

УДК 541.121:536.7

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ $\text{Al}_2\text{Br}_6 \leftrightarrow 2\text{AlBr}_3$ ПО ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

А.Д. Русин

(кафедра физической химии)

По имеющимся литературным данным различными методами рассчитана энтальпия диссоциации димера бромид алюминия на мономер ($\Delta H(298,15) = 29000 + 150$ кал/моль). В расчетах использован новый метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях.

Термодинамические величины, рекомендуемые для включения в современные справочники, должны отвечать определенным требованиям [1–3]. В частности, все они должны удовлетворять закону Гесса, а кроме того, должны быть согласованы с термодинамическими функциями, т.е. должны выполняться все известные термодинамические соотношения. Такие системы термодинамических свойств являются математически взаимосогласованными. Однако вопрос о том, насколько они удовлетворяют опыту, во многих случаях остается открытым. В конечном итоге рекомендуемые величины основываются на экспертных оценках, за исключением, может быть, точечных термохимических измерений. Реальная взаимосогласованность означает такую систему термодинамических свойств, которая наилучшим образом описывает имеющиеся экспериментальные данные. Мерой оптимальности термодинамических свойств может служить величина

$$F = \sum (f'_i - f_i)^2, \quad (1)$$

где f'_i и f_i – экспериментальное и рассчитанное значения свойства f изучаемой системы в i -й экспериментальной точке. Если на опыте измерена выборочная дисперсия свойства f , то из сравнения ее с (1) по критерию Фишера можно определить оптимальную совокупность термодинамических свойств для рассматриваемой системы. Отсюда следует, что задача носит вероятностный характер, и в общем случае могут иметь место несколько равновероятных оптимальных систем термодинамических свойств. Последнее означает необходимость постановки дополнительных независимых экспериментов.

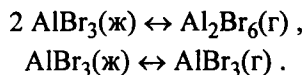
В настоящей и последующей за ней работах этот подход реализован на примере анализа давления ненасыщенного и насыщенного пара AlBr_3 .

В ненасыщенном паре имеет место только одно равновесие



а в насыщенном паре над жидким AlBr_3 существуют два

равновесия:



Результаты по измерению давления насыщенного и ненасыщенного пара AlBr_3 приведены в работе [4], на результатах которой основаны рекомендации по энтальпиям образования [1, 2]. Хотя в ненасыщенном паре имеет место только одно равновесие (2), представляет интерес выполнение расчетов этого равновесия различными методами, а также проведение детального анализа равновесия (2) по II и III законам термодинамики.

Особый интерес представляет то, что давление ненасыщенного пара измерено в [4] при наличии градиента температур вдоль реакционного сосуда. Однако авторы применили такой метод учета температурного градиента, при котором фактически не использовалось условие постоянства объема. Ранее [5] был предложен общий метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях. Модификация этого метода реализована ниже при расчетах давления ненасыщенного пара. Результаты измерений давления ненасыщенного пара рассчитывали по II (модели 1, 2) и III (модели 3, 4) законам термодинамики.

Модель 1. Аналогична использованной в [4]. ΔH и ΔS равновесия (2) определяли минимизацией $\Sigma(\Delta \ln K)_i^2$, где $(\Delta \ln K)_i$ – разность между логарифмами вычисленной и экспериментальной констант равновесия. Последнюю рассчитывали по экспериментальному давлению.

Модель 2. Энтальпию ΔS равновесия (2) определяли минимизацией $\Sigma(\Delta P)_i^2$, где $(\Delta P)_i$ – разность между экспериментальным и вычисленным давлением пара в i -й температурной точке.

Модель 3. Энтальпию равновесия (2) определяли также минимизацией $\Sigma(\Delta P)_i^2$.

Модель 4. Для каждой температурной точки вычисляли сначала константу равновесия, как по модели 1, а затем ΔH . Затем значения ΔH усредняли по всем экспериментальным точкам. Во всех расчетах по моделям 3,4 использовали термодинамические функции из [2]. Далее все термохимические величины выражены в кал/моль, а температура в абсолютной шкале.

Прежде чем переходить к рассмотрению отдельных моделей, остановимся на способе учета температурного градиента. Из [5] следует, что при $V = \text{const}$ давление ненасыщенного пара в сосуде с градиентом температуры вдоль его оси равно

$$P = (\beta \Sigma m_k M_k / \Sigma m_k) / \int_0^1 \{(\Sigma x_i M_i) / [T(\alpha) \Sigma x_i]\} d\alpha, \quad (3)$$

где m_k – число молей k -го исходного продукта в расчете

на Σm_k молей исходных веществ, β – угловой коэффициент прямой термического расширения исходных веществ в предположении, что все исходные вещества газообразны, x_i – число молей i -го равновесного продукта при температуре $T(\alpha)$; α – объемная доля реакционного сосуда, на границе которой в тонком слое $d\alpha$ температура равна $T(\alpha)$, т.е. подынтегральное выражение является функцией α ; M_k и M_i – молекулярные веса k -го (исходного) и i -го (конечного) продуктов. В соответствии с [5] минимизацию F при $f_i = P_i$ можно осуществить, подставляя в (1) выражение для P из (3). Однако при этом невозможно выполнить расчет по моделям 1 и 4, поскольку они предполагают отсутствие температурного градиента. Кроме того, аналитические выражения для производных F по ΔH достаточно громоздки. Поэтому поступали следующим образом. Для каждой экспериментальной точки вводили такое среднее значение температуры T , что давление пара, вычисленное при этой температуре, было равно давлению пара, вычисленному по формуле (3). Тогда

$$\bar{T} \Sigma \bar{x}_i = \Sigma m_k M_k / \int_0^1 \{(\Sigma x_i M_i) / [T(\alpha) \Sigma x_i]\} d\alpha, \quad (4)$$

На первом этапе среднюю температуру вычисляли из соотношения

$$1/\bar{T}_0 = \int_0^1 T^{-1}(\alpha) d\alpha,$$

которое справедливо, если в системе имеет место только термическое расширение или все реакции протекают без изменения числа молей. Затем проводили расчеты равновесия (2) по моделям 1– 4 и определяли начальные приближения ΔH и ΔS (II закон) или ΔH_{298} (III закон) равновесия (2).

Рассмотрим на примере модели 3 этап определения средних температур \bar{T} с учетом равновесия (2). По термодинамическим данным, полученным на первом этапе по уравнению (3) вычисляли давление пара в каждой экспериментальной точке. При этом в правую часть (3) подставляли значения \bar{T}_0 . По уравнению (4) определяли произведение $\bar{T} \Sigma \bar{x}_i$. Затем для каждой экспериментальной точки проводили расчет равновесного состава и давления пара при условии $V = \text{const}$ для различных значений \bar{T} . Температуру определяли из условия равенства рассчитанного при этом давления пара величине, вычисленной по уравнению (3). Процесс итеративного уточнения средней температуры может быть продолжен, однако в этом не было необходимости, поскольку дальнейшие уточнения не превышали сотых долей градуса. Из уравнений (3), (4) следует, что средняя температура зависит от значений термодинамических свойств пара. Однако уже на начальном этапе для всех величин ΔH , ΔS и ΔH_{298} были получены достаточно близкие значения, и рассчитанные средние

Таблица 1

Опыт 1			Опыт 2		
\bar{T}_0, K	\bar{T}, K	T_B, K	\bar{T}_0, K	\bar{T}, K	T_B, K
613.1	613.1	613	604.8	604.8	605
686.4	686.4	687	675.6	675.9	677
775.3	775.3	778	745.0	745.3	747
841.3	839.6	846	801.9	801.8	805
-	-	-	849.9	848.6	854
-	-	-	784.7	785.0	788
-	-	-	692.9	693.1	694

температуры отличались друг от друга не более чем на 0,1°. Последовательное (от \bar{T}_0 к \bar{T}) уточнение ΔH , ΔS и ΔH_{298} приводило к изменению рассчитанного по уравнению (3) давления пара. Это изменение не превышало 5 мм рт.ст.

При этом оказалось, что значения \bar{T} изменяются всего на 0,02–0,03. Поэтому в качестве окончательных значений \bar{T} были приняты величины, рассчитанные с использованием модели 3. В табл. 1 приведены значения \bar{T}_0 и \bar{T} для опытов 1 и 2 из [4]. Для сравнения приведены температуры основного объема реакционного сосуда T_B .

Из табл. 1 следует, что приближение T_0 является достаточно хорошим, и только при самых высоких температурах значения T начинают заметно отличаться от T_0 . В то же время пренебрежение градиентом температуры, т.е. использование T_B вместо T или T_0 может приводить к заметному искажению конечных результатов.

Для расчетов по моделям 1–4 использовали следующую систему уравнений равновесного состава:

$$100 = x_1 + 2x_2, \quad (5)$$

$$K = Ax_1^2/x_2, \quad (6)$$

$$P = A(x_1 + x_2), \quad (7)$$

$$A = \beta T / 100; \beta = nR/V,$$

где x_1, x_2 — числа молей $AlBr_3$ и Al_2Br_6 соответственно в расчете на 100 молей исходного $AlBr_3$; A — переходный коэффициент от парциальных давлений к числу молей; n — число молей исходного $AlBr_3$ в объеме V реакционного сосуда (в обозначениях работы [4] $V = V_B + V_k + V_R$). Согласно модели 1, система уравнений (5), (7) решалась относительно x_1, x_2 , и по уравнению (6) вычисляли константу равновесия K в каждой экспериментальной точке. Методом наименьших квадратов определяли параметры a и b зависимости

$$\ln K(\text{атм}) = a/T + b$$

и соответственно ΔH и ΔS , отнесенные к средней температуре 727 К. Здесь и далее опыты 1 и 2 обрабатывались совместно. В координатах $\Delta H, \Delta S$ построена доверительная область для уровня значимости 0,05 (доверительная вероятность 0,95). По оптимальным значениям ΔH_{727} и ΔS_{727} рассчитывали давление пара в каждой экспериментальной точке и вычисляли сумму квадратов невязок

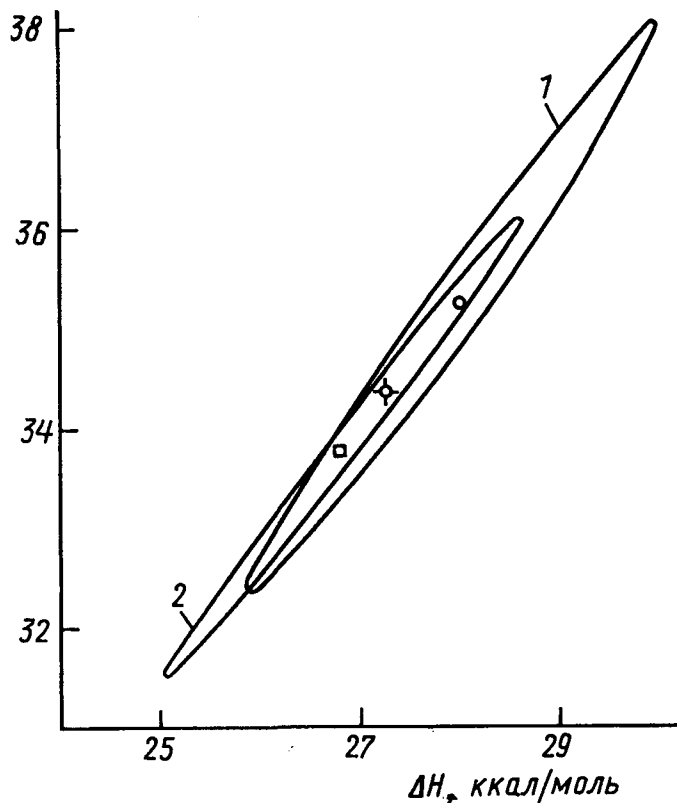
давления $\Sigma(\Delta P)^2$, где ΔP — разность между рассчитанным и экспериментальным давлением. Для расчета давления пара решали систему уравнений (5), (6) относительно x_1, x_2 , а затем вычисляли P по уравнению (7).

Для определения ΔH и ΔS равновесия (2) по модели 2 можно использовать метод, изложенный в [5]. Однако ввиду необходимости построения доверительной области для ΔH и ΔS и пользуясь тем, что в паре имеет место только одно равновесие (2), поступали следующим образом. Задавали шаг изменения ΔS . При фиксированной ΔS рассчитывали состав пара и $\Sigma(\Delta P)^2$ при разных значениях ΔH . Зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ от ΔH при фиксированной ΔS удовлетворительно описывалась параболой. Определяли ΔH в минимуме (дно ложбины) и граничные значения ΔH для доверительной вероятности 0,95 относительно глобального минимума. Поверхность $\Sigma(\Delta P)^2$ представляла собой узкую вытянутую ложбину с крутыми склонами. Заданное значение $\Sigma(\Delta P)^2$ на границе доверительной области достигалось в пределах изменения ΔH всего на 1 кал/моль. Поэтому далее все термодинамические величины приводятся с этой точностью, которая, конечно, не характеризует погрешность их определения. Величины ΔH_{727} пересчитывали к 298,15 К по термодинамическим функциям из [2]. По модели 3 задавали начальное приближение ΔH_{298} . По уравнениям (5)–(7) вычисляли состав и давление пара в каждой экспериментальной точке. Зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ от ΔH_{298} близка к параболической. Из этой зависимости определяли ΔH в минимуме и доверительный интервал для ΔH при уровне значимости 0,05. По модели 4 в каждой экспериментальной точке вычисляли константу равновесия, как это делалось в случае модели 1. Затем вычисляли ΔH_{298} по уравнению

$$\Delta H_{298} = T \{ \Delta [-(G_T^0 - H_{298})/T] - R \ln K \}$$

Определяли среднее значение ΔH_{298} и ее дисперсию. По найденному среднему значению ΔH_{298} вычисляли сумму $\Sigma(\Delta P)^2$. Результаты расчетов по всем моделям приведены в табл. 2. На рисунке приведены доверительные области ΔH и ΔS для моделей 1 и 2 при уровне значимости 0,05. У модели 2 доверительная область существенно меньше, зато возрастает корреляция между ΔH и ΔS . Как видно из рисунка, для моделей 1 и 2 нельзя оценить отдельно погрешности в ΔH и ΔS . Можно только определить размах значений этих параметров из описанных прямоугольников, но площади их значительно больше площадей доверительных областей.

Обычно согласие между расчетами по II и III законам термодинамики проверяют сравнением ΔS , найденной по II закону, с величиной, рассчитанной по термодинамическим функциям. Из рисунка следует, что такое сравнение не является корректным вследствие сильной корреляции между ΔH и ΔS . Необходимо сравнивать векторы $[\Delta H, \Delta S]$. Для этого значения ΔH_{298} , полученные по моделям 3, 4,

ΔS , ккал/моль·К

1 (□) — модель 1; 2 (○) — модель 2; ✦ — минимум для моделей 3, 4.

Таблица 2

Модель	a	b	ΔH_{727} , кал/моль	ΔS_{727} , кал/моль·К	ΔH_{298} , кал/моль	$\Sigma(\Delta P)$, мм рт. ст. ²
1	-14077.0	17.7497	27973	35.272	29699	74.826
2	-13480.0	16.9830	26787	33.748	28513	38.921
3	-	-	27274	34.393	29000±150	41.228
4	-	-	27303	34.393	29018±360	45.771

пересчитаны к $T = 727$ К и для этой же температуры рассчитана ΔS (табл. 2). Соответствующая точка нанесена на график рисунка.

По моделям 2 и 3 граничные значения $\Sigma(\Delta P)^2$ для доверительной вероятности 0,95 составляли 123,73 и 122,78 мм рт. ст.² соответственно. Поэтому значения ΔH и ΔS по всем моделям незначимо отличаются друг от друга, т.е. расчеты по II и III законам не противоречат друг другу. Тем не менее следует отдать предпочтение моделям 2 и 3, расчет по которым приводит практически к одним и тем же значениям $\Sigma(\Delta P)^2$. Окончательно можно рекомендовать результаты расчета по модели 3, поскольку они естественным образом согласованы с термодинамическими функциями $\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{г})$ и $\text{AlBr}_3(\text{г})$. По мере уточнения молекулярных постоянных димера и мономера не представляет труда провести

новые расчеты по модели 3 и определить новое значение ΔH_{298} равновесия (2), согласованное с новыми значениями термодинамических функций. Ранее коллективом авторов [2] издан справочник [6], поэтому в качестве примера были выполнены расчеты по модели 3 с термодинамическими функциями из [6].

Было получено $\Delta H_{298} = 29389 \pm 150$ кал/моль и $\Sigma(\Delta P)^2 = 54,47$ мм рт. ст.², т.е. изменения в молекулярных постоянных Al_2Br_6 и AlBr_3 , сделанные в [2], привели к улучшению согласия с опытом, что явилось косвенным свидетельством правильности тех изменений в молекулярных постоянных, которые были произведены в [2] по сравнению с предыдущим изданием [6].

В [4] нет сведений об экспериментальной погрешности давления пара. Эту погрешность можно оценить относительно по значениям ΔP . В табл. 3 приведены значения ΔP , рассчитанные по модели 3. Для сравнения приведены и значения ΔP , рассчитанные по другим моделям, а также экспериментальные значения ΔP из [4]. В последнем столбце даны молярные доли мономера в паре, рассчитанные по модели 3 при расчетных значениях давления пара. Из табл. 3 следует, что для модели 3 ΔP не зависит от температуры (среднее значение ΔP равно 0,002). Поэтому можно полагать, что значения ΔP характеризуют реальную погрешность измерения давления, которая составляет при этом 4,5 мм рт. ст. для доверительной вероятности 0,95. Несмотря на такую высокую погрешность в измерении давления пара, точность определения H_{298} равновесия (2) сравнительно высока, что связано с глубокой диссоциацией Al_2Br_6 в температурном интервале 605 – 850 К.

Согласно расчетам состава (табл. 3) концентрация AlBr_3 возрастает с температурой в 7,3 раза и достигает 84%, а концентрация димера уменьшается в 5,6 раза. Этим объясняются сравнительно небольшие различия в энтальпии реакции (2), полученной по различным моделям равновесия.

Таблица 3

T, К	P, мм рт. ст.	ΔP , мм рт. ст.				Молярная доля AlBr_3
		модели				
		1	2	3	4	
613.1	203.2	1.22	2.64	1.87	1.71	0.1386
686.4	261.5	-2.66	-0.57	-1.48	-1.91	0.3564
775.3	366.6	-2.81	-2.54	-2.48	-3.25	0.6743
839.6	447.3	4.25	1.97	2.36	1.64	0.8374
604.8	222.8	0.40	1.72	0.95	0.80	0.1150
675.9	278.3	-1.37	0.86	-0.05	-0.47	0.3060
745.3	359.4	-0.55	0.62	0.45	-0.30	0.5557
801.8	439.7	3.40	2.34	2.65	1.77	0.7360
848.6	512.7	0.94	-1.95	-1.52	-2.32	0.8423
785.0	416.3	0.95	0.66	0.83	-0.03	0.6876
693.1	299.3	-4.95	-2.73	-3.56	-4.0	0.3657

Дальнейшее повышение точности измерения давления и температуры может существенно повысить точность и надежность определения ΔH_{298} . Хотя полученная выше величина $\Delta H_{298} = 29\,000$ кал/моль незначительно отличается от значения ΔH_{298} , рекомендованного в [2], она

лучше согласуется с опытом. Далее она была использована в расчетах давления насыщенного пара, в результате которых были определены взаимосогласованные энтальпии испарения Al_2Br_6 и AlBr_3 , а также уточнена энтальпия плавления AlBr_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stull D.R., Sinke G.C.* JANAF Thermochemical Tables. Washington, 1970.
2. *Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. et al.* Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. V. 3. N.Y., 1993.
3. *Медведев В.А.* Справочные издания АН СССР по термодинамическим свойствам веществ. Цикл экспериментальных исследований термохимических величин. Автореф. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1982.
4. *Fischer W., Rahlfs O.B.* // Z. anorg. allg. Chem. 1932. 205. S.1.
5. *Русин А.Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1976. N 1. С. 32.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. Т. 3. М., 1981.

Поступила в редакцию 17.06.97

УДК 541.183:543.422

ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКРОВ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПРОМОТИРОВАННОГО КАТИОНАМИ СТРОНЦИЯ, БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ

А.Н. Харланов, Н.А. Зубарева, Е.В. Лунина, В.В. Лунин, В.А. Садыков, А.С. Иванова

(кафедра физической химии)

Методами ИК- и ЭПР-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов проведен анализ кислотно-основных свойств поверхности диоксида циркония, промотированного катионами стронция, кальция и бария. Показано, что введение катионов стронция приводит к уменьшению концентрации терминальных гидроксильных групп. Это находит свое отражение в снижении концентрации люисовских кислотных центров с ростом концентрации стронция без изменения их электроноакцепторной способности. Промотирование диоксида циркония катионами кальция способствует повышению электроноакцепторной способности ЛКЦ. Изучены формы адсорбции NO на поверхности окисленных и частично восстановленных стронциево-циркониевых систем.

Промотирование оксида циркония позволяет существенно улучшить его механические свойства и термическую стабильность. Однако свойства поверхности при этом могут значительно измениться.

Известно, что в каталитических превращениях существенную роль играют функциональные группы поверхности катализатора (ОН-группы) и электроноакцепторные центры. Изучение адсорбции простых молекул методом ИК-спектроскопии может дать весьма ценную информацию о природе активных центров подобных систем. В данной работе методом ИК-спектроскопии изучены физико-химические свойства диоксида циркония, промотированного оксидами стронция, кальция и бария. Рассмотрено влияние промотирования на структуру гидроксильного покрова и электроноакцепторные свойства поверхности, изучена адсорбция оксида азота (II). Основное внимание уделено наиболее перспективным стронциево-циркониевым системам.

Экспериментальная часть

Образцы кальциево-, бариево- и стронциево-циркониевых катализаторов были получены по методу соосаждения гидроксидов водным раствором аммиака из раствора нитратов соответствующих элементов, взятых в заданном соотношении. Полученный продукт подвергали сушке с последующим прокаливанием при 700° . Характеристики полученных образцов (содержание промотора, величина удельной поверхности и кристаллическая модификация ZrO_2) приведены в табл.1.

Перед адсорбцией CO и NO катализаторы подвергали двум типам обработки. В первом случае образцы были получены путем прогрева в атмосфере осушенного кислорода при температуре 400° в течение 0,5 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры и откачкой при этой температуре до 10^{-5} мм рт. ст. Такие образцы могли содержать хемосорбированный кислород. Во вто-