в работе над фундаментальными справочниками "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" и "Термические константы веществ". При Сергее Михайловиче было издано три выпуска последнего справочника. За дальнейшую, плодотворную работу в этом направлении профессор В.П. Колесов был удостоен звания "Лауреат Государственной Премии", а профессора Г.Л. Гальченко и А.Ф. Воробьев награждены медалями "За освоение космоса" в 1984 г.

Многие исследовательские работы в лаборатории велись по правительственным заданиям. В 50-е годы 20-го столетия бороорганические соединения, имеющие высокую теплотворную способность, рассматривались как более перспективные ракетные топлива, чем углеводороды. Ключевой величиной для использования борсодержащих соединений являлась величина $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксида бора B_2O_3, образующегося при горении. Литературные данные о $\Delta_f H^\circ_{298}$ (B_2O_3) были противоречивы – различались на ~20%, что затрудняло оценку перспективности соединений бора. Для решения этого вопроса в Лугининской лаборатории были предприняты определения $\Delta_f H^\circ_{298}$ (B_2O_3) двумя независимыми методами – измерением теплот нитрования и хлорирования бора с последующим расчетом энтальпии образования оксида бора: -302.6 ± 1.4 и -301.78 ± 0.76 ккал/моль соответственно (А.Н. Корнилов, Б.И. Тимофеев, Г.Л. Гальченко, С.М. Скуратов). Приемлемое согласие полученных величин с данными $\Delta_f H^\circ_{298} = -302.38 \pm \pm 0.72$ ккал/моль Прозена, Джонсона и Пергила (США, 1952) позволило конструкторскому бюро ракетных двигателей СССР сделать вывод о преимуществе выбора углеводородов для создания ракетных топлив.

Сергей Михайлович был прекрасным педагогом, умеющим заинтересовать студентов исследованием перспективных направлений науки. Он считал педагогическую работу неотъемлемой частью работы ученого. На протяжении многих лет читал лекции по аналитической химии в 1-ом Московском мединституте, курс физической химии на биологопочвенном факультете МГУ и спецкурс по термохимии. Посещаемость лекций всегда была высокой благодаря увлеченности предметом и врожденному артистизму лектора. По инициативе Сергея Михайловича многие сотрудники лаборатории также занимались педагогической работой – вели занятия со студентами по физической химии. В 1964–1966 гг. вышли 1 и 2 части учебника С.М. Скуратова "Термохимия" в соавторстве с В.П. Колесовым и А.Ф. Воробьёвым.

Присущий Сергею Михайловичу талант организатора и кипучая энергия проявлялись в разных областях научной и общественной жизни. Он был деканом химического факультета (1961–1962 гг.), однако из-за болезни вынужден был оставить этот пост. В течение многих лет Сергей Михайлович являлся заместителем председателя комиссии по химической термодинамике АН СССР, членом научно-технического совета Министерства высшего образования, ответственным

редактором журнала "Вестник МГУ. Сер. 2. Химия".

Сергей Михайлович был истинным московским интеллигентом. Знал художественную литературу, поэзию, сам писал стихи, любил музыку (особенно Шопена), театр. Он был скромным и непритязательным человеком. С юмором относился к себе и к жизненным невзгодам. Когда Сергей Михайлович оказывался в кругу друзей, читал лекции, делал доклады или был во главе застолья, то тотчас становился центром всеобщего внимания и обожания. Благодаря остроумию, деликатному юмору и обаянию Сергея Михайловича встречи с ним надолго оставались в памяти. Незабываемы те мероприятия досуга, в которых принимал участие Сергей Михайлович: свадьбы сотрудников, юбилей заведующего кафедрой физической химии – профессора Якова Ивановича Герасимова с парадом лабораторий кафедры, организованным Сергеем Михайловичем, и 60-летний юбилей самого Сергея Михайловича. Будучи скромным человеком, он запретил хвалебные речи в свой адрес, сам вел вечер, с юмором повествуя об этапах своей жизни, которые были проиллюстрированы плакатами. Это было незабываемое торжество!

Воспоминания о научной деятельности и человеческих качествах профессора С.М. Скуратова завершим стихами поэта В.А. Жуковского:

О милых спутниках, которые наш свет
Своим сопутствием для нас животворили,
Не говори с тоской: их нет,
Но с благодарностью: были.

Р.М. Варущенко, В.П. Колесов