

Том 98, номер 9

ISSN 0044-4537

Сентябрь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 9, 2024

К 100-летию лаборатории химической термодинамики МГУ

Предисловие к специальному выпуску, посвященному столетнему юбилею лаборатории химической термодинамики химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

И. А. Успенская 3

Термодинамические свойства титанатов иттрия, $Y_2Ti_2O_7$, и европия, $Eu_2Ti_2O_7$, в области температур 7–1800 К

П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, А. В. Хорошилов, В. Н. Гуськов, О. Н. Кондратьева, М. А. Рюмин, Г. Е. Никифорова, К. С. Гавричев 5

Термодинамические функции гормона бетаметазона валерата

А. В. Князев, Н. Н. Смирнова, О. В. Степанова, С. С. Князева, А. С. Шпилова, С. В. Чупрова 17

Низкотемпературные термодинамические свойства $Cu(C_{11}H_{19}O_2)_2$.

Универсальное описание теплоемкости дипивалоилметанатов металлов

М. А. Беснятов, И. С. Черняйкин, Т. М. Кузин, П. А. Стабников, Н. В. Гельфонд 23

Термодинамические свойства карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами

Н. Н. Смирнова, С. С. Сологубов, А. В. Маркин, С. А. Миленин, Е. А. Татарина, А. М. Музафаров 30

Низкотемпературные термодинамические свойства бис-гексафторацетилацетоната палладия

М. А. Беснятов, Т. М. Кузин, Д. С. Шевелев, Н. В. Гельфонд 38

Низкотемпературная теплоемкость монокристалла вольфрамата цинка

А. Е. Мусихин, Е. Ф. Миллер, Н. В. Гельфонд, В. Н. Шлегель 45

Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $Yb_2O_3 \cdot 2HfO_2$

А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 50

Термодинамические свойства кристаллогидратов $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$

А. А. Новиков, Ло Юнсюй, Л. А. Тифлова, С. В. Курдакова, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская 56

Энтальпия образования и энтальпия решетки оксида висмута, замещенного эрбием

Э. Р. Елбаев, Н. И. Мацкевич, С. А. Лукьянова, В. П. Зайцев, Е. Н. Ткачев 65

О возможности измерения работы выхода электрона труднолетучих материалов методом высокотемпературной масс-спектрометрии

А. Я. Борщевский 69

Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия Y_2O_3 с углеродом при высоких температурах

Ю. И. Фоломейкин, В. Л. Столярова, С. И. Лопатин 82

Масс-спектрометрическое исследование испарения гидроксиапатита до температуры 2200 К

С. И. Лопатин, А. А. Селютин, В. Л. Столярова 88

Фазовые равновесия в системе PrO_x-CoO_x-NiO , структура и содержание кислорода в образующихся оксидах

Е. Е. Соломахина, М. А. Шадрина, А. В. Брюзгина, А. С. Урусова, Т. В. Аксенова, В. А. Черепанов 93

Термодинамическое изучение процессов сорбции газообразного диметилформамида на металлоорганическом каркасе $[\text{Zn}_4(\text{ndc})_4(\text{ur})_2(\text{dmf})]$	101
<i>Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, С. А. Сапченко, Н. В. Гельфонд</i>	
Об оценке температурного смещения химического равновесия	107
<i>Г. Х. Мисиков, М. А. Тойкка, А. М. Тойкка</i>	
Оценка термодинамических характеристик фазовых переходов (гексафторацетилацетонато) (циклооктадиен-1,5) серебра (I)	118
<i>К. В. Жерикова, Е. С. Викулова, Д. П. Пищур, Н. Б. Морозова</i>	
Молекулярно-динамический расчет межфазного натяжения в двухфазной системе жидкий углеводород–вода–ПАВ: от разреженного монослоя ПАВ до сверхплотного	124
<i>А. А. Ванин, Н. А. Волков, Е. Н. Бродская, А. К. Щёкин, Е. А. Турнаева, М. С. Половинкин, Ю. А. Ерошкин</i>	
Термодинамическое моделирование осаждения никельсодержащих пленок из газовой фазы	135
<i>В. А. Шестаков, М. Л. Косинова</i>	
Фазовые равновесия в системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ вблизи температур кипения. I. Моделирование трехкомпонентных систем	140
<i>М. Н. Мамонтов, С. В. Курдакова, И. А. Успенская</i>	
Фазовые равновесия в системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ вблизи температур кипения. II. Моделирование взаимной системы	146
<i>М. Н. Мамонтов, С. В. Курдакова, И. А. Успенская</i>	

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

Предисловие к специальному выпуску, посвященному столетнему юбилею лаборатории химической термодинамики химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

В конце 2023 г. отметила свой столетний юбилей одна из старейших химических лабораторий Московского университета — лаборатория химической термодинамики. Она была организована в 1923 г. по инициативе А. В. Раковского и первоначально называлась лаборатория галургии; с 1930 года по н.вр. лаборатория носит современное название.

Выделение лаборатории как отдельного структурного подразделения химического факультета было связано с тем, что в первой половине двадцатого столетия термодинамика, теоретические основы которой были сформулированы еще в конце XIX столетия, стала находить практическое применение в качестве научной основы разработки и оптимизации различных технологических процессов. Одно из направлений, которое развивал проф. А. В. Раковский на заре становления лаборатории, была разработка методов получения чистых солей для научных и аналитических целей. Успешная реализация поставленных задач позволила организовать выпуск в стране химических реактивов высокой степени чистоты. Начиная с 30-х годов, под руководством проф. Я. И. Герасимова в лаборатории начинают развиваться экспериментальные исследования термодинамических свойств фаз, необходимые для теоретических расчетов процессов получения цветных и тугоплавких металлов, редких элементов, в затем и полупроводниковых соединений. За цикл работ по термодинамике полупроводников чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. Герасимов и проф. Г. Ф. Воронин, возглавлявший лабораторию с 1976 по 2015 г., в составе авторского коллектива были удостоены Государственной премии СССР в области науки и техники (1981). В восьмидесятые и девяностые годы прошлого столетия сотрудниками лаборатории активно развивались электрохимические методы определения термодинамических свойств применительно к объектам различной природы, среди которых несомненным лидером стали сверхпроводящие фазы в керамических системах. В это же время в отдельное направление выделяется термодинамическое моделирование систем разной компонентности, которое становится одним из наиболее востребованных и активно развивающихся направлений исследований в последующие годы.

В начале XXI века получили дальнейшее развитие тенденции, сформировавшиеся в 90-е годы XX столетия; в первую очередь, это ориентация на выполнение работ, имеющих непосредственное практическое применение, и активное привлечение молодежи к выполнению исследовательских проектов. Кооперация с представителями реального сектора экономики позволила не только существенно разнообразить тематику проводимых исследований, но и значительно улучшить финансирование научной деятельности, решить проблему трудоустройства выпускников лаборатории по профилю подготовки.

В настоящее время визитной карточкой лаборатории является гармоничное сочетание расчетных и экспериментальных исследований, что позволяет в полной мере использовать все преимущества химической термодинамики для решения различных фундаментальных и прикладных задач. За последние двадцать лет в лаборатории разработан ряд новых методик и создана оригинальная аппаратура для определения термодинамических свойств веществ различной природы: индивидуальных соединений, смешанных солей и оксидов, гидратов и сольватов, металлоорганических комплексов и растворов в воде и смешанных растворителях. Изучены десятки систем разной компонентности, перспективных для получения новых видов функциональных и конструкционных материалов, разработки новых технологий разделения и очистки веществ, переработки техногенных отходов. Сотрудниками лаборатории разработан ряд программных продуктов, широко используемых в научных исследованиях и учебном процессе как в нашей стране, так и за рубежом. Это программные комплексы PhDi и TERNAPI, программы CrApprgo и Crfit, в которых реализованы новые методы и подходы, разработанные в лаборатории — метод выпуклых оболочек для расчета фазовых равновесий и комбинирование функций Планка—Эйнштейна для аппроксимации температурных зависимостей термодинамических функций индивидуальных веществ.

Успешный опыт моделирования систем разной природы и компонентности позволил сотрудникам лаборатории взяться за амбициозную задачу

создания отечественного программного комплекса для расчетов фазовых и химических равновесий. Этот проект объединил разные термодинамические коллективы РФ в рамках единого консорциума ВУЗов и институтов РАН, что дает основание надеяться, что все планы будут успешно реализованы,

а следующий юбилей лаборатория химической термодинамики отметит новыми достижениями в области фундаментальной и прикладной науки.

*Зав. лабораторией химической термодинамики
профессор Успенская И.А.*

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ ИТТРИЯ, $Y_2Ti_2O_7$, И ЕВРОПИЯ, $Eu_2Ti_2O_7$, В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 7–1800 К¹

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{а, *}, А. В. Гуськов^а, А. В. Хорошилов^а, В. Н. Гуськов^а,
О. Н. Кондратьева^а, М. А. Рюмин^а, Г. Е. Никифорова^а, К. С. Гавричев^а

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

**e-mail: gagarin@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ со структурой пироклора в интервале температур 7–1800 К. Подтверждено существование небольшой пологой аномалии теплоемкости у титаната европия в интервале 10–60 К. Рассчитаны термодинамические свойства (энтропия, изменение энтальпии и приведенной энергии Гиббса). На основании результатов расчета энергии Гиббса образования из оксидов обоих титанатов сделан вывод об их термодинамической стабильности в области высоких температур.

Ключевые слова: титанаты, иттрий, европий, пироклор, теплоемкость, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044453724090012, **EDN:** OOOUDU

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды РЗЭ со структурой пироклора, к которым относятся титанаты РЗЭ $RE_2Ti_2O_7$, активно используются в качестве компонентов высокотемпературных материалов, обладая комплексом полезных свойств — ионной проводимостью [1, 2], высокой оптической прозрачностью [3, 4], нелинейностью [5] и высокой стойкостью к воздействию жесткого излучения [6]. Кроме того, эти соединения имеют обоснованные перспективы применения в качестве термобарьерных материалов [7], материалов с высокой диэлектрической проницаемостью [8], твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах [9], и материалов для безопасной утилизации актинид-содержащих ядерных отходов [10]. Имеется также информация об использовании пироклоров, имеющих высокие температуры плавления и способность легирования переходными металлами, в качестве керамических пигментов [11].

Непременным условием образования пироклоров $A_2B_2O_7$ (рис. П1) является соотношение ионных радиусов ($r_A/r_B > 1.45$). Как результат, в ряду РЗЭ титанатов пироклоры образуются у иттрия и лантаноидов от Sm до Lu [12].

Титанаты РЗЭ могут быть синтезированы различными методами: методом Печини, с использованием в качестве исходных соединений кристаллоги-

дратов нитратов РЗЭ и изопропоксидов титана [13], твердофазным синтезом из оксидов при высокой температуре [14, 15], ростом кристаллов из раствора в расплаве [16], золь–гель-методом [17] и другими.

$Y_2Ti_2O_7$. В настоящее время опубликованная информация о термофизических, в том числе термодинамических, свойствах $Y_2Ti_2O_7$ не является полной или требует подтверждения. Структурные и упругие свойства титаната иттрия были изучены с использованием расчетов из первых принципов [18]. Теплоемкость титаната иттрия со структурой пироклора была изучена в области низких температур в работах [14, 19] методом релаксационной калориметрии с использованием установки PPMS (Quantum Design, Inc.). В работе [14] результаты представлены в графическом виде в интервале температур 1.8–30 К, а в [19] в табличном виде в четырех сериях измерений в области 2–305 К для образцов различной массы. Следует отметить, что в области ниже 10 К теплоемкость самого легкого образца (9.93 мг) лежит ниже других серий (рис. 1а), в то время как около 300 К различие для наиболее массивного образца (31.65 мг) может достигать 5% (рис. 1б) [19].

Авторы [19] связали зависимость величин измеренной теплоемкости от массы образца с недостаточной теплопроводностью вещества, и результаты серии с максимальной массой не учитывали при определении сглаженных термодинамических функций $Y_2Ti_2O_7$. По данным работы [19] значения

¹ Дополнительные материалы к статье размещены на сайте <https://elibrary.ru>

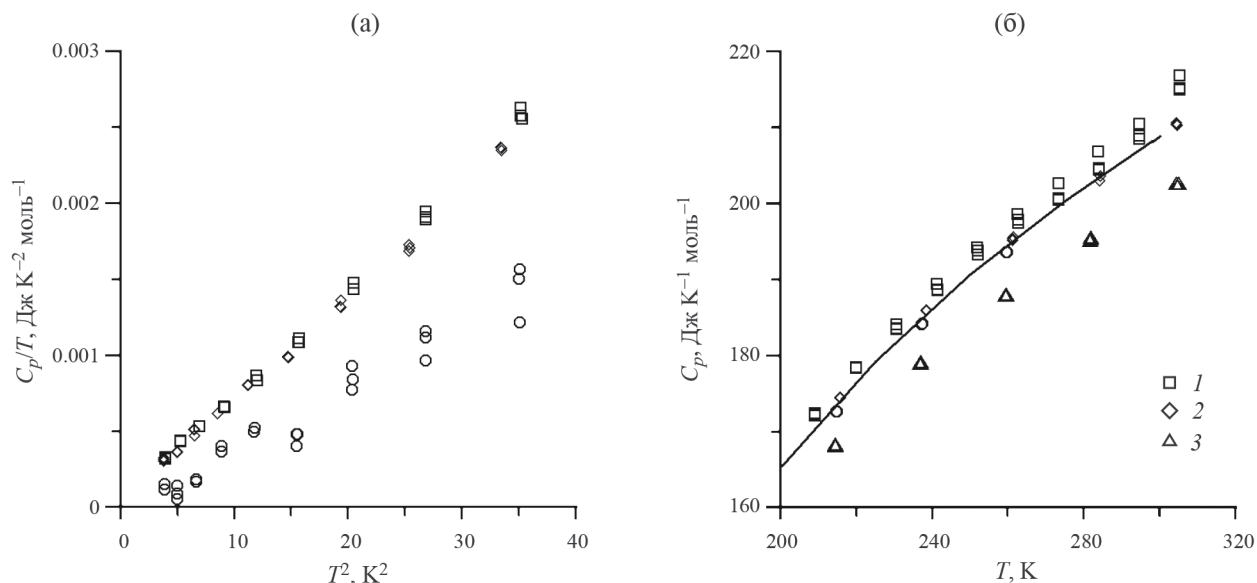


Рис. 1. Зависимости $C_p/T(T^2)$ (а) и теплоемкости (б) образцов $Y_2Ti_2O_7$: а — в области самых низких температур по данным и б — изученных методом релаксационной калориметрии; линией изображена сглаженная теплоемкость из данных для всех образцов. Масса образцов: 9.93 (1), 21.10 (2), 31.65 мг (3).

энтропии и изменения энтальпии при стандартных условиях составляют $S^\circ(298.15\text{ К}) = 211.2\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$ и $H^\circ(298.15\text{ К}) - H^\circ(0) = 34.69\text{ кДж моль}^{-1}$. Данные по теплоемкости титаната иттрия, являющегося диэлектрическим и немагнитным веществом, теплоемкость которого не содержит аномальных электронных вкладов, важны для выделения вкладов магнитных превращений и аномалии Шоттки в теплоемкости титанатов РЗЭ. Температура Дебая $Y_2Ti_2O_7$, оцененная на основании расчетов из первых принципов, составила по данным [19] 967 К.

Информации об изучении температурных зависимостей термодинамических свойств титаната иттрия в области температур выше 305 К в литературе не найдено.

$Eu_2Ti_2O_7$. Информация о теплоемкости титаната европия, изученной методом релаксационной калориметрии, приведена в работе [14] для температурного диапазона 1.8–35 К в виде графика. Авторы сообщили о наличии небольшой пологой аномалии в интервале 5–30 К, которую они выделили с использованием температуры Дебая для титаната иттрия, определенной из теплоемкости этого соединения в [19], и уравнения, связывающего температуру Дебая вещества с мольной массой M_0 и мольным объемом V_0

$$\Theta_D = \infty^2 \sqrt{M_0} \sqrt[3]{V_0}, \quad (1)$$

получив $Q_D(Eu_2Ti_2O_7) = 555\text{ К}$. Помимо этого авторы обнаружили резкий скачек температуры

Дебая, рассчитанной из данных по теплоемкости, около 4 К.

На основании результатов измерений магнитных и оптических свойств, а также данных по теплоемкости, авторы высказали предположение, что обнаруженная аномалия связана со сверхобменным взаимодействием между ионами Eu^{3+} во внутренних и внешних (дефектных) позициях при низкой температуре. В работе [20] авторы обнаружили аномалию магнитных свойств $Eu_2Ti_2O_7$ со структурой пироклора в интервале 10–60 К и сообщили о резком замораживании спинов ниже 35 К. Они сообщили, что наблюдаемое замораживание не является переходом в спиновое стекло и вызвано локальным геометрическим нарушением вращения спинов, обладающих анизотропией (SIA), что приводит к уменьшению свободы движения.

Литературных данных по изучению теплоемкости титаната европия в области выше 35 К не обнаружено.

Энтальпии образования титанатов РЗЭ со структурой пироклора, включая $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$, изучены в работе [16] методом калориметрии сброса в расплав $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ при 976 К. На основании определенных энтальпий растворения титаната иттрия и европия, оксидов иттрия, европия и титана получены энтальпии образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ из оксидов и из простых веществ, приведенные в табл. 1. Помимо экспериментальных величин по энтальпии образования титанатов иттрия и европия, в литературе имеются данные,

Таблица 1. Энтальпии образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ по литературным данным

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{ox}$ (298.15 K)	Источник	$\Delta_f H^\circ$ (298.15 K)	Источник
	кДж/моль		кДж/моль	
$Y_2Ti_2O_7$	-86.2 ± 1.5	[17]	-3874.2 ± 3.0	[17]
	-106	[21]	-3899	[21]
$Eu_2Ti_2O_7$	-106.1 ± 4.2	[17]	-3646.4 ± 9.5	[17]
	-102	[22]		

полученные модельным расчетом [21] и из первых принципов [22].

Целями настоящего исследования являлись: (1) экспериментальное определение теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ тремя независимыми калориметрическими методами для получения согласованных данных в широком температурном диапазоне и определения термодинамических функций, (2) оценка термодинамической стабильности в интервале высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза

Синтез титанатов европия и иттрия осуществляли методом совместного обратного осаждения компонентов с последующим обезвоживанием и высокотемпературным прокаливанием образовавшегося прекурсора. Для синтеза использовали $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 29\%$ Ti (as TiO_2) basis, technical), Eu_2O_3 (99.99%, Ланхит), $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), аммиак водный (“ос.ч.”, Химмед), соляную кислоту (“ос.ч.”, Химмед). Для синтеза $Eu_2Ti_2O_7$ необходимое количество оксида европия растворяли в соляной кислоте. Сульфат титанила и шестиводный хлорид иттрия растворяли в воде. К растворам хлоридов иттрия и европия добавляли при перемешивании раствор сульфата титанила и далее по каплям проводили осаждение гидроксидного прекурсора в растворе аммиака. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 12 ч, затем отделяли центрифугированием. Полученный осадок высушивали в течение 72 ч при $90^\circ C$. После этого спекшийся высушенный образец растирали и отжигали в печи 4 ч при $1500^\circ C$.

Характеризация образцов

Структуры синтезированных образцов и отсутствие в них примесных фаз определены методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Результаты исследования обрабатывали

программой BrukerEVA с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Морфологию образцов и их чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультра-высоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кэВ. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кэВ. В качестве детектора использовали BSE (BackscatteredElectrons)-детектор. Для определения состава поверхности использовали EDX-спектрометр при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Методы калориметрии (релаксационная, адиабатическая, ДСК)

Измерения теплоемкости титанатов иттрия и европия в области температур ниже 40 К выполнены методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (Quantum Design, Inc. [23]) при охлаждении образца. Неопределенность при измерении теплоемкости методом релаксационной калориметрии составляет $\pm 5\%$. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина около 1 мм) прессованием из порошкообразных титаната иттрия и европия с последующим отжигом при 1673 К в течение 4 ч.

Измерение теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ при температурах от 7 до 326 К проводили методом адиабатической калориметрии на автоматической установке БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Температуру измеряли с помощью железо-родиевого термометра, прокалиброванного во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90). Проверку качества получаемых значений теплоемкости оценивали по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, которые показали, что в области температур 50–340 К отклонение от литературных значений [24] не превышает 0.25%, а в интервале 10–50 К – 2%.

В области высоких температур (317–1817 К) измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH. Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN

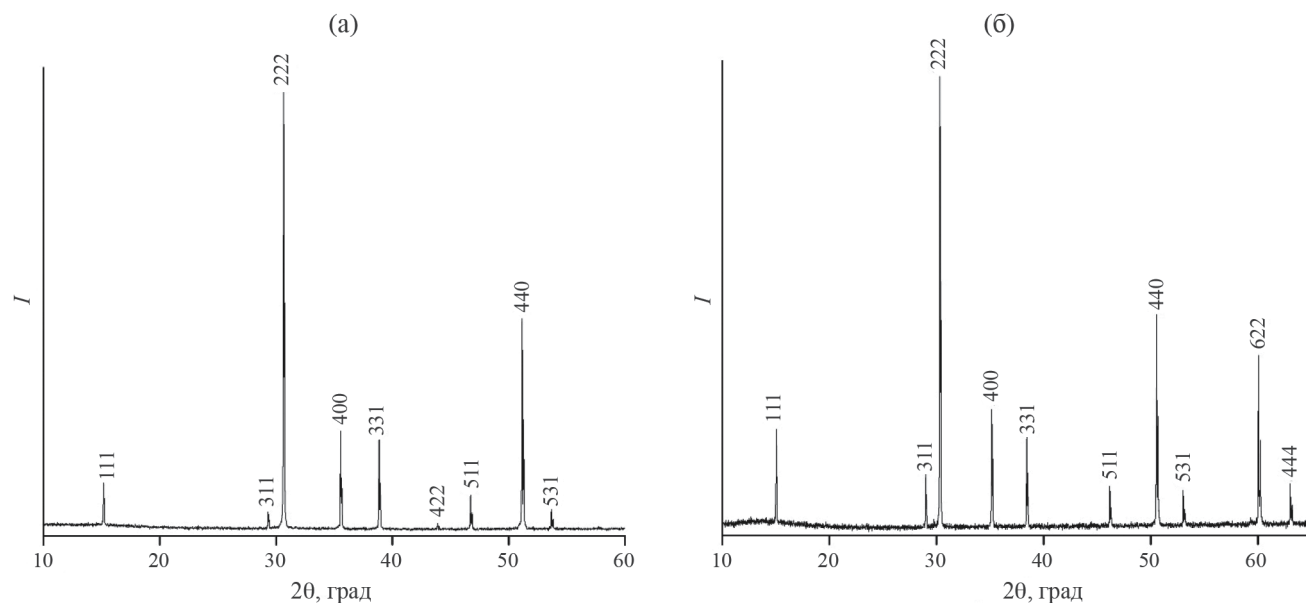


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $Y_2Ti_2O_7$ (а) и $Eu_2Ti_2O_7$ (б).

ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 К/мин. Перед измерениями проводили калибровку прибора по металлическим стандартам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Pd). Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 К, до 3% и от 1 до 3.5%, соответственно. Для проверки качества работы установки выполняли измерения теплоемкости корунда.

Более детально методики измерений калориметрическими методами изложены в работе [25].

Молярную массу $Y_2Ti_2O_7$ принимали равной 385.5389 г/моль, а $Eu_2Ti_2O_7$ —511.6552 г/моль, соответственно, по рекомендованным в [26] значениям атомных масс.

Математическая обработка температурных зависимостей теплоемкости

Сглаживание температурных зависимостей теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ выполнено с использованием полиномов $C_p = \sum_0^j A \times T^j$ (j от 0 до 8) для нескольких интервалов температуры. В области высоких температур сглаживание проведено с использованием уравнения Майера—Келли ($C_p = A + B \times T + C/T^2$) [27].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с данными рентгенофазового анализа образцы титанатов иттрия и европия

являлись однофазными и имели структуру пирохлора (рис. 2), по результатам EDX спектроскопии они не содержали примесных элементов (рис. П2а и П2б), а соотношение металлов (RE: Ti) в них отвечает стехиометрическому в пределах ошибки эксперимента. Изучение распределения элементов в образцах показало их равномерность (рис. П3а—3д и П4а—4д).

По данным электронной микроскопии все образцы состояли из кристаллитов размером более 100 нм (рис. П5а, 5б), что подтверждалось анализом дифракционных отражений с помощью соотношения Дебая—Шерера.

Измерение теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ выполнено методом релаксационной калориметрии в области 40.39–7.20 К (масса образца 14.81 мг, 17 экспериментальных точек), и 36.56–7.23 К (масса образца 41.33 мг, 17 экспериментальных точек) соответственно (табл. П1).

Изучение теплоемкости методом адиабатической калориметрии выполнено для $Y_2Ti_2O_7$ (масса образца 2.33651 г) в области температур 7.21–329.76 К в 127 экспериментальных точках (табл. П2) и 6.28–326.67 К в 128 экспериментальных точках для $Eu_2Ti_2O_7$ (масса образца 2.91768 г) (табл. П3).

В области ниже 30 К результаты адиабатических измерений для $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в данной работе методом релаксационной калориметрии (рис. 3).

Сравнение величин теплоемкости $Y_2Ti_2O_7$, полученных в [19] и в настоящей работе показало, что

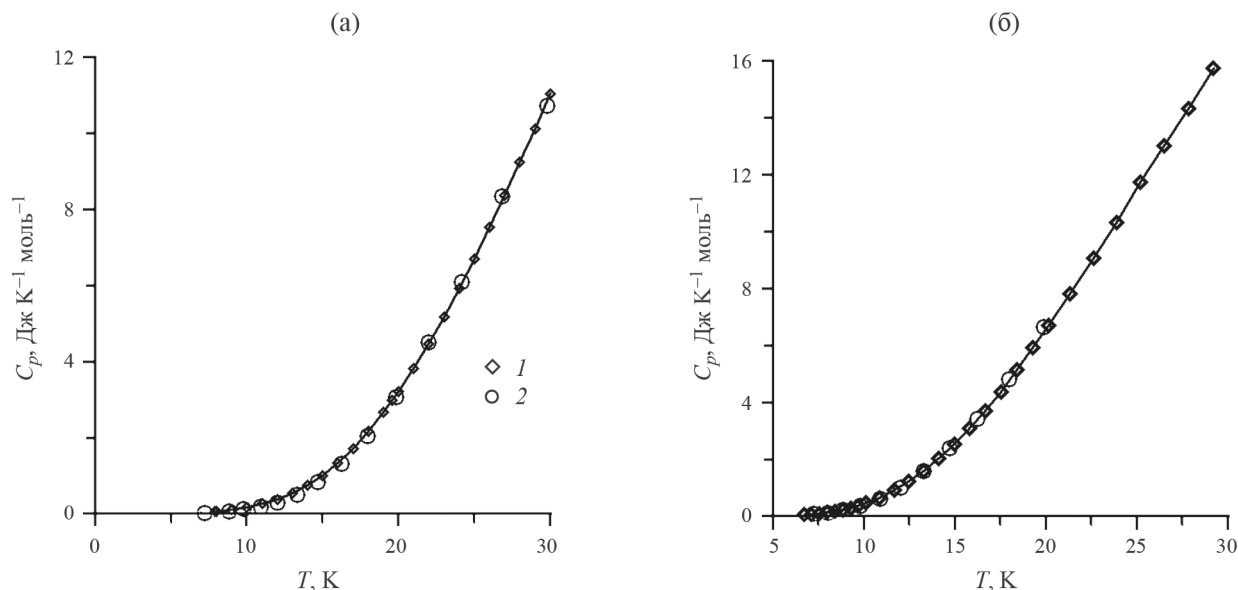


Рис. 3. Сопоставление данных по теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б): адиабатическая (1) и релаксационная (2) калориметрия.

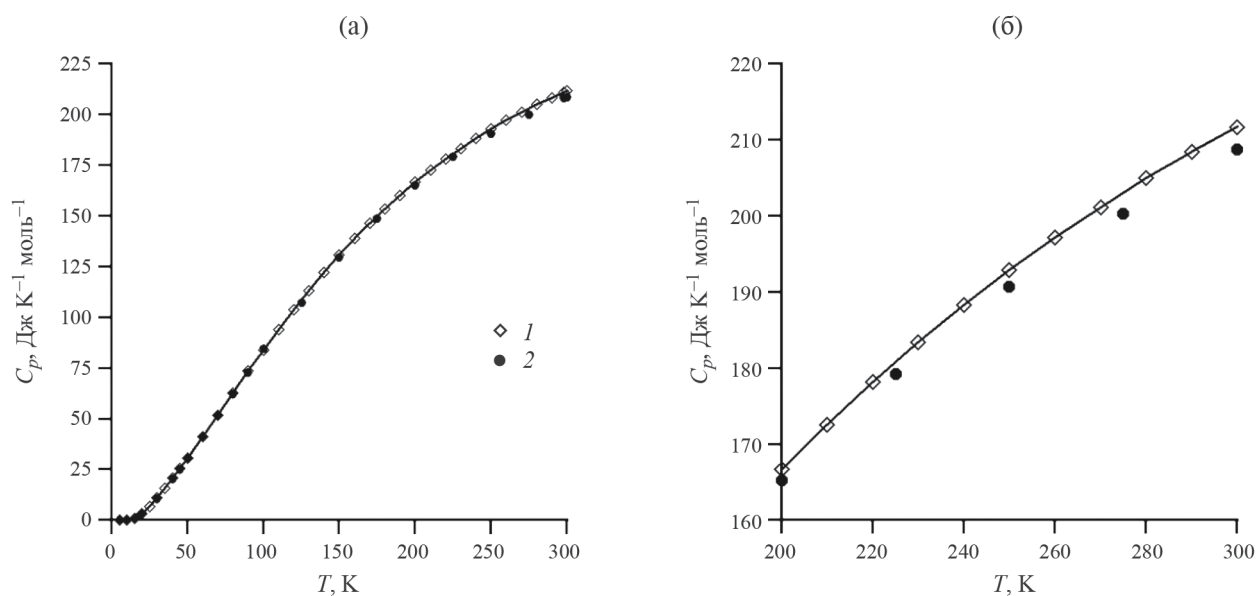


Рис. 4. Теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур (а) и в области 200–300 К (б); 1 – данные настоящей работы, 2 – данные работы [19].

ниже 150 К данные удовлетворительно согласуются (рис. 4а), а выше этой температуры наблюдается систематическое отклонение данных [19], полученных методом релаксационной калориметрии (рис. 4б).

Сопоставление температурных зависимостей теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области ниже 30 К, приведенных в работе [14] (данные получены нами

путем оцифровки графика) и полученных в настоящем исследовании, показано на рис. 5. Видно, что начиная с 15 К полученная нами кривая теплоемкости постепенно отклоняется от данных [14]. Визуально выраженных особенностей теплоемкости в области 10–30 К не выявлено.

В связи с литературными данными о наличии аномалии магнитных свойств и теплоемкости

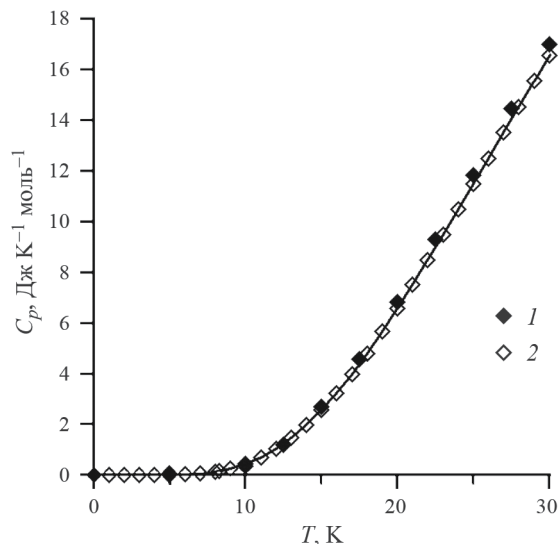


Рис. 5. Сравнение теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по данным [14] (1) и настоящей работы (2).

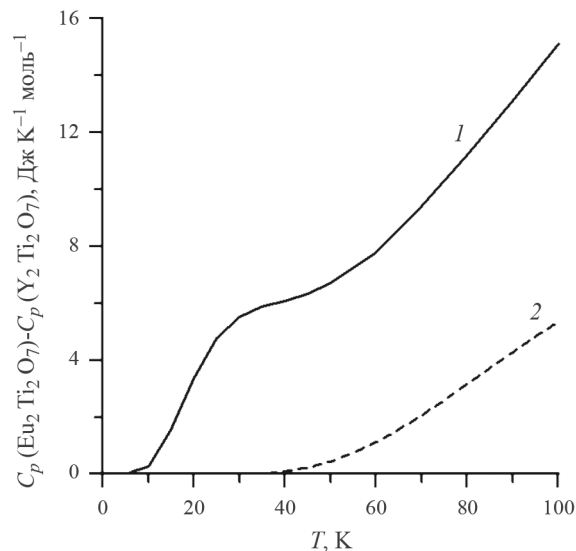


Рис. 6. Разность теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1) и теплоемкость аномалии Шоттки для уровня 250 см^{-1} (2).

$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области температур ниже 30 К [14, 20] проведен детальный анализ формы температурной зависимости теплоемкости, для чего определили разность сглаженных значений теплоемкости титаната европия и диамагнитного $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур, рис. 6. Известно, что у иона Eu^{3+} первый электронный уровень лежит достаточно высоко (порядка $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$) [28, 29], вследствие чего аномалия Шоттки проявляется начиная с $\sim 60\text{ К}$. На рис. 6 можно видеть, что в интервале от 10 до 60 К разность теплоемкостей титанатов европия и иттрия имеет небольшой пологий максимум, который подтверждает существование необычной аномалии теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, обнаруженной ранее в [14], и связанной авторами с магнитными свойствами европия. Значительное увеличение разности в области выше 60 К объясняется возрастанием аномальной теплоемкости Шоттки, вызванной термическим заселением первого электронного уровня иона европия Eu^{3+} . Для иллюстрации на рис. 6 показана аномальная теплоемкость Шоттки для энергетического уровня 250 см^{-1} , которая становится значимой выше 40 К.

В области температур, изученной методом адиабатической калориметрии ($6.71\text{--}326.67\text{ К}$), других аномалий теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не выявлено (рис. Пб).

Теплоемкость в области высоких температур была определена в интервале температур $317\text{--}1817\text{ К}$ на образцах массой 43.04 мг ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и 57.12 мг ($\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Известно, что данные, полученные методом ДСК, могут иметь систематическую ошибку вследствие неучтенного

теплообмена. Изучение параметров кривых $C_p(T)$ для титанатов иттрия и европия показало, что они могут быть удовлетворительно состыкованы, поскольку производные зависимостей теплоемкости от температуры, полученных методами адиабатической калориметрии и ДСК, весьма близки. Анализ полученных методом ДСК температурных зависимостей $C_p(T)$ для изученных титанатов показал, что они систематически отличаются от данных адиабатической калориметрии для $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на 7.75 , а для $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на $4.49\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$. В соответствии с этими значениями проведена корректировка данных по теплоемкости титанатов иттрия и европия на указанные выше величины. В результате, теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ могут быть представлены в виде следующих уравнений Майера–Келли [29]:

$$C_p(\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 320\text{--}1800\text{ К}) = 242.00 + 0.033787 \times T - 3634500 \times T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p(\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 320\text{--}1800\text{ К}) = 260.476 + 0.0358683 \times T - 3622420 \times T^{-2}. \quad (3)$$

Сглаживание температурных зависимостей теплоемкости титанатов иттрия и европия было выполнено полиномами $C_p = \sum_0^j A \times T^j$ (j от 0 до 8), коэффициенты которых приведены в табл. П4, П5.

Вид температурной зависимости теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в изученном диапазоне температур приведен на рис. 7.

Разброс экспериментальных точек для $Y_2Ti_2O_7$ в интервале 30–1800 К не превышает 0.8%, увеличиваясь до 1.5% в области самых низких температур (рис. П7). Для титаната европия разброс экспериментальных точек в интервале температур 30–1800 не превышает 0.5% (рис. П8). Там же приведен также разброс точек для $Eu_2Ti_2O_7$ в случае сглаживания в области высоких температур уравнением Майера–Келли (уравнения (2), (3)), на основании которого можно сделать вывод о применимости этого уравнения для экстраполяции теплоемкости титанатов РЗЭ в область более высоких температур.

На основании сглаженных значений теплоемкости рассчитаны термодинамические функции $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ во всем изученном температурном диапазоне (табл. 2, 3).

Термодинамические величины для температуры 298.15 К приведены в табл. 4.

Оценка термодинамической стабильности

Стабильность титанатов иттрия и европия в области высоких температур по отношению к составляющим оксидам может быть оценена по величине энергии Гиббса реакции $RE_2O_3 + 2TiO_2 = RE_2Ti_2O_7$. Уравнение для расчета энергии Гиббса образования из оксидов можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{ox}^\circ(T) = & \Delta_f H_{ox}^\circ(T) - T \times \\ & \times \{ \Delta_f S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) + \\ & + [S^\circ(RE_2Ti_2O_7, (T - 298\text{ К})) - \\ & - S^\circ(RE_2O_3, (T - 298\text{ К})) - \\ & - 2 \times S^\circ(TiO_2, (T - 298\text{ К}))] \}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{ox}^\circ(T) = & \Delta_f H^\circ(RE_2Ti_2O_7, T) - \\ & - \Delta_f H^\circ(RE_2O_3, T) - 2 \times \Delta_f H^\circ(TiO_2, T), \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) = \\ = S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) - S^\circ(RE_2O_3, 298\text{ К}) - \\ - 2 \times S^\circ(TiO_2, 298\text{ К}). \end{aligned} \quad (5)$$

В табл. 5 приведены найденные в литературе и полученные в настоящей работе значения термодинамических величин, использованные при расчете энергии Гиббса образования титанатов иттрия и европия из оксидов.

Оценка значений энергии Гиббса титанатов иттрия и европия выполнена от комнатной температуры до 1800 К. Известно, что оксид европия

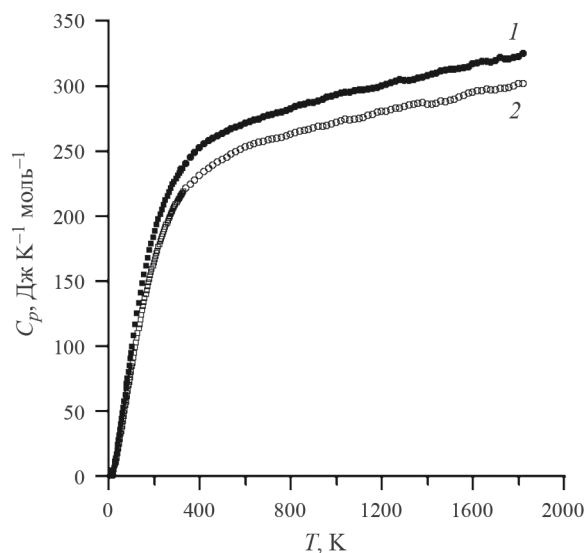


Рис. 7. Теплоемкость титанатов европия (1) и иттрия (2): $\circ$ – данные ДСК, $\square$ – адиабатическая калориметрия.

претерпевает структурный переход из кубической в моноклинную фазу при температуре около 1350 К [31]. Приведенная в [31] энтальпия перехода составляет 9 ± 3 кДж/моль, а разница в теплоемкости обеих фаз в области выше 1350 К не превышает 0.5%. Соответствующие величины были учтены при расчете $\Delta_f G_{ox}^\circ$ (1300–1800 К).

Вид температурных зависимостей $\Delta_f G_{ox}^\circ = f(T)$ титанатов иттрия и европия представлен на рис. 8. Можно видеть, что для $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ энергия Гиббса образования из оксидов имеет отрицательные значения в области высоких температур (до 1800 К), что позволяет судить о стабильности этих титанатов. Приведенные зависимости $\Delta_f G_{ox}^\circ = f(T)$ разнонаправлены, что, по нашему мнению, является следствием действия энтропийного фактора.

ВЫВОДЫ

1. По результатам измерения теплоемкости титанатов иттрия и европия тремя независимыми калориметрическими методами впервые получены согласованные значения теплоемкости в области температур 2–1800 К.
2. Определены сглаженные температурные зависимости теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.
3. Подтверждено наличие пологой аномалии на температурной зависимости теплоемкости $Eu_2Ti_2O_7$ в области температур 10–60 К, которая может свидетельствовать об изменении магнитных свойств.

Таблица 2. Термодинамические функции титаната иттрия Y₂Ti₂O₇

<i>T</i> , К	<i>C</i> _{<i>p</i>} [°] , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S</i> [°] (<i>T</i>)- <i>S</i> [°] (0), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H</i> [°] (<i>T</i>)- <i>H</i> [°] (0), Дж моль ⁻¹	<i>Φ</i> [°] (<i>T</i>), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
5	0.01058	0.002645	0.01058	0.0005290
10	0.1809	0.04310	0.3460	0.008500
15	1.011	0.2375	2.877	0.04568
20	3.226	0.7983	12.89	0.1538
25	6.716	1.871	37.26	0.3810
30	11.05	3.470	81.43	0.7557
35	15.79	5.526	148.4	1.285
40	20.72	7.955	239.6	1.964
45	25.73	10.68	355.8	2.779
50	30.79	13.66	497.0	3.716
60	41.17	20.18	856.5	5.907
70	51.87	27.33	1321	8.450
80	62.84	34.97	1895	11.28
90	73.59	42.99	2577	14.36
100	84.00	51.29	3365	17.63
110	94.15	59.77	4256	21.08
120	104.0	68.39	5247	24.66
130	113.4	77.09	6335	28.36
140	122.4	85.83	7514	32.15
150	130.9	94.56	8782	36.02
160	139.0	103.3	10130	39.95
170	146.6	111.9	11560	43.93
180	153.7	120.5	13060	47.95
190	160.4	129.0	14630	51.99
200	166.7	137.4	16270	56.05
210	172.6	145.7	17960	60.12
220	178.2	153.8	19720	64.20
230	183.4	161.9	21530	68.27
240	188.3	169.8	23390	72.33
250	192.9	177.6	25290	76.39
260	197.2	185.2	27240	80.43
270	201.2	192.7	29230	84.45
280	205.0	200.1	31270	88.45
290	208.5	207.4	33330	92.42
298.15	211.1±0.6	213.2±0.6	35040±105	95.64±0.29
300	211.7	214.5	35430	96.37
310	214.6	221.5	37570	100.3
320	217.3	228.3	39730	104.2
330	219.8	235.1	41910	108.1
340	222.0	241.7	44120	111.9
350	224.2	248.1	46350	115.7
400	232.8	278.6	57790	134.2
500	244.4	331.9	81690	168.6
600	252.2	377.2	106500	199.7
700	258.2	416.6	132100	227.9

Таблица 2. Окончание

<i>T</i> , К	<i>C_p^o</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S^o(T) - S^o(0)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H^o(T) - H^o(0)</i> , Дж моль ⁻¹	<i>Φ^o(T)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
800	263.3	451.4	158200	253.7
900	267.9	482.7	184700	277.4
1000	272.1	511.1	211700	299.4
1100	276.2	537.2	239100	319.8
1200	280.0	561.4	267000	339.0
1300	283.8	584.0	295100	357.0
1400	287.4	605.2	323700	374.0
1500	291.1	625.1	352600	390.0
1600	294.64	644.0	381900	405.3
1700	298.18	662.0	411600	419.9
1800	301.69	679.1	441600	433.8
1817	302.29	682.0	446700	436.1

Примечание. $\Phi^o(T) = - [(H^o(T) - H^o(0))/T - S^o(T)]$.
Курсивом даны значения термодинамических функций в области экстраполяции к 0 К.

Таблица 3. Термодинамические функции титаната европия $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

<i>T</i> , К	<i>C_p^o</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S^o(T) - S^o(0)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H^o(T) - H^o(0)</i> , Дж моль ⁻¹	<i>Φ^o(T)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
5	0.01337	0.002673	0.01114	0.0004456
10	0.4434	0.08645	0.7216	0.01429
15	2.565	0.5996	7.401	0.1062
20	6.575	1.852	29.65	0.3695
25	11.49	3.840	74.66	0.8539
30	16.57	6.384	144.8	1.557
35	21.67	9.321	240.4	2.453
40	26.81	12.55	361.6	3.510
45	32.07	16.01	508.7	4.705
50	37.50	19.67	682.6	6.017
60	48.94	27.51	1114	8.936
70	61.30	35.97	1664	12.19
80	74.04	44.98	2341	15.72
90	86.71	54.43	3145	19.49
100	99.10	64.22	4074	23.47
110	111.0	74.22	5125	27.63
120	122.3	84.37	6293	31.93
130	132.9	94.59	7570	36.36
140	142.8	104.8	8949	40.88
150	152.0	115.0	10420	45.49
160	160.4	125.1	11990	50.14
170	168.2	135.0	13630	54.84
180	175.5	144.8	15350	59.57
190	182.1	154.5	17140	64.32
200	188.3	164.0	18990	69.06
210	194.1	173.3	20900	73.81

Таблица 3. (окончание)

$T, \text{ K}$	$C_p^\circ, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{ Дж моль}^{-1}$	$\Phi^\circ(T), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
220	199.4	182.5	22870	78.54
230	204.4	191.5	24890	83.26
240	209.0	200.3	26960	87.95
250	213.4	208.9	29070	92.62
260	217.4	217.3	31220	97.25
270	221.2	225.6	33420	101.8
280	224.8	233.7	35650	106.4
290	228.0	241.7	37910	110.9
298.15	230.5±0.7	248.0±0.8	39780±120	114.6±0.3
300	231.1	249.5	40210	115.4
310	233.9	257.1	42530	119.9
320	236.5	264.6	44890	124.3
330	239.2	271.9	47260	128.6
340	241.6	279.0	49670	133.0
350	243.8	286.1	52100	137.2
400	252.8	319.3	64520	157.9
500	264.3	377.0	90430	196.2
600	271.9	425.9	117300	230.5
700	277.9	468.3	144800	261.5
800	283.2	505.8	172800	289.7
900	288.0	539.4	201400	315.6
1000	292.6	570.0	230400	339.6
1100	296.9	598.1	259900	361.8
1200	301.1	624.1	289800	382.6
1300	305.2	648.3	320100	402.1
1400	309.1	671.1	350800	420.5
1500	312.9	692.5	381900	437.9
1600	316.5	712.9	413400	454.5
1700	320.1	732.2	445200	470.3
1800	323.6	750.6	477400	485.3
1817	324.1	753.6	482900	487.8

Примечание. $\Phi^\circ(T) = - [(H^\circ(T) - H^\circ(0))/T - S^\circ(T)]$.
Курсивом даны значения термодинамических функций в области экстраполяции к 0 К.

Таблица 4. Термодинамические свойства титанатов иттрия и европия при температуре 298.15 К

Параметр	Единицы	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$C_p^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	211.1±0.6	230.5±0.7
$S^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	213.2±0.8	248.0±0.8
$H^\circ(298.15\text{K}) - H^\circ(0)$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	35040±105	39780±120
$\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ [17]	кДж моль^{-1}	-3874.2±3.0	-3646.4±9.5
$\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(298.15\text{K})$ [17]	кДж моль^{-1}	-86.2±1.5	-106.1±4.2
$\Delta_f G^\circ_{\text{ox}}(298.15\text{K})$	кДж моль^{-1}	-84.6±1.6	-111.3±4.5
$\Delta_f S^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	11.36±0.63	11.016±2.30

Таблица 5. Значения термодинамических величин, использованных при расчете энергии Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ из оксидов

Параметр	$Y_2Ti_2O_7$	$Eu_2Ti_2O_7$	Y_2O_3	C-Eu $_2O_3$	TiO $_2$
$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$, кДж моль $^{-1}$	-3874.2 ± 3.0 [17]	-3646.4 ± 9.5 [17]	-1904.975 ± 4.184 [30,34]	-1650.4 ± 4.0 [31]	-944.747 ± 1.674 [32]
$S^\circ(298.15\text{ K})$, Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	$211.1 \pm 0.6^*$	$248.0 \pm 0.7^*$	98.96 [33]	136.4 ± 2.0 [31]	50.292 [32]
$S_f^\circ(298.15\text{ K})$, Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	11.356*	11.016*			

* Настоящая работа.

4. Рассчитаны энергии Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ из оксидов в области высоких температур, на основании которых сделано заключение о стабильности изученных титанатов.

Настоящее исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН на выполнение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kramer S.A., Tuller H.L. // Solid State Ionics. 1995. V.82. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00156-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00156-Z).
- Norby T. // J. Mater. Chem. 2001. V.11. P. 11.
<https://doi.org/10.1039/B003463K>.
- Wang Z., Wang X., Zhou G., et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V.39. P. 3229.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.018>.
- Saif M., Shebl M., Mbarek A., et al. // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 2015. V.301. P. 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.12.014>
- Shi F.W., Meng X.J., Wang G.S., et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2005. V.370. P. 277.
doi:10.1016/j.physb.2005.09.023.
- Lumpkin G.R., Pruneda M., Rios S., et al. // J. Solid State Chem. 2007. V.180. P. 1512.
doi:10.1016/j.jssc.2007.01.028.
- Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T., et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V.205. P. 938.
doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
- Ren W., Trolrier-McKinstry S., Randall C.A., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V.89. P. 767.
<https://doi.org/10.1063/1.1328408>
- Wuensch B.J., Eberman K.W., Heremans C., et al. // Solid State Ionics. 2000. V.129. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00320-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00320-3)
- Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. V.95. P. 5949.
<https://doi.org/10.1063/1.1707213>.
- Matteucci F., Cruciani G., Dondi M., et al. // Acta Mater. 2007. V.55. P. 2229.
doi:10.1016/j.actamat.2006.11.008.
- Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V.15. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8).
- Cioatera N., Voinea E.A., Panaintescu E., et al. // Ceram. Int. 2016. V.42. P. 1492.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.095>.
- Dasgupta P., Jana Y.M., Nag Chattopadhyay A., et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V.68. P. 347.
doi:10.1016/j.jpcs.2006.11.022.
- Garbout A., Ben Taazayet-Belgacem I., Férid M. // J. Alloys and Compd. 2013. V.573. P. 43.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.279>.
- Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., et al. // J. Alloys Compd. 2014. V.605. P. 63.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>.

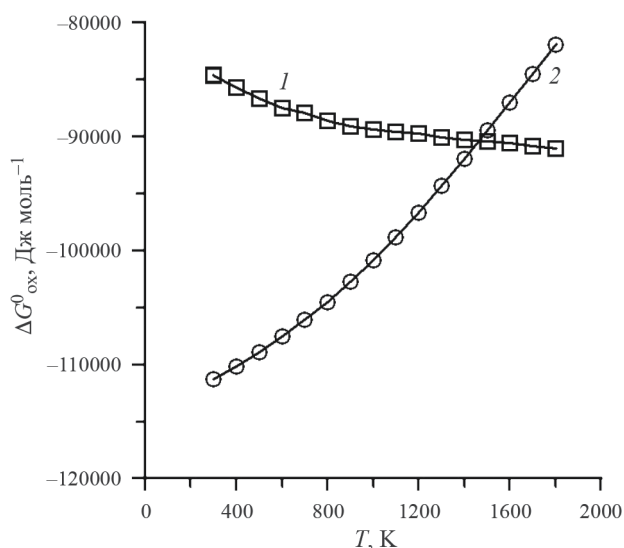


Рис. 8. Энергия Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ (1) и $Eu_2Ti_2O_7$ (2) из оксидов в интервале 298–1800 К.

17. *Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E., et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V.177. P. 1858.
doi:10.1016/j.jssc.2004.01.009
18. *Pruneda J.M., Artacho E.* // Phys. Rev. B. 2005. V.72. P. 085107.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085107
19. *Johnson M.B., James D.D., Bourque A., et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V.182. P. 725.
doi:10.1016/j.jssc.2008.12.027
20. *Pal A., Singh A., Ghosh A.K., et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V.462. P. 1.
https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.060
21. *Reznitskii L.A.* // Inorganic Materials. 1993. V.29. P. [Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 9. С. 1310.]
22. *Kowalski P.M.* // Scripta mater. 2020. V.189. P. 7.
https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.048
23. *Rosen P.F., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodynamics. 2020. V.141. P. 105974.
https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974.
24. *Sabbah, R., Xu-wu, A., Chickos, et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V.331. P. 93–204.
https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X
25. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97.
https://doi.org/10.1134/S0020168520010148
- [Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102]
26. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., et al.* // Pure Appl. Chem. 2022. V.94. No.5. P. 573.
https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603.
27. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V.54. P. 3243.
doi: 10.1021/ja01347a029.
28. *Westrum E.F., Chirico R.D., Gruber J.B.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V.12. P. 717.
https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90169-X.
29. *Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P., et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V.37. P. 131.
doi:10.1016/j.jct.2004.07.031.
30. Термические константы веществ. Справочник под ред. Глушко В.П. Москва 1965–1982.
http: // www.chem.msu.ru.
31. *Könings R.J.M., Beneš O., Kovács A., et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V.43. P. 013101.
doi: 10.1063/1.4825256
32. *Chase M.W.*, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. American Chemical Society. 1998.
33. *Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Golushina L.N., et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1993. V. 67. P. 1554.
[Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н., и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67 № 8 С. 1731–1733.]

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГОРМОНА БЕТАМЕТАЗОНА ВАЛЕРАТА

© 2024 г. А. В. Князев^{а, *}, Н. Н. Смирнова^а, О. В. Степанова^а, С. С. Князева^а, А. С. Шипилова^а,
С. В. Чупрова^а

^аНижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: knyazevav@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2023 г.

После доработки 11.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

Методом точной вакуумной адиабатической калориметрии впервые была измерена температурная зависимость теплоемкости бетаметазона валерата в диапазоне от 5.5 до 346 К. Исходя из экспериментальных данных, были определены термодинамические функции бетаметазона валерата, а именно теплоемкость, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для интервала температур от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Низкотемпературная порошковая рентгенография использовалась для определения коэффициентов теплового расширения.

Ключевые слова: бетаметазона валерат, гормон, адиабатическая вакуумная калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции, низкотемпературная рентгенография

DOI: 10.31857/S0044453724090022, **EDN:** OOIWNG

ВВЕДЕНИЕ

Бетаметазона валерат (CAS: 2152-44-5) с брутто-формулой $C_{27}H_{37}FO_6$ представляет собой синтетический эфир глюкокортикоида. Бетаметазона валерат часто используется для лечения легкой экземы с хорошей эффективностью и меньшей частотой побочных эффектов, вызванных стероидами, из-за его более низкой активности по сравнению с другими глюкокортикоидами. Бетаметазона валерат доступен в виде кремов, мазей, лосьонов и пенки для местного применения [1–3].

Бетаметазона валерат представляет собой кристаллический порошок от белого до практически белого цвета без запаха, практически нерастворимый в воде, легко растворимый в ацетоне и хлороформе, растворимый в спирте и слабо растворимый в бензоле и эфире.

Эта работа является продолжением систематических исследований гормонов. Ранее в статьях [4–8] мы исследовали термодинамические и структурные свойства гормонов. Цели данной работы включают калориметрическое определение стандартных термодинамических функций бетаметазона валерата с целью описания процессов с его участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец

Образец бетаметазона валерата приобретен у компании Sinoway Industrial (Shanghai). Согласно сертификату содержание примесей в образце составило не более 1.0%, что позволило сделать нам вывод о том, что исследуемый бетаметазона валерат представляет собой индивидуальное кристаллическое соединение.

Аппаратура и процедура измерений

Для измерения теплоемкости испытуемого вещества в диапазоне от 5.5 до 346 К использовали прецизионный вакуумный адиабатический калориметр БКТ-3.0 с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методика эксперимента представлены в работе [9]. Перед началом работы на установке с исследуемыми образцами была измерена теплоемкость меди марки “ОСЧ 11-4” высокой чистоты, эталонных образцов синтетического корунда и бензойной кислоты К-2. Анализ результатов показал, что погрешность измерения теплоемкости вещества при гелиевых температурах находилась в пределах $\pm 1\%$, при повышении температуры до 40 К она снизилась до $\pm 0.5\%$ и была равна $\pm 0.2\%$ при $T > 40$ К.

Для исследования теплового расширения бетаметазона валерата в интервале температур от 150 до 375 К использовали порошковый дифрактометр XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_α -излучение, съемка на отражение $\theta-2\theta$) с шагом сканирования 0.02° в интервале от $5-60^\circ$ и низкотемпературную приставку ТТК-450 Anton Paar. Результатом эксперимента являлась серия рентгенограмм, полученных при определенных температурах с шагом в 25К.

загруженного в калориметрическую ампулу вакуумного адиабатического калориметра БКТ-3.0, составляла 0.5837 г. 167 экспериментальных значения были получены в трех сериях экспериментов (табл. 1). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 5.5 до 346 К. Методом наименьших квадратов получены полиномиальные уравнения зависимости теплоемкости от температуры:

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 5.5 до 346 К. Масса образца,

$$C_p^o = A_1 + B_1(T/30) + C_1(T/30)^2 + D_1(T/30)^3 + E_1(T/30)^4 + F_1(T/30)^5 + G_1(T/30)^6 + H_1(T/30)^7 + I_1(T/30)^8 + J_1(T/30)^9, \tag{1}$$

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости бетаметазона валерата, $M = 476.2089 \text{ г моль}^{-1}$.

$T, \text{ К}$	$C_p^o, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p^o, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$C_p^o, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Серия 1		11.65	12.80	Серия 2	
5.51	1.450	12.24	14.37	47.78	106.2
5.74	1.710	12.86	15.76	50.62	113.2
5.91	1.830	13.50	17.06	53.09	119.1
6.08	1.980	14.15	18.64	55.56	124.8
6.25	2.162	14.81	19.99	58.05	131.0
6.43	2.366	15.48	21.45	60.54	136.5
6.61	2.602	16.16	23.16	63.04	142.5
6.77	2.796	16.84	24.62	65.55	148.4
6.93	3.095	17.54	26.43	68.07	154.4
7.10	3.295	18.23	28.29	70.59	160.6
7.27	3.618	18.98	30.34	73.10	166.1
7.45	3.828	19.65	32.14	75.61	171.8
7.62	4.154	20.45	34.57	78.12	177.6
7.79	4.559	21.80	38.41	80.64	182.9
7.95	4.815	23.93	44.18	83.01	188.3
8.13	5.044	26.14	50.19	Серия 3	
8.30	5.429	28.38	56.51	82.15	186.3
8.48	5.811	30.66	62.98	85.27	194.3
8.65	6.251	32.97	69.28	86.76	197.8
8.82	6.517	35.31	75.39	89.85	205.5
9.00	6.811	37.68	81.52	92.82	212.3
9.17	7.244	40.07	87.47	95.80	219.1
9.36	7.644	42.48	93.36	98.77	225.9
9.54	8.058	44.90	99.35	101.75	232.1
9.72	8.466	47.34	105.1	104.72	238.3
9.91	8.924	49.80	111.1	107.69	244.9
10.09	9.300	52.26	117.0	110.66	250.9
10.47	10.17	54.74	122.9	113.62	257.2
11.05	11.47	57.22	128.9	116.58	263.1

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p^o, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C_p^o, Дж K^{-1} моль^{-1}$	T, K	$C_p^o, Дж K^{-1} моль^{-1}$
119.54	269.6	198.25	424.3	275.96	587.4
122.50	275.7	201.12	429.0	278.80	594.1
125.45	281.5	203.99	434.9	281.64	600.5
128.40	287.7	206.85	440.2	284.48	607.0
131.35	293.4	209.72	445.9	287.31	614.2
134.31	299.2	212.59	451.5	290.14	620.5
137.25	305.3	215.45	456.7	292.97	627.1
140.19	311.1	218.31	463.3	295.79	633.0
143.12	316.8	221.18	468.9	298.60	639.1
146.05	322.5	224.04	473.8	301.41	646.0
148.97	328.9	226.87	480.0	304.21	652.2
151.90	334.4	229.73	486.9	307.01	658.3
154.82	340.1	232.60	493.8	309.76	664.0
157.74	345.4	235.46	499.5	312.56	672.1
160.65	351.5	238.32	505.8	315.36	677.5
163.56	356.8	241.18	512.0	318.16	683.6
166.47	362.8	244.04	517.8	320.95	690.3
169.37	368.1	246.90	523.4	323.74	696.7
172.28	374.2	249.76	529.3	326.53	701.9
175.18	379.9	252.62	535.7	329.32	708.1
178.08	385.5	255.48	542.2	332.10	714.3
180.96	390.9	258.35	548.2	334.88	720.8
183.85	396.7	261.21	554.5	337.65	727.2
186.74	402.0	264.64	562.2	340.42	732.4
189.62	407.5	267.40	568.6	343.19	738.6
192.50	413.3	270.26	573.9	345.94	744.1
195.38	418.8	273.11	581.3		

Примечание. $u_r(C_p^o(T)) = \pm 2\%$ ($5 < T < 20$ K); $\pm 0.5\%$ ($20 < T < 40$ K); $\pm 0.2\%$ ($T > 40$ K), $u(T) = 0.01$ K, $u_i(p) = \pm 1\%$ ($P = 0.68$).

Таблица 2. Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для бетаметазона валерата

T, K	5–20	20–86	80–350
Тип полинома	2	2	1
A	21.59178651	4.112805461	–972.9784802
B	203.9751000	1.369397971	1384.220728
C	1011.381598	–0.4931684332	–755.8760741
D	2851.156052	–0.324050029	242.4448931
E	4989.984584	2.341357612	–47.70243725
F	5623.194056	–1.467676591	5.922562312
G	4084.899722	–7.687232140	–0.4605104024
H	1848.254190	177.5486572	0.02139816814
I	473.6506093	–148.7837115	–0.00052772078
J	52.48788558	4.493055257	0.000004985021

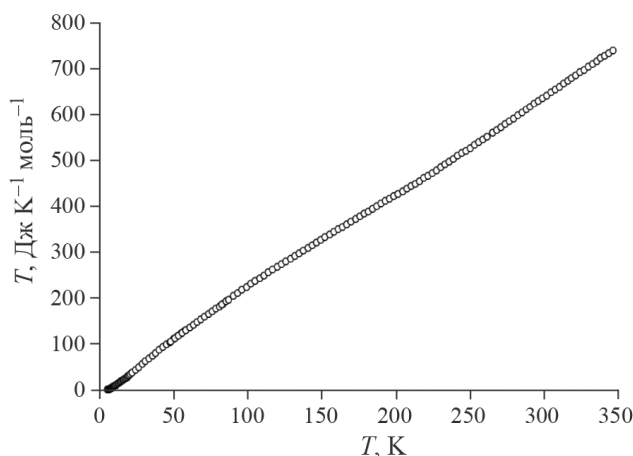


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости бетаметазона валерата.

$$\begin{aligned} \ln C_p^o = & A_2 + B_2 \ln(T/30) + C_2 \ln^2(T/30) + \\ & + D_2 \ln^3(T/30) + E_2 \ln^4(T/30) + F_2 \ln^5(T/30) + \\ & + G_2 \ln^6(T/30) + H_2 \ln^7(T/30) + I_2 \ln^8(T/30) + \\ & + J_2 \ln^9(T/30). \end{aligned} \quad (2)$$

Соответствующие коэффициенты (A , B , C и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в табл. 2.

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^o от усредненной кривой $C_p^o = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 5 до 40 К, 0.075% от 40 до 80 К и 0.050% в диапазоне от 80 до 350 К. Экспериментальные значения молярной теплоемкости бетаметазона валерата в диапазоне от 5 до 350 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ представлены на рис. 1. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

Термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 3) бетаметазона валерата его значения C_p^o экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 6 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая [10]:

$$C_p^o = nD\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (3)$$

где D — символ функции Дебая, $n = 9$ и θ_D (бетаметазона валерата) = 84.6 К — специально выбранные параметры. Уравнение (3) описывает

экспериментальные значения C_p^o соединения между 9 и 12 К с погрешностью 1.95%. При расчете функций предполагалось, что уравнение (3) воспроизводит значения C_p^o бетаметазона валерата при $T < 6$ К с той же погрешностью.

Расчеты $H^o(T) - H^o(0)$ и $S^o(T) - S^o(0)$ были проведены с помощью численного интегрирования кривых $C_p^o = f(T)$ и $C_p^o = f(\ln T)$ соответственно, и функция Гиббса $G^o(T) - H^o(0)$ была оценена по энтальпиям и энтропиям при соответствующих температурах. Стандартная неопределенность значений функции составила $\pm 1\%$ при $T < 40$ К, $\pm 0.5\%$ между 40 и 80 К и $\pm 0.2\%$ в диапазоне от 80 до 350 К.

Низкотемпературная рентгенография

В табл. 4 приведены параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения исследуемого образца бетаметазона валерата. Характер поведения параметров элементарной ячейки при увеличении температуры соответствует аномальному поведению ромбических элементарных ячеек. Тепловое расширение бетаметазона валерата является сильно анизотропным. Было обнаружено, что вдоль кристаллографических осей a и b происходит расширение кристаллической структуры, тогда как вдоль кристаллографической оси c с небольшим сжатием. Подобные аномалии иногда возникают вследствие неоднородного распределения водородных связей в молекулярном кристалле.

Используя температурную зависимость объема элементарной ячейки бетаметазона валерата, нами была рассчитана его температурная зависимость плотности кристалла (табл. 4). Плотность бетаметазона валерата ($\rho = 1.288$ г см⁻³) ранее была рассчитана для монокристалла при температуре 166 К в работе [11], наши результаты хорошо согласуются с данным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данного исследования являлось термодинамическое исследование бетаметазона валерата, в рамках которого изучена температурная зависимость теплоемкости данного синтетического гормона в интервале температур от 5.5 до 346 К, рассчитаны термодинамические функции и определена температура Дебая. Кроме того, проведены исследования поведения кристаллической структуры в помощью низкотемпературной порошковой рентгенографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Таблица 3. Термодинамические функции кристаллического бетаметазона валерата; $M = 476.2089$ г моль⁻¹, $p^0 = 0.1$ МПа

$T, \text{ K}$	$C_p^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж моль ⁻¹	$S^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж моль ⁻¹
0	0	0	0	0
5	1.204	0.00150	0.4010	0.000501521
10	9.09	0.0234	3.144	0.00778
15	20.45	0.0977	9.003	0.0374
20	33.25	0.2303	16.54	0.1005
25	47.05	0.4315	25.47	0.2052
30	61.12	0.7019	35.29	0.3567
35	74.60	1.042	45.73	0.5591
40	87.29	1.447	56.53	0.8147
45	99.57	1.914	67.52	1.125
50	111.6	2.442	78.64	1.490
60	135.4	3.677	101.1	2.389
70	159.0	5.149	123.7	3.513
80	181.6	6.853	146.5	4.864
90	205.8	8.788	169.2	6.442
100	228.3	10.96	192.1	8.249
110	249.6	13.35	214.9	10.28
120	270.3	15.95	237.5	12.55
130	290.7	18.76	259.9	15.03
140	310.8	21.76	282.2	17.74
150	330.7	24.97	304.3	20.68
160	350.3	28.38	326.3	23.83
170	369.6	31.98	348.1	27.20
180	388.8	35.77	369.8	30.79
190	408.0	39.75	391.3	34.60
200	427.3	43.93	412.7	38.62
210	446.9	48.30	434.0	42.85
220	466.9	52.87	455.3	47.30
230	487.4	57.64	476.5	51.95
240	508.4	62.62	497.7	56.83
250	530.0	67.81	518.9	61.91
260	552.0	73.22	540.1	67.20
270	574.4	78.85	561.3	72.71
280	597.0	84.71	582.6	78.43
290	619.8	90.79	604.0	84.36
298.15	638.4	95.92	621.4	89.36
300	642.6	97.10	625.4	90.51
310	665.3	103.6	646.8	96.87
320	687.9	110.4	668.3	103.4
330	710.1	117.4	689.8	110.2
340	731.7	124.6	711.3	117.2
350	752.4	132.0	732.8	124.5

Примечание. $u_r(C_p^\circ(T)) = \pm 2\%$ ($5 < T < 20$ К); $\pm 0.5\%$ ($20 < T < 40$ К); $\pm 0.2\%$ ($T > 40$ К). $u_r = \pm 1\%$ ($T < 40$ К); $\pm 0.5\%$ ($40 < T < 80$ К); $\pm 0.2\%$ ($80 < T < 350$ К). $u_r(p) = \pm 1\%$ ($P = 0.68$).

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения для бетаметазона валерата

T, K	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \text{нм}^3$	$\rho, \text{г см}^{-3}$
150	0.913	1.297	2.111	2.498	1.266
175	0.913	1.300	2.110	2.505	1.262
200	0.914	1.300	2.110	2.506	1.262
225	0.914	1.301	2.110	2.508	1.261
250	0.914	1.301	2.109	2.509	1.260
275	0.915	1.301	2.110	2.511	1.259
300	0.915	1.302	2.109	2.513	1.258
325	0.917	1.303	2.108	2.518	1.256
350	0.918	1.302	2.110	2.521	1.254
375	0.918	1.303	2.110	2.525	1.252
$\alpha \times 10^5, K^{-1}$	2.59	1.67	-0.10	4.17	

Примечание. $u(T) = 1 \text{ К}$, $u(a) = 0.001 \text{ нм}$, $u(b) = 0.002 \text{ нм}$, $u(c) = 0.003 \text{ нм}$, $u(V) = 0.005 \text{ нм}^3$, $u(\rho) = 0.003 \text{ г см}^{-3}$, $u_r(p) = \pm 1\%$ ($P = 0.68$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raveendran R. // Immunology and Allergy Clinics of North America. 2019. V.39 (4). P. 521.
2. Payne J., Habet K.A., Pona A., Feldman S.R. // J. of Drugs in Dermatology. 2019. V.18 (8). P. 756.
3. Duweb G.A., Abuzariba O., Rahim M., et al. // Intern. J. of Clinical Pharmacology Research. 2000. V.20 (3–4). P. 65.
4. Knyazev A.V., Smirnova N.N., Shipilova A.S., et al. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V.123. P. 2201.
5. Knyazev A.V., Emel'yanenko V.N., Smirnova N.N., et al. // J. of Chemical Thermodynamics. 2016. V.103. P. 244.
6. Knyazev A.V., Emel'yanenko V.N., Smirnova N.N., et al. // J. of Chemical Thermodynamics. 2017. V. 107. P. 37.
7. Knyazev A.V., Somov N.V., Shipilova A.S., et al. // J. of Molecular Structure. 2017. V.1141. P. 164.
8. Knyazev A.V., Somov N.V., Gusarova E.V., et al. // J. of Chemical Crystallography. 2023. V.53. P. 152.
9. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. of Chemical Thermodynamics. 1997. V.29. P. 623.
10. Debye P. // Annalen der Physik. 1912. V.39. P. 789.
11. Nather C., Jess I., Seyfarth L., et al. // Cryst. Growth Des. 2015. V.15. P. 366.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$. УНИВЕРСАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. М. А. Беспятов^{а, *}, И. С. Черняйкин^а, Т. М. Кузин^а, П. А. Стабников^а, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Теплоемкость комплекса бис-дипивалоилметаната меди $(\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ или $\text{Cu}(\text{dpm})_2$; CAS номер: 14040-05-2) измерена в интервале температур от 5.440 до 313.271 К методом адиабатической калориметрии. В функциональном поведении теплоемкости в исследуемой области температур не было выявлено каких-либо аномалий, которые можно было бы связать с фазовыми переходами. Данные о теплоемкости использованы для расчета энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в интервале температур от 0 до 310 К. В результате проведенного анализа предложено универсальное описание теплоемкости для дипивалоилметанатов металлов в широкой области температур, которое может быть использовано для вычисления термодинамических характеристик еще неизученных объектов из данной олигомерной группы бета-дикетонатов металлов.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, адиабатическая калориметрия, дипивалоилметанаты металлов

DOI: 10.31857/S0044453724090039, **EDN:** OOIECZ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются технологии, основанные на химическом осаждении покрытий из газовой фазы (CVD). Использование этих технологий позволяет получать металлические, диэлектрические и другие покрытия высокого качества [1]. Бис-дипивалоилметанат меди $(\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ или $\text{Cu}(\text{dpm})_2$; рис. 1) является перспективным прекурсором для получения тонких пленок методом CVD [2]. Этот комплекс обладает высокой летучестью и термической стабильностью газовой фазы в необходимом для CVD-технологий диапазоне температур [3, 4]. Однако многие важные термодинамические свойства $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, необходимые для оптимизации технологических процессов с его участием, все еще остаются неизученными. В частности – отсутствуют данные о низкотемпературной теплоемкости для $\text{Cu}(\text{dpm})_2$. Эти данные позволяют определять такие важные фундаментальные свойства, как энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса, и др. [5, 6], которые, в свою очередь, необходимы для оптимизации синтеза комплексов, исследования характеристик равновесия системы кристалл–газ и стабильности этих летучих соединений. На

базе низкотемпературных данных возможен расчет теплоемкости во всей области существования твердой фазы [7].

Возможности расчета термодинамических характеристик таких сложных объектов в рамках теоретического моделирования в настоящее время ограничены. Поэтому актуальной задачей является экспериментальное исследование термодинамических свойств дипивалоилметанатов металлов, а также поиск и выявление закономерностей в их поведении, которые бы давали возможность оценивать и вычислять эти характеристики для неизученных объектов.

В этой работе впервые представлены данные о теплоемкости бис-дипивалоилметаната меди в интервале температур от 5.440 до 313.271 К. На основе полученных данных были рассчитаны термодинамические функции (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Бис-дипивалоилметанат меди (CAS номер: 14040-05-2) получен по методике, подробно описанной в [8]. После синтеза продукт

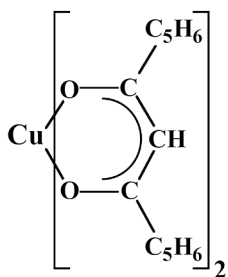


Рис. 1. Схема молекулы $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$.

дополнительно очищали методом двойной сублимации в вакуумно-градиентной печи при $P \approx 7$ Па и $T \approx 445$ К. Чистота полученного в итоге образца не ниже 99.8%.

Образец $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ при комнатной температуре представляет собой кристаллический порошок синего цвета. Элементный анализ образца на С, Н проведен на приборе Carlo-Erba 1106 (Италия); рассчитано: С – 61.4%, Н – 8.9%, найдено: С – 61.6%, Н – 8.9%. Содержание меди определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра Z-8000 (Hitachi, Япония): рассчитано – 14.7%, обнаружено – $14.6 \pm 0.4\%$. Температура плавления образца, определенная на столике Кюфлера, составляет 462 ± 1 К, что согласуется с данными, представленными в [9]. ИК-спектры комплекса записаны на Фурье-спектрометре Scimitar 2000 (Agilent Technologies, США), в таблетках KBr, в диапазоне волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия). Дериватограмма и ИК-спектры показывают, что полученное вещество соответствует исследуемому классу соединений.

Рентгенофазовый анализ поликристаллов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, диапазон $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$). По данным рентгенофазового анализа соединение однофазное; структура полученных кристаллов соответствует структуре $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, определенной в работе [10], с параметрами решетки $a = 10.355 \pm 0.006$ Å, $b = (11.019 \pm 0.002)$ Å, $c = (1.772 \pm 0.006)$ Å, $\beta = (113.00 \pm 0.02)^\circ$; пространственная группа $P2_1/c$.

Измерение теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена в интервале от 5.440 до 313.271 К адиабатическим методом с помощью изготовленного в лаборатории калориметра, детально описанного ранее [11,12]. Теплоемкость измеренных [12, 13] калориметром стандартных веществ (бензойной кислоты и меди) отклоняется от рекомендованных значений [14, 15] не более 0.9% – при $T < 20$ К, не более 0.23% – при $T > 20$ К.

Образец был помещен в калориметрическую ампулу и дегазирован в вакууме ($p \approx 1$ Па) при комнатной температуре в течение 2ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ($p \approx 1.0$ кПа, $T \approx 297$ К) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 5.149 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца [10]. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости ($C_{p,m}$), была определена по формуле $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ как 430.09 г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца бис-дипивалоилметаната меди была измерена методом импульсного нагрева в 82 точках диапазона температур от 5.440 до 313.271 К. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов; полученные результаты в хронологическом порядке представлены в табл. 1. В функциональном поведении теплоемкости $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ не наблюдается каких-либо аномалий, связанных с фазовыми переходами.

Полученные экспериментальные данные о теплоемкости были сглажены с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка [16, 17]:

$$C_{p,m} \approx C_s = \sum_i^m \alpha_i C_E(x) \quad (1)$$

$$C_E(x) = \frac{3Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$

где m – число членов в сумме; R – универсальная газовая постоянная; α_i и Θ_i – подгоночные параметры модели; и $C_E(x)$ – функция Эйнштейна–Планка. Для аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) использовалась программа CrFit , алгоритм которой детально описан в [18]. В табл. 2 представлены параметры α_i и Θ_i , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (1). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой $C_s(T)$ составляют: 0.5% (5–19 К), 0.14% (20–313 К).

Сглаженная зависимость от температуры $C_s(T)$ была использована для расчета интегральных термодинамических функций ($\Delta_0^T S_m$ – энтропии, $\Delta_0^T H_m$ – разницы энтальпий и Φ_m – приведенной энергии Гиббса) в интервале 0–310 К. При расчетах предполагалось, что ниже 5.440 К, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$ [19], см. рис. 2).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости^a для кристаллического $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ (молярная масса: 430.09 г/моль)

T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$
Серия 1		75.444	185.9	187.126	424.2
5.440	1.437	80.232	197.7	191.886	432.1
6.616	2.576	84.909	209.4	196.562	439.2
7.510	3.738	Серия 2		201.188	446.2
8.428	5.237	80.266	197.5	205.750	453.6
9.793	8.046	85.794	211.6	210.287	461.1
11.298	11.75	90.903	224.4	214.744	468.7
12.747	15.50	95.692	236.2	219.148	476.0
14.264	19.95	100.225	247.3	223.508	483.5
15.718	24.86	104.548	258.1	228.142	491.2
17.023	29.02	108.693	268.2	233.014	499.8
18.603	34.16	112.687	278.0	237.831	507.8
20.651	41.07	116.550	287.1	242.594	516.1
22.789	48.35	120.760	296.9	247.300	524.2
24.706	54.57	125.294	307.4	252.001	533.0
26.693	60.78	129.693	317.5	256.751	541.5
29.026	68.03	133.972	326.7	261.304	550.3
31.701	76.03	138.148	335.7	265.945	558.5
34.596	84.30	142.229	344.5	270.529	567.5
37.742	92.85	146.616	353.4	275.478	576.4
41.055	101.4	151.321	363.0	280.491	585.9
44.526	110.3	155.926	371.8	285.426	595.0
48.510	120.2	160.445	380.0	290.309	605.1
52.750	130.4	164.883	387.7	295.143	613.9
56.997	140.7	169.250	395.0	299.921	623.3
61.379	151.4	173.550	402.5	304.625	632.0
65.854	162.0	177.791	409.5	309.317	641.0
70.545	173.6	182.317	416.6	313.271	648.7

^aСтандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.010 \text{ K}$; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.014 при $T \leq 20 \text{ K}$, 0.004 при $T > 20 \text{ K}$.

Значения термодинамических функций в интервале от 0 до 310 K представлены в табл. 3.

Мы провели сравнение полученных нами данных о теплоемкости для $\text{Cu}(\text{dpm})_2$ с данными по низкотемпературной теплоемкости для других изученных ранее [20–25] дипивалоилметанатов металлов (рис. 3а). Данные о теплоемкости $C_{p,m}(T)$ при низких температурах для $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ [20], $\text{Co}(\text{dpm})_3$ [21], $\text{Al}(\text{dpm})_3$ [22], $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ [23], $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$ [24], $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$ [25] получены адиабатическим методом.

На рис. 3б показана теплоемкость всех рассматриваемых дипивалоилметанатов металлов в координатах $C_{p,m}/(Rn) - T$ (где n — число атомов

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (α_i, θ_i) для уравнения (1)

i	α_i	$U(\alpha_i)^a$	θ_i	$U(\theta_i)^a$
1	0.178	0.033	22.48	1.48
2	1.692	0.172	54.81	2.46
3	3.526	0.151	108.58	5.74
4	4.711	0.452	250.25	19.42
5	13.535	0.433	521.94	16.66
6	50.168	5.275	1789.09	61.89

^a Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

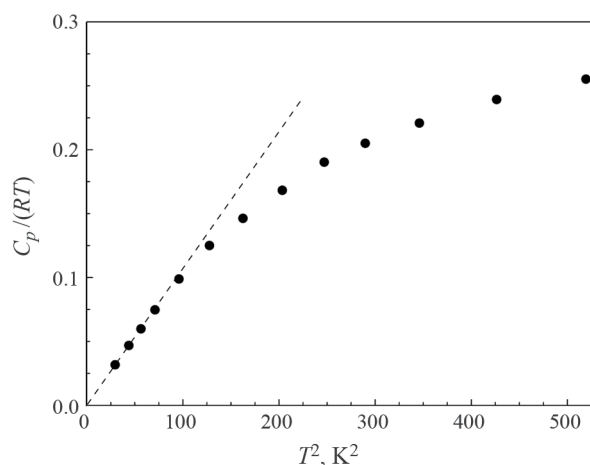


Рис. 2. Теплоемкость в координатах $C_{p,m}(T)/(RT)$ от T^2 для $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ в диапазоне температур 0–25 К: черные кружки — экспериментальные данные, пунктирная линия соответствует закону Дебая.

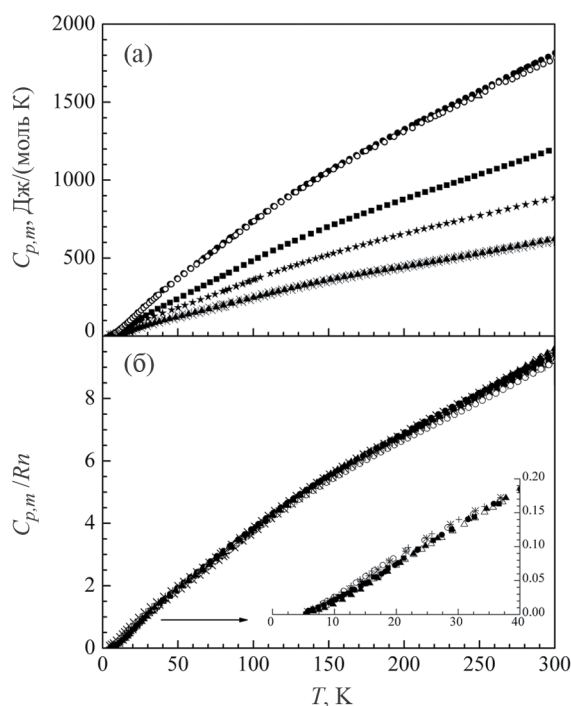


Рис. 3. Экспериментальная (а) и нормированная на число атомов (n) в молекуле (б) теплоемкость дипивалоилметанатов металлов: черные треугольники — $\text{Cu}(\text{dpm})_2$, снежинки — $\text{Pd}(\text{dpm})_2$ [20], пустые кружки — $\text{Co}(\text{dpm})_3$ [21], крестики — $\text{Al}(\text{dpm})_3$ [22], черные квадраты — $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ [23], пустые треугольники — $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]_2$ [24], черные кружки — $[\text{Tb}(\text{dpm})_3]_2$ [25].

в молекуле). Это соответствует представлению теплоемкости соединений при одинаковом числе степеней свободы. Как видно на рис. 3б, данные

о теплоемкости в широкой области температур для всех дипивалоилметанатов металлов практически совпадают. Все данные, представленные на рис. 3б в приведенных координатах, могут быть аппроксимированы уравнением Эйнштейна–Планка (1). В связи с этим функциональная зависимость теплоемкости во всей области рассматриваемых температур, включая температуру 298.15 К, для всех дипивалоилметанатов металлов может быть описана одним универсальным уравнением:

$$C_{\text{UNI}} = n \sum_i^m \beta_i C_E(x). \quad (2)$$

Параметры β_i и Θ_i , для уравнения (2) представлены в табл. 4. Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости дипивалоилметанатов металлов от универсального описания (2) представлены на рис. 4.

Из уравнения (2) также следует более простое уравнение, которое удобно использовать для прогнозирования теплоемкости дипивалоилметанатов при $T=298.15$ К:

$$C_{p,m}(298.15 \text{ К}) = 9.288n. \quad (3)$$

Как видно на рис. 4, в интервале от ≈ 45 до ≈ 310 К отклонения экспериментальных данных от значений, рассчитанных по уравнению (2), не превышают 3%. Однако с большой долей вероятности можно ожидать, что выше 310 К уравнение (2) будет не применимо, так как на поведение теплоемкости будут оказывать влияние высокочастотная часть фононного спектра и ангармонические эффекты. Ниже ≈ 45 К наблюдается существенное различие в поведении теплоемкости этих комплексов, достигающее при 10 К $\approx 30\%$.

Дипивалоилметанаты металлов являются молекулярными кристаллами. Основной вклад в теплоемкость дипивалоилметанатов металлов дает фононная компонента. Теплоемкость этих комплексов может быть представлена в виде суммы двух компонент — межмолекулярной и внутримолекулярной. Межмолекулярные колебательные моды являются самыми низкочастотными и полностью возбуждаются в интервале от 0 до ≈ 45 К [26]. Поэтому при температурах выше ≈ 45 К компонента, связанная с межмолекулярными колебаниями, дает постоянный вклад в теплоемкость, близкий к значению $\approx 6R$, а вся остальная часть теплоемкости обуславливается поведением внутримолекулярной компоненты. Однако спектры межмолекулярных колебаний этих соединений существенно отличаются [26, 27], и при низких температурах (ниже ≈ 45 К) их вклад в теплоемкость будет иметь разное значение. Иллюстрацией этого является значительное расхождение теплоемкостей рассматриваемых соединений ниже 45 К, которое представлено на рис. 4.

Таблица 3. Молярные термодинамические функции (теплоемкость $C_{p,m}^\circ$, энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, приращение эн-
тальпии $\Delta_0^T H_m^\circ$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m^\circ = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ / T$, молярная масса $M=430.09$ г/моль) для
кристаллического $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ при давлении $p=0.1$ МПа

T, K	$C_{p,m}^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T S_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta_0^T H_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}$	$\Phi_m^\circ, \text{Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$
5	1.112	0.6549	1.39	0.3770
10	8.490	3.210	21.88	1.022
15	22.39	9.137	97.31	2.650
20	38.92	17.81	250.1	5.309
25	55.52	28.30	486.6	8.836
30	70.99	39.81	803.4	13.03
35	85.30	51.84	1195	17.71
40	98.73	64.11	1655	22.74
45	111.5	76.49	2181	28.02
50	123.9	88.88	2769	33.49
60	148.0	113.6	4129	44.78
70	172.2	138.2	5730	56.38
80	196.9	162.8	7575	68.15
90	222.0	187.5	9669	80.03
100	247.2	212.2	12010	92.01
110	271.9	236.9	14610	104.1
120	295.6	261.6	17450	116.2
130	318.2	286.1	20520	128.3
140	339.4	310.5	23810	140.4
150	359.4	334.6	27300	152.6
160	378.1	358.4	30990	164.7
170	395.9	381.9	34860	176.8
180	412.9	405.0	38910	188.8
190	429.4	427.7	43120	200.8
200	445.6	450.2	47490	212.7
210	461.8	472.3	52030	224.5
220	478.1	494.2	56730	236.3
230	494.7	515.8	61590	248.0
240	511.6	537.2	66630	259.6
250	529.0	558.4	71830	271.1
260	546.9	579.5	77200	282.6
270	565.3	600.5	82800	294.0
280	584.2	621.4	88500	305.3
290	603.6	642.2	94500	316.5
298.15	$619.7 \pm 1.3^*$	$659.2 \pm 2.6^*$	$99400 \pm 400^*$	$325.7 \pm 1.3^*$
300	623.4	663.0	100600	327.7
310	643.6	683.8	106900	338.9

*Число после символа “ $\pm$ ” представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной ве-
роятностью 0.95.

Аналогичное поведение теплоемкости, норми-
рованной на число атомов, было выявлено нами
ранее [28] и для другой изолигандной группы

бета-дикетонатов металлов — для ацетилацето-
натов металлов. Обнаруженные закономерности
имеют общий характер, так как выявленные

Таблица 4. Оптимизированные базовые параметры (β_i , θ_i) для уравнения (2)

i	β_i	$U(\beta_i)^a$	θ_i	$U(\theta_i)^a$
1	0.0817	0.0586	248.10	104.52
2	0.4349	0.3029	1540.88	531.17
3	0.1947	0.0408	527.35	156.94
4	0.0547	0.0159	101.41	16.67
5	0.0232	0.0042	40.77	2.48

^aЧисленное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

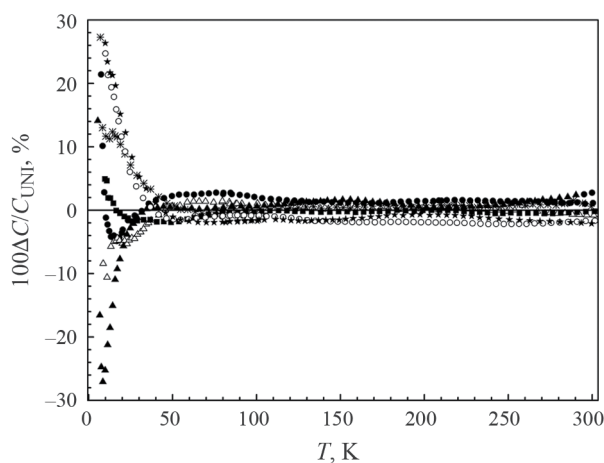


Рис. 4. Отклонения ($\Delta C = C_{p,m} - C_{UNI}$) экспериментальных значений теплоемкости дипивалоилметанатов металлов от универсального описания C_{UNI} (2): черные треугольники – $Cu(dpm)_2$, снежинки – $Pd(dpm)_2$, пустые кружки – $Co(dpm)_3$, крестики – $Al(dpm)_3$, черные квадраты – $Zr(dpm)_4$, пустые треугольники – $[Eu(dpm)_3]_2$, черные кружки – $[Tb(dpm)_3]_2$.

признаки, порождающие такое поведение, связаны с особенностями поведения межмолекулярных и внутримолекулярных компонент изолигандных групп. Таким образом, можно полагать, что рассмотренные закономерности поведения теплоемкости будут наблюдаться для всех рядов бета-дикетонатов металлов, объединенных в изолигандные группы.

Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования термодинамических характеристик в широкой области температур для еще неизученных дипивалоилметанатов металлов, а также для обобщения ранее [20, 25, 29] обнаруженных закономерностей в поведении термодинамических свойств бета-дикетонатов металлов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Wang F., Shenoy V.B., et al. // Mater. Today. 2020. V. 40. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.06.012>
2. Mukhopadhyay S., Shalini K., Devi A., Shivashankar S. // Bull. Mater. Sci., 2002. V. 25. P. 391. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02708016>
3. Ribeiro Da Silva M.A.V., Ribeiro Da Silva M.D.M.C., Carvalho A.P.S.M.C., et al. // J. Chem. Therm. 1984. V. 16. P. 137. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90146-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90146-0)
4. Johnson M.G., Selvakumar J., Nagaraja K.S. // Thermochim. Acta. 2009. V. 495. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.05.014>
5. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1118. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080210> (Smirnova N.N., Markin A.V., Sologubov S.S. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1637.) <https://doi.org/10.1134/S0036024422080210>
6. Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Бисенгалиева М.Р., и др. // Там же. 2022. Т. 96. С. 1273. <https://doi.org/10.31857/S0044453722090102> (Gogol D.B., Taimassova Sh.T., Bissengaliyeva M.R. et al. // Ibid. 2022. V. 96. P. 1872.) <https://doi.org/10.1134/S0036024422090102>
7. Kuzin T.M., Bespyatov M.A., Naumov V.N., et al. // Thermochim. Acta. 2015. V. 602. P. 49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.01.008>
8. Стабников П.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. С. 1713. (Stabnikov P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. P. 1919.) <https://doi.org/10.1134/S1070363213100204>
9. Moshier R.W., Sievers R.E. "Gas Chromatography of Metal Chelates". Oxford: Pergamon Press. 1966. P. 175.
10. Sans-Lenain S., Gleizes A. // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 211. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)82845-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)82845-5)
11. Наумов В.Н., Ногтева В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. № 5. С. 186. (Naumov V.N., Nogteva V.V. // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 1194.)
12. Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
13. Drebuschak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V., et al. // Thermochim. Acta. 2000. V. 348. P. 33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00453-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00453-0)
14. Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K., et al. // Meas. Tech. 1974. V. 17. P. 1021. <https://doi.org/10.1007/BF00811877>

15. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S., et al.* // *Thermochim. Acta* 1999. V. 331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
16. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad*. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
17. *Перевошиков А.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А.* // *Журн. физ. химии*. 2023. Т. 97. С. 486.
<https://doi.org/10.31857/S0044453723040234>
(*Perevoshchikov A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2023. V. 97. P. 565.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024423040222>
18. *Восков А.Л.* // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1296.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090308>
(*Voskov A.L.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. P. 1895.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090291>
19. *Debye P.* // *Ann. Phys.* 1912. V. 344. P. 789.
20. *Беспяттов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В.* // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1266.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090047>
(*Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Kuzin T.M., Gelfond N.V.* // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. P. 1865.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090047>
21. *Черняйкин И.С., Беспяттов М.А., Доровских С.И. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. С. 603.
22. (*Chernyaykin I.S., Bespyatov M.A., Dorovskikh S.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1.)
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050058>
Bespyatov M.A., Chernyaikin I.S., Naumov V.N. et al. // *Thermochim. Acta*. 2014. V. 596. P. 40.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.017>
23. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Zherikova K.V. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2017. V. 110. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.026>
24. *Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Stabnikov P.A. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 140. P. 105904.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105904>
25. *Bespyatov M.A.* // *Ibid.* 2020. V. 147. P. 106123.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106123>
26. *Naumov V.N., Frolova G.I., Bespyatov M.A. et al.* // *Thermochim. Acta*. 2005. V. 436. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.03.016>
27. *Naumov V.N., Nemov N.A., Frolova G.I., et al.* // *Comput. Mater. Sci.* 2006. V. 36. P. 238.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.02.020>
28. *Bespyatov M.A.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2019. V. 137. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.010>
29. *Bespyatov M.A.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2020. V. 65. P. 5218.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ШЕСТОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. Н. Н. Смирнова^a, С. С. Сологубов^a, А. В. Маркин^{a, *}, С. А. Миленин^{b, c, d},
Е. А. Татарникова^b, А. М. Музафаров^{b, e}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

^cТульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия

^dМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

^eИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 24.11.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Впервые методами высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии в области температур 6–318 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 300–600 К определена температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами. Обнаружены аномальные изменения его теплоемкости в интервале $T = (179–200)$ К, связанное с расстеклованием дендримера, и в интервале 380–450 К, связанное с наноразмерным эффектом, характерным для дендримеров высоких генераций. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность соединения и установлено, что температура начала термической деструкции составляет 600 К. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до $T = 600$ К для различных физических состояний, а также стандартной энтропии его образования в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: карбосилановые дендримеры, прецизионная калориметрия, теплоемкость, расстеклование, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453724090044, **EDN:** OOEUXI

Сверхразветвленные полимеры представляют собой трехмерные молекулы с древовидной структурой и высокой плотностью ветвления [1]. В последние годы особое внимание исследователей уделяется этому классу соединений благодаря их функциональности и уникальности физических и химических свойств [2, 3]. Среди полимеров, обладающих сверхразветвленной архитектурой, наиболее перспективными представителями являются дендримеры — макромолекулярные нанообъекты регулярного строения, характеризующиеся монодисперсностью и функциональностью поверхностного слоя [4–6]. Благодаря структурной упорядоченности и многообразию по химической природе,

дендримеры используются для создания высокотехнологичных наноматериалов, обладающих магнитными, оптическими и другими свойствами [7]. Также в настоящее время дендримеры находят широкое применение в биомедицине в качестве носителей для контролируемой доставки противовирусных и противоопухолевых препаратов, в тканевой инженерии и диагностике [8–10].

Наиболее важными представителями кремнийсодержащих дендримеров являются карбосилановые (Si–C) и силоксановые (Si–O) дендримеры [11–13]. Они характеризуются хорошей растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью и низкими

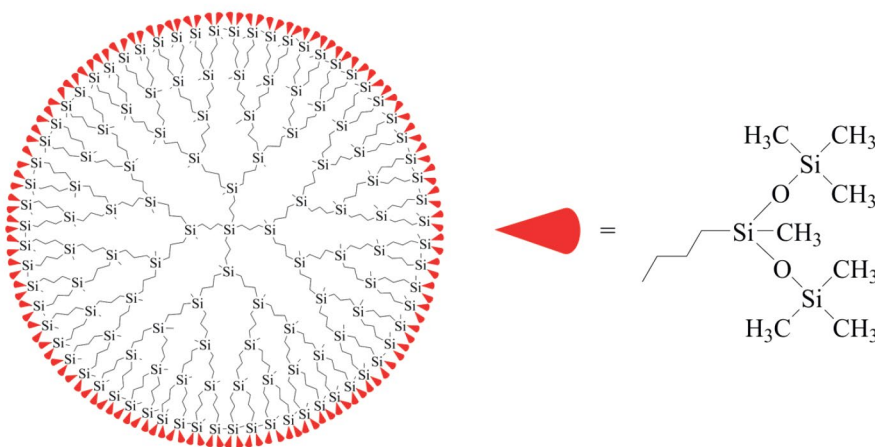


Рис. 1. Молекулярная структура карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсiloксановыми группами $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$.

значениями температуры расстеклования по сравнению с линейными полимерами.

Определение комплекса стандартных термодинамических характеристик дендримеров методами прецизионной калориметрии в широком диапазоне температур позволило установить и проанализировать практически важные зависимости свойств от состава и структуры соединений [14–20].

Данная работа является продолжением исследований и посвящена калориметрическому изучению карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсiloксановыми группами $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ в температурной области 6–600 К, а именно определению теплоемкости в указанном интервале температур; выявлению возможных физических превращений и определению их термодинамических характеристик; расчету стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до 600 К, а также стандартной энтропии его образования при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. На рис. 1 приведена структура исследуемого карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$, где G6 – номер генерации дендримера, $[OSi(CH_3)_3]_{256}$ – фрагмент концевых групп дендримера и их количество. Образец был получен и охарактеризован в Институте синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН (г. Москва). Состав и строение дендримера были подтверждены методами элементного анализа, 1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии [21].

При расчете молярной массы дендримера ($M(C_{1776}H_{4572}Si_{509}O_{256}) = 44331.12$ г/моль) была

использована таблица стандартных атомных масс, рекомендованная ИЮПАК [22].

Аппаратура и методики измерений. Температурная зависимость теплоемкости дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ в области температур 6–318 К была определена с использованием полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 (АО “Термис”, Московская обл.). Подробное описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [23, 24]. Поверку калориметра проводили посредством измерения теплоемкости эталонных образцов синтетического сапфира и бензойной кислоты [25].

Перед измерением теплоемкости калориметрическая ампула с веществом была заполнена сухим гелием особой чистоты для улучшения теплопроводности системы до давления 5 кПа. В качестве хладагентов были использованы жидкие гелий и азот в интервалах температур. Для проведения калориметрического опыта в ампулу было загружено 0.2348 г исследуемого дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$. Образец был взвешен на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония); точность взвешивания составляла ± 0.0001 г. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 0.2 К/мин. Было установлено, что калориметр позволяет определить теплоемкость соединения с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^o) = 0.005$ в интервале температур 15–40 К, $u_r(C_p^o) = 0.002$ в температурной области 40–318 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Теплоемкость карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ в области $T = (300–600)$ К была измерена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Методика

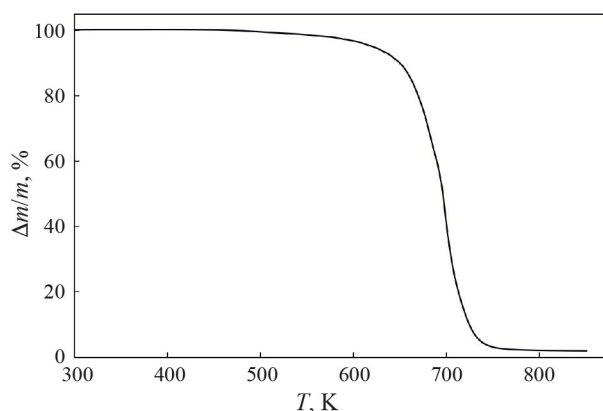


Рис. 2. ТГ-кривая карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$; $\Delta m/m$ — потеря массы.

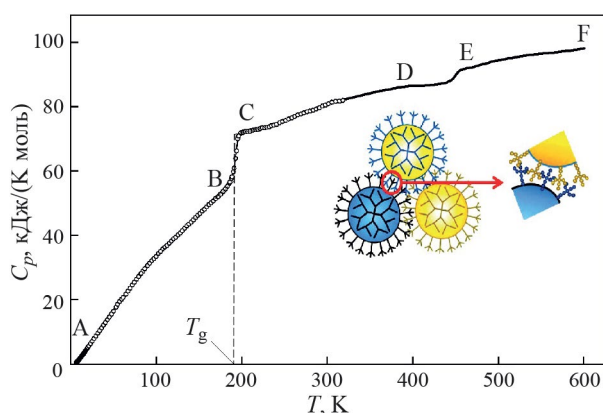


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$: АВ — аморфное (стеклообразное) состояние; CF — аморфное (расстеклованное) состояние; DE — проявление «наноразмерного эффекта» (вставка на рисунке), T_g — температура расстеклования.

проведения эксперимента и устройство прибора детально изложены в работах [26, 27] и программном обеспечении NETZSCH Proteus Software. Калибровку ДСК осуществляли посредством определения характеристик плавления высокочистых образцов индия, висмута, цинка, олова, ртути, калия, хлорида цезия и бифенила. В результате было установлено, что калориметр позволяет определять температуры фазовых превращений со стандартной неопределенностью $u(T) = 0.5$ К.

Для определения C_p^o дендримера были выполнены три последовательных измерения: базовой линии, стандартного образца (корунда) и исследуемого образца. Эксперимент проводили в атмосфере аргона при скорости потока газа 50 мл/мин; скорость нагревания ампулы с веществом составляла

5 К/мин. Таким образом, калориметр позволяет определить теплоемкость вещества с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02$ в температурной области 300–600 К.

Термогравиметрический (ТГ) анализ карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ был проведен с помощью термоанализатора TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 300–850 К в атмосфере аргона. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Результаты анализа показали, что температура начала разложения исследуемого дендримера $T = 600$ К (потеря массы — 2%). Термогравиметрическая кривая для дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ представлена на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Кривая температурной зависимости теплоемкости карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ представлена на рис. 3. Экспериментальные значения C_p^o дендримера приведены в табл. 1 (серии 1–4 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра; серия 5 — с помощью ДСК).

Исследуемый дендример был охлажден от комнатной температуры до температуры начала измерений ($T = 6.09$ К) со скоростью 0.02 К/с. При последующем нагревании дендримера в интервале $T = (179–200)$ К наблюдается его расстеклование (рис. 3, участок ВС, серия 1 табл. 1). Выявленный переход воспроизводился при охлаждении и повторном нагревании образца в том же температурном интервале (табл. 1, серия 4).

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Термодинамическими характеристиками расстеклования и стеклообразного состояния дендримера приведены в табл. 2, к ним относится температурный интервал расстеклования ΔT , температура расстеклования T_g^o , увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$, конфигурационная энтропия S_{conf}^o . Температуру расстеклования T_g^o определяли по перегибу графика температурной зависимости энтропии нагревания [28]. Интервал расстеклования ΔT и увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$ определяли графически. Конфигурационную энтропию S_{conf}^o рассчитывали по уравнению (1), предложенному в работе [29]:

$$S_{\text{conf}}^o = \Delta C_p^o(T_g^o) \ln(T_g^o/T_K), \quad (1)$$

где T_K — температура Кауцманна [30], соотношение $(T_g^o/T_K) = 1.29$ [30, 31]. При вычислении S_{conf}^o полагали, что приведенное соотношение справедливо для исследуемого соединения. В табл. 2 также приведены литературные данные

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости [кДж/(К моль)] карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$, $M(C_{1776}H_{4572}Si_{509}O_{256}) = 44331.12$ г/моль

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
Серия 2		13.87	2.857	54.64	18.53	164.07	50.14	247.63	75.43	198.93	71.88
6.09	0.543	14.28	2.994	57.05	19.43	166.66	50.68	251.19	75.76	201.44	72.03
6.26	0.561	14.69	3.168	59.49	20.17	169.29	51.43	254.75	76.18	204.11	72.26
6.43	0.578	15.11	3.310	61.10	20.70	171.89	51.92	258.31	76.56	206.76	72.29
6.59	0.601	15.52	3.491	64.38	21.71	174.48	52.72	261.88	77.00	209.34	72.39
6.75	0.624	15.93	3.637	66.84	22.66	177.08	53.39	265.46	77.48	Серия 5	
6.92	0.648	16.36	3.817	69.31	23.55	179.68	54.11	269.04	77.77	300.5	80.9
7.09	0.664	16.78	3.971	71.78	24.56	182.28	55.06	272.62	78.10	303.5	81.1
7.25	0.713	17.21	4.171	74.27	25.40	184.89	56.03	276.20	78.46	306.5	81.3
7.42	0.736	17.64	4.309	76.76	26.36	187.49	57.56	279.79	78.66	309.5	81.5
Серия 3		18.07	4.506	79.26	27.20	190.08	59.77	283.38	78.93	312.5	81.7
7.11	0.694	18.51	4.680	81.77	28.01	192.67	63.94	286.96	79.28	315.5	82.0
7.28	0.719	18.95	4.819	84.28	28.79	195.23	70.07	290.53	79.68	318.5	82.2
7.45	0.760	19.39	4.956	86.79	29.72	197.80	71.54	294.16	80.20	321.5	82.3
7.62	0.800	19.84	5.177	Серия 1		200.40	72.03	297.70	80.52	324.5	82.5
7.79	0.838	21.02	5.587	82.17	28.16	327.5	82.7	420.5	86.7	510.5	95.0
8.19	0.954	23.02	6.322	86.35	29.61	330.5	83.0	423.5	86.8	513.5	95.1
8.72	1.13	25.07	7.093	89.69	30.60	333.5	83.1	426.5	86.9	516.5	95.2
9.11	1.25	27.17	7.929	92.21	31.40	336.5	83.3	429.5	87.1	519.5	95.4
9.70	1.45	29.31	8.690	94.73	32.14	339.5	83.5	432.5	87.2	522.5	95.5
10.01	1.51	31.48	9.550	97.26	32.75	342.5	83.7	435.5	87.3	525.5	95.7
10.29	1.63	33.69	10.37	99.79	33.46	345.5	83.9	438.5	87.4	528.5	95.8
10.67	1.76	35.93	11.21	102.32	34.37	348.5	84.1	441.5	87.8	531.5	95.9
11.05	1.91	38.19	12.09	104.86	34.99	351.5	84.3	444.5	88.2	534.5	96.1
11.43	2.03	40.48	12.87	107.40	35.74	354.5	84.5	447.5	89.0	537.5	96.1
11.83	2.15	42.79	13.78	109.95	36.35	357.5	84.7	449.5	89.6	540.5	96.2
12.23	2.29	45.13	14.65	112.50	36.88	360.5	84.9	452.5	90.5	543.5	96.3
12.63	2.47	47.49	15.52	115.06	37.58	363.5	85.0	453.5	91.0	546.5	96.4
13.04	2.60	49.86	16.44	117.61	38.24	366.5	85.1	456.5	91.5	549.5	96.5
13.45	2.73	53.00	17.68	120.17	38.97	369.5	85.3	459.5	91.7	552.5	96.6
122.73	39.39	203.00	72.22	301.23	80.92	372.5	85.4	462.5	91.9	555.5	96.6
125.30	40.15	205.61	72.29	305.32	81.41	375.5	85.6	465.5	92.1	558.5	96.7
127.88	40.76	208.23	72.39	309.89	82.14	378.5	85.7	468.5	92.2	561.5	96.8
130.45	41.44	210.87	72.62	314.42	82.74	381.5	85.9	471.5	92.4	564.5	96.9
133.02	42.23	213.50	72.76	318.25	83.01	384.5	86.1	474.5	92.6	567.5	97.0
135.60	42.97	216.12	72.84	Серия 4		387.5	86.2	477.5	92.9	570.5	97.1
138.18	43.50	218.75	72.98	172.57	52.10	390.5	86.3	480.5	93.1	573.5	97.2
140.76	44.10	221.38	73.23	175.15	52.72	393.5	86.4	483.5	93.3	576.5	97.3
143.35	44.87	224.01	73.44	178.11	53.66	396.5	86.4	486.5	93.5	579.5	97.3
145.93	45.58	226.93	73.46	180.78	54.41	399.5	86.5	489.5	93.8	582.5	97.4
148.52	46.25	229.34	73.60	183.31	55.32	402.5	86.5	492.5	94.0	585.5	97.5
151.11	46.84	231.92	73.72	185.92	56.56	405.5	86.5	495.5	94.2	588.5	97.6
153.69	47.58	234.52	74.12	188.59	58.23	408.5	86.4	498.5	94.4	591.5	97.8
156.29	48.13	237.16	74.26	191.13	60.91	411.5	86.5	501.5	94.5	594.5	97.9
158.88	48.84	240.54	74.48	193.72	66.29	414.5	86.6	504.5	94.6	597.5	98.0
161.47	49.58	244.08	75.05	196.16	70.91	417.5	86.6	507.5	94.8	600.5	98.2

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния изученных дендримеров шестой генерации

Дендример	ΔT , К	$T_g \pm 1$, К	$\Delta C_p(T_g^\circ)$, Дж/(К моль)	S_{conf} , Дж/(К моль)	Ссылка
G6[OSi(CH ₃) ₃] ₂₅₆	179–200	194	13176	3355	Настоящая работа
G6[CH ₂ CH=CH ₂] ₂₅₆	155–190	180	14250	3630	[32]
G6[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₂₅₆	175–195	186	17260	4395	[33]
G6[(Si(CH ₃) ₂ O) ₃ Si(CH ₃) O] ₂₅₆	185–230	208	139	36	[34]
G6[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₂₅₆	178–219	201	129	33	[35]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃] ₂₅₆	164–201	182	332	85	[17]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₁ OCH ₃] ₂₅₆	156–190	174	221	56	[17]

Таблица 3. Интервалы высокотемпературного перехода изученных дендримеров шестой генерации

Дендример	ΔT , К	Ссылка
G6[OSi(CH ₃) ₃] ₂₅₆	380–450	Настоящая работа
G6[CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃] ₂₅₆	370–470	[33]
G6[(Si(CH ₃) ₂ O) ₃ Si(CH ₃) O] ₂₅₆	350–450	[34]
G6[CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅] ₂₅₆	410–510	[35]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃] ₂₅₆	400–490	[36]
G6[(OCH ₂ CH ₂) ₁ OCH ₃] ₂₅₆	428–496	[36]

о термодинамических характеристиках расстеклования для изученных ранее дендримеров шестой генерации с различными концевыми функциональными группами [32–36]. Анализ полученных данных подтверждает, что изменение химической природы молекулярного скелета и внешнего слоя дендримеров позволяет регулировать их температуру расстеклования, которая определяет эксплуатационные свойства полимерных материалов.

Высокотемпературный релаксационный переход. Для изученного карбоксиланового дендримера G6[OSi(CH₃)₃]₂₅₆ методом ДСК в области 380–450 К был обнаружен высокотемпературный релаксационный переход (рис. 3, участок DE). Аналогичный переход наблюдался ранее при систематических исследованиях карбоксилановых дендримеров шестой и более высоких генераций с разными концевыми группами [32–35]. Существование этого перехода было также подтверждено при их изучении другими физико-химическими и физико-механическими методами. В частности, были экспериментально исследованы вязкоупругие свойства карбоксилановых дендримеров с различными концевыми группами в широком интервале температур, в результате чего было установлено влияние замены концевых групп на возникновение этого перехода [36, 37].

Температурные интервалы выявленного перехода для разных гомологических рядов дендримеров

приведены в табл. 3. Необходимо отметить, что возникновение этого эффекта зависит от молекулярной подвижности концевых групп дендримеров. Так у дендримеров с концевыми фрагментами, включающими силоксановые группы этот интервал проявляется при более низких температурах. Установлено, что высокотемпературный релаксационный переход связан с плотностью молекулярной структуры дендримеров [36, 38, 39]. Исходя из этого, было высказано предположение, что обратимое гелеобразование дендримеров более высоких генераций (как правило, выше G5) объясняется образованием физической сети, аналогичной сети зацеплений в классических системах. В этом случае механизм образования зацеплений отличается от классических полимеров и связан с определенным взаимопроникновением ветвей дендримеров друг в друга. Наблюдаемый процесс (“наноразмерный эффект”) становится более выраженным при переходе от низшей генерации дендримеров к более высокой генерации и сопровождается увеличением плотности поверхностного слоя. Данные табл. 3 показывают, что релаксационный переход смещается в область более высоких температур из-за увеличения размера алкильных заместителей при атомах кремния во внешнем слое. Систематические исследования механизма выявленного процесса для дендримеров высших генераций подробно описаны в [38, 39]. Таким образом, синтез

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции карбосиланового дендримера шестой генерации с концевыми триметилсиллилсилоксановыми группами $G6[OSi(CH_3)_3]_{256} M(C_{1776}H_{4572}Si_{509}O_{256}) = 44331.12$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	$\Delta C_p^\circ(T),$ кДж/ (К·моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)],$ кДж/ (К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	T, K	$\Delta C_p^\circ(T),$ кДж/ (К·моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(0)],$ кДж/ (К·моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/ моль
Стеклообразное состояние					270	77.94	11.57	82.87	10.80
5	0.361	0.000505	0.137	0.000179	280	78.81	12.36	85.73	11.65
10	1.54	0.00474	0.679	0.00205	290	79.55	13.15	88.50	12.52
15	3.27	0.0167	1.63	0.00767	298.15	80.42	13.80	90.72	13.25
20	5.214	0.03801	2.838	0.01876	300	80.68	13.95	91.22	13.42
25	7.080	0.06875	4.202	0.03631	310	82.31	14.76	93.89	14.34
30	8.966	0.1088	5.659	0.06093	320	82.63	15.59	96.52	15.29
35	10.87	0.1584	7.185	0.09302	330	82.89	16.42	99.06	16.27
40	12.74	0.2175	8.759	0.1329	340	83.54	17.25	101.5	17.28
45	14.58	0.2858	10.37	0.1807	350	84.21	18.09	104.0	18.30
50	16.48	0.3634	12.00	0.2366	360	84.8	18.9	106	19.4
60	20.32	0.5488	15.37	0.3733	370	85.4	19.8	109	20.4
70	23.84	0.7690	18.76	0.5439	380	85.8	20.6	111	21.5
80	27.45	1.026	22.18	0.7486	390	86.2	21.5	113	22.6
90	30.69	1.317	25.60	0.9875	400	86.4	22.4	115	23.8
100	33.59	1.638	28.99	1.260	410	86.6	23.2	118	25.0
110	36.36	1.989	32.33	1.567	420	86.8	24.1	120	26.1
120	38.80	2.365	35.59	1.907	430	87.1	25.0	122	27.3
130	41.36	2.765	38.80	2.279	440	87.6	25.8	124	28.6
140	44.01	3.192	41.96	2.683	450	89.8	26.7	126	29.8
150	46.61	3.645	45.09	3.118	460	91.7	27.6	128	31.1
160	49.11	4.124	48.18	3.584	470	92.4	28.6	130	32.4
170	51.56	4.627	51.23	4.081	480	93.1	29.5	132	33.7
180	54.03	5.155	54.24	4.609	490	93.8	30.4	134	35.0
190	56.48	5.708	57.23	5.166	500	94.4	31.4	135	36.4
194	57.46	5.936	58.42	5.397	510	95.0	32.3	137	37.7
Расстеклованное состояние					520	95.4	33.3	139	39.1
194	70.64	5.936	58.42	5.397	530	95.9	34.2	141	40.5
200	71.18	6.363	60.59	5.754	540	96.2	35.2	143	41.9
210	72.45	7.083	64.10	6.378	550	96.5	36.1	145	43.4
220	73.15	7.811	67.49	7.036	560	96.8	37.1	146	44.8
230	73.76	8.546	70.75	7.727	570	97.0	38.1	148	46.3
240	74.49	9.287	73.91	8.451	580	97.3	39.0	150	47.8
250	75.54	10.04	76.97	9.205	590	97.7	40.0	151	49.3
260	76.79	10.80	79.95	9.990	600	98.1	41.0	153	50.8

новых дендримеров высших генераций с различными последовательными изменениями структуры внешнего слоя является ключевым фактором для разработки адекватных моделей, описывающих их межмолекулярные взаимодействия.

Стандартные термодинамические функции. Кривую зависимости $C_p^\circ = f(T)$ сглаживали с помощью логарифмических полиномов, а затем экстраполировали от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ по функции теплоемкости Дебая [40]:

$$C_p^0 = nD(\Theta_D/T), \quad (2)$$

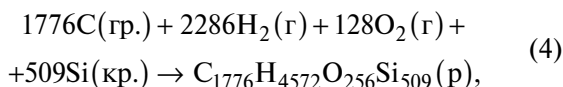
где D – функция Дебая, $n = 205$ и $\Theta_D = 33.41$ К – специально подобранные параметры. Уравнение (2) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p^0 дендримера в интервале $T = (6-8)$ К с погрешностью $\pm 2.0\%$.

По полученным значениям теплоемкости были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного карбосиланового дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ (табл. 4). При расчете функций принимали, что уравнение (2) воспроизводит значения C_p^0 при $T \leq 6$ К с погрешностью $\pm 1.3\%$. Расчет энтальпии $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропии $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$, соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\begin{aligned} [G^\circ(T) - H^\circ(0)] = \\ = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - [S^\circ(T) - S^\circ(0)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Подробная методика расчета стандартных термодинамических функций опубликована в работе [41].

По значениям $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$ изученного дендримера при $T = 298.15$ К (табл. 4), его остаточной энтропии $S^\circ(0)$ и абсолютных энтропий простых веществ (C(гр.), Si(кр.), H_2 (г), O_2 (г) [42, 43]) была вычислена стандартная энтропия образования $\Delta_f S^\circ$ дендримера $G6[OSi(CH_3)_3]_{256}$ в аморфном (расстеклованном) состоянии при той же температуре: $\Delta_f S^\circ(C_{1776}H_{4572}O_{256}Si_{509}, 298.15) = -(250438 \pm 298)$ Дж/(К моль), что соответствует уравнению реакции:



где (гр.) – графит, (г) – газ, (кр.) – кристалл, (р) – расстеклованное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4). Синтез мономера осуществлен при финансовой поддержке Правительства Тульской области (Постановление № 899 от 30 декабря 2021 г.); синтез дендримера – Российского научно-го фонда (Проект № 22-13-00459).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. by D. Yan, C. Gao, H. Frey. John

Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, USA, 2011. 481 p.

- Katarzhnova E. Yu., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A. // *INEOS OPEN*. 2022. V. 5. P. 113.
- Ardabevskaia S.N., Chamkina E.S., Krasnova I. Yu. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. Article 15461.
- Tomalia D.A. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 294.
- Newkome G.R., Shreiner C.D. // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 1.
- Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 4935.
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 1857.
- Mintzer M.A., Grinstaff M.W. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 173.
- Yang J., Zhang Q., Chang H. et al. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 5274.
- Liko F., Hindré F., Fernandez-Megia E. // *Biomacromolecules*. 2016. V. 17. P. 3103.
- Majoral J.-P., Caminade A.-M. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 845.
- Ребров Е.А., Музафаров А.М., Папков В.С. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
- Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
- Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татаринова Е.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 523.
- Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А. и др. // Там же. 2007. № 10. С. 1924.
- Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N. et al. // *Thermochim. Acta*. 2015. V. 617. P. 144.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 119. P. 14527.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 125. P. 595.
- Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 2. С. 219.
- Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1118.
- Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A. et al. // *Polymers*. 2021. V. 13. Article 606.
- Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2022. V. 94. P. 573.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
- Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приб. техн. exper. 1985. № 6. С. 195.
- Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // *Thermochim. Acta*. 1999. V. 331. P. 93.
- Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-

- Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2003. 310 p.
27. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
28. *Alford S., Dole M.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4774.
29. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
30. *Kauzmann W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
31. *Bestul A.B., Chang S.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3731.
32. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.
33. *Smirnova N.N., Stepanova O.V., Bykova T.A. et al.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 440. P. 188.
34. *Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 570.
35. *Sologubov S.S., Sarmini Yu.A., Samosudova Ya.S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 131. P. 572.
36. *Миронова М.В., Семаков А.В., Терещенко А.С. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2010. Т. 52. № 11. С. 1960.
37. *Tande B.M., Wagner N.J., Kim Y.H.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 4619.
38. *Терещенко А.С., Тупицына Г.С., Татаринова Е.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 132.
39. *Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217.
40. *Debye P.* // Ann. Phys. 1912. V. 39. P. 789.
41. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
42. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989. 272 p.
43. *Chase M.W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 1–2. P. 1951.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. М. А. Беспятов^{а, *}, Т. М. Кузин^а, Д. С. Шевелев^{а, b}, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Теплоемкость бис-гексафторацетилацетоната палладия ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$; CAS номер: 64916-48-9) измерена адиабатическим методом в интервале от 6.088 до 307.596 К. Полученные данные использованы для вычисления термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в интервале от 0 до 310 К. В функциональном поведении теплоемкости обнаружена аномалия в интервале 145–285 К с максимумом при температуре $T \approx 225$ К, которая указывает на наличие фазового перехода второго рода в данном диапазоне температур. Аномальные вклады в энтропию и энтальпию были вычислены.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, фазовый переход, адиабатическая калориметрия, бета-дикетонаты палладия

DOI: 10.31857/S0044453724090055, **EDN:** OOEEOJ

ВВЕДЕНИЕ

Бис-гексафторацетилацетонат палладия ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$) относится к классу комплексов переходных металлов с бета-дикетонами, которые кристаллизуются в решетках молекулярного типа [1, 2]. $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ обладает низкой температурой плавления (≈ 368 К [3]), а также способностью переходить из конденсированной фазы в газообразную фазу при умеренных температурах (выше ≈ 320 К [3]) без разложения молекул.

Благодаря этим свойствам, бис-гексафторацетилацетонат палладия является перспективным прекурсором для изготовления методом химического осаждения из газовой фазы тонких пленок и наноструктур на основе палладия [4–6], которые обладают широким потенциалом применений в области наноэлектроники, катализа, водородной энергетики и др. [7–9]

Большой прикладной потенциал и перечисленные особенности в поведении физико-химических свойств объясняют существующий в настоящее время повышенный научный интерес к $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$. Однако термодинамические свойства в области низких температур, в частности теплоемкость, до настоящей работы для этого комплекса не исследовались. Между тем, исследование теплоемкости актуально, так как оно дает ценную информацию о термодинамических

функциях (энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и др.) [10, 11] соединений, об анизотропии кристаллической структуры [12, 13], о фазовых переходах [14], о ключевых параметрах фононного спектра [15], а также являются основой для расчетных методов [16].

Целью настоящей работы являлось получение новых прецизионных данных о теплоемкости для бис-гексафторацетилацетоната палладия адиабатическим методом в интервале от 6.088 до 307.596 К. Полученные экспериментальные данные были использованы для исследования фазовой стабильности комплекса, а также для расчета термодинамических свойств (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в интервале от 0 до 310 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец бис-гексафторацетилацетоната палладия ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ или $\text{Pd}(\text{hfa})_2$; CAS номер: 64916-48-9) был синтезирован в ИНХ СО РАН согласно методике, подробно описанной в [2, 3]. После синтеза препарат был дополнительно очищен методом двойной пересублимации в вакуумной градиентной печи при $T \approx 345$ К. Визуально образец $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ представляет собой кристаллический порошок оранжевого (при комнатной температуре) цвета.

Синтезированный образец был охарактеризован методами инфракрасной абсорбционной спектроскопии, рентгенофазового анализа, ЯМР и элементного анализа.

ИК-спектр комплекса регистрировали при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Scimitar 2000 (Agilent Technologies, США) в таблетках KBr в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} . Полученные данные согласуются с представленными в литературе [3]; других полос поглощения не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ поликристаллического образца был сделан при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$, диапазон $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Полученная экспериментальная дифрактограмма полностью соответствует теоретической, рассчитанной из данных [1] для монокристаллического $\text{Pd}(\text{hfa})_2$.

Спектр ЯМР был получен на спектрометре MSL-300 (Bruker, США) при комнатной температуре; в качестве растворителя использовали CDCl_3 . ^1H -ЯМР (ppm): 6.32 (m, CH), ^{19}F -ЯМР (ppm): –3.88 (s, CF_3).

Химический анализ (анализатор Carlo Erba 1106, Италия) очищенного образца показал, что состав C, H и F соответствует расчетному в пределах точности анализа (менее 0.2%).

Температура плавления $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ была определена на столике Кофлера и составляет 368 ± 1 K, что согласуется с литературными данными [3].

Массовая доля основного вещества в образце составляла не менее 99.8%.

Измерение теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена в интервале от 6.088 до 307.596 K адиабатическим методом. Вакуумный адиабатический калориметр был изготовлен в ИНХ СО РАН и описан ранее [17, 18]. Надежность калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости меди и бензойной кислоты [17–19]. Относительные отклонения полученных данных от рекомендуемых [20, 21] составили: менее 0.9% – при $T < 20$ K, менее 0.23% – при $T > 20$ K.

Образец был помещен в калориметрическую ампулу и дегазирован в вакууме ($p \approx 1$ Па) при комнатной температуре в течение 3 ч. После вакуумирования калориметрическая ампула с образцом была заполнена газообразным гелием ($p \approx 1.0$ кПа, $T \approx 293$ K) для улучшения теплообмена и герметизирована. Масса загруженного в ампулу образца составляла 4.962 г (в вакууме). Поправка на плавучесть была сделана на основе рентгеновской плотности образца [1]. Теплоемкость исследуемого вещества вычислялась как разность между экспериментально определяемой теплоемкостью калориметра с веществом и теплоемкостью пустого калориметра, измерявшейся в отдельных

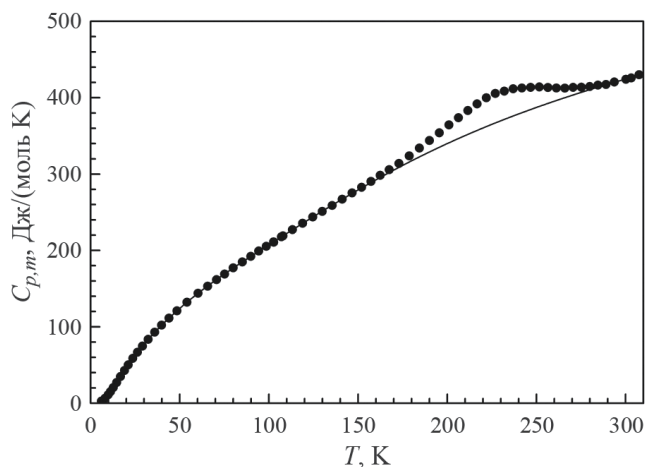


Рис. 1. Теплоемкость $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$: точки – экспериментальные данные; линия – рассчитанные значения регулярной компоненты по уравнению (1).

экспериментах. Молярная масса, использованная для расчета молярной теплоемкости ($C_{p,m}$), была определена по формуле $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ как 520.52 г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость образца бис-гексафторацетилацетоната палладия была измерена методом импульсного нагрева в 70 точках диапазона температур от 6.088 до 307.596 K. Всего в этом диапазоне температур было проведено две серии экспериментов. Серии измерений теплоемкости $C_{p,m}$ в табл. 1 представлены в хронологическом порядке: Серия 1 была выполнена после охлаждения образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого гелия, Серия 2 – от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота. Серии измерений теплоемкости хорошо (в пределах неопределенности измерений) согласуются между собой (рис. 1).

Как видно на рис. 1, в функциональном поведении теплоемкости $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ в интервале 145–285 K наблюдается размытая аномалия Н-типа (по классификации аномалий, предложенной в [22]).

Вид аномалии указывает на наличие фазового перехода в данном температурном диапазоне. Термографический анализ (т.е. непрерывный нагрев калориметрической ампулы в адиабатическом режиме с низкой скоростью ~ 0.05 K/мин), проведенный в окрестности аномалии, не выявил признаков фазового перехода первого рода, что дает нам основание предполагать, что мы наблюдаем фазовый переход второго рода.

Разделение экспериментальной теплоемкости ($C_{p,m}$) на регулярную (C_{reg}) и аномальную (C_{an}) части было выполнено с помощью подхода, детально

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости^a для кристаллического Pd(C₅HF₆O₂)₂ (M=520.52 г/моль)

T, К	C _{p,m} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T, К	C _{p,m} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T, К	C _{p,m} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Серия 1		85.079	184.8	195.533	354.0
6.088	2.712	89.825	192.2	200.953	364.5
8.136	6.467	94.296	199.4	206.290	373.8
9.883	11.17	98.549	205.4	211.545	383.2
11.152	15.25	102.617	211.0	216.742	391.9
12.668	20.44	106.999	217.7	221.871	399.9
14.601	27.18	Серия 2		226.945	405.5
16.709	34.73	102.729	210.7	231.962	408.6
18.975	42.84	107.891	219.0	236.923	411.7
21.118	50.19	113.198	227.2	241.855	412.8
23.682	58.64	118.926	235.5	246.746	413.6
26.307	66.65	124.587	243.6	251.601	414.0
29.088	74.63	129.943	251.1	256.387	413.4
32.339	83.59	135.452	258.9	261.181	412.7
35.966	92.92	141.120	267.0	265.930	412.6
39.868	102.1	146.632	275.4	270.599	413.5
44.046	111.4	152.007	282.7	275.274	413.7
48.483	120.9	157.260	290.5	279.915	414.5
54.113	132.1	162.403	298.4	284.536	416.4
60.261	143.9	167.446	305.8	289.069	417.3
65.687	153.1	172.886	313.9	293.695	420.5
70.666	161.7	178.709	323.8	300.241	424.1
75.178	169.0	184.416	334.0	303.190	425.9
79.982	177.1	190.021	343.9	307.596	430.0

^aСтандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.010$ К; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.011 при $T \leq 20$ К, 0.004 при $T > 20$ К.

описанного в работе [23]. В рамках этого подхода были аппроксимированы экспериментальные данные, не включающие аномальную область, с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка и полинома первой степени:

$$C_{p,m} \approx C_{\text{рег}} = \sum_i^m \alpha_i C_E(x) + Ra \frac{T}{T_0} \tag{1}$$

$$C_E(x) = \frac{3Rx^2e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$

где m – количество членов в сумме; R – универсальная газовая постоянная, $T_0=298.15$ К; α_i , Θ_i и a – подгоночные параметры модели; $C_E(x)$ – функция Эйнштейна–Планка. В результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (1) получены следующие параметры: $a=10.62 \pm 0.22$; α_i и Θ_i – представлены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек,

находящихся вне области аномалии (145–285 К), от сглаженных значений составили 0.18%. Для расчетов использовалась программа CpFit [24].

Регулярное поведение теплоемкости в области аномалии ($C_{\text{рег}}$, рис. 1) было рассчитано с помощью уравнения (1) по полученным в результате аппроксимации параметрам. Аномальная часть теплоемкости $C_{\text{ан}}$ (рис. 2) была получена как разность между экспериментальными значениями $C_{p,m}$ и вычисленной $C_{\text{рег}}$. Как видно на рис. 2, аномалия в максимуме при $T \approx 225$ К достигает $\approx 11\%$ (рис. 2) от регулярного поведения теплоемкости.

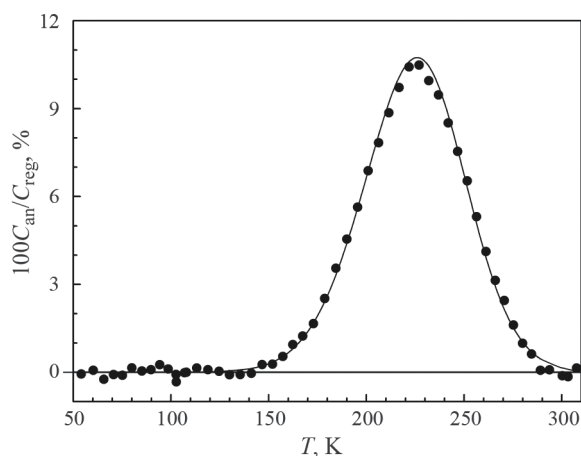
Аномальная часть теплоемкости ($C_{\text{ан}}$) в интервале 145–285 К была аппроксимирована с помощью предложенного в работе [24] уравнения для асимметричного колоколообразного пика:

$$\frac{C_{\text{ан}}}{R} = \frac{b_1e^{-x^2}}{1 + e^{-b_2x}}; \quad x = \frac{T - b_3}{b_4}. \tag{2}$$

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (α_i , θ_i) для уравнения (1)

i	α_i	$U(\alpha_i)^a$	θ_i	$U(\theta_i)^a$
1	2.810	0.073	103.221	2.891
2	7.828	0.163	658.735	12.327
3	3.626	0.113	253.150	9.300
4	1.939	0.067	49.778	0.567

^a Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

**Рис. 2.** Аномальный вклад ($C_{an} = C_{p,m} - C_{reg}$) относительно регулярной компоненты (C_{reg}) теплоемкости $\text{Pd}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)_2$; точки — экспериментальные данные; линия — рассчитанные значения по уравнению (2).

Коэффициенты b_i в уравнении (2) находятся методом наименьших квадратов. В табл. 3 представлены значения параметров b_i , полученные в результате описания аномальной части теплоемкости C_{an} с помощью уравнения (2). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений аномальной части теплоемкости от рассчитанных по уравнению (2) составляет 0.20%.

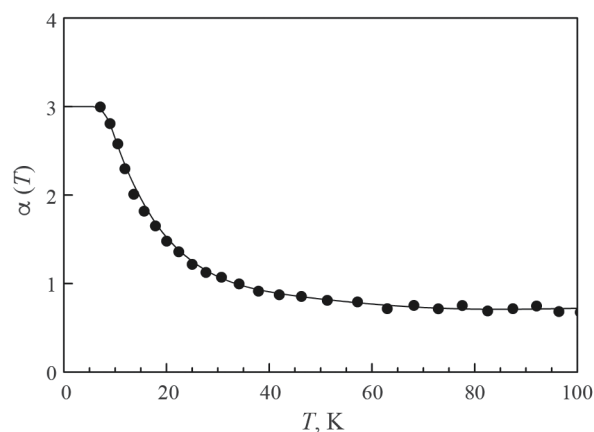
В результате проведенного описания с помощью уравнений (1) и (2) были получены сглаженные значения экспериментальной теплоемкости во всей исследуемой области температур. Среднеквадратичные отклонения всех экспериментальных точек $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой составляют 0.19%.

Для вычисления термодинамических функций необходимы данные о теплоемкости вплоть до 0 К. Ввиду отсутствия экспериментальных данных для температур ниже 6.088 К была выполнена экстраполяция экспериментальных данных к 0 К. Для выбора метода экстраполяции теплоемкости к 0 К мы рассчитали степень нарастания

Таблица 3. Оптимизированные параметры b_i для уравнения (2)

i	b_i	$U(b_i)^a$
1	7.701	0.503
2	−2.360	0.557
3	243.575	3.326
4	44.824	2.109

^a Численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

**Рис. 3.** Температурная зависимость параметра $\alpha(T)$, характеризующую степень нарастания экспериментальной теплоемкости $C_{p,m}$ для $\text{Pd}(\text{C}_3\text{HF}_6\text{O}_2)_2$.

экспериментальной теплоемкости $\alpha(T)$ [13] вблизи нуля. Параметр $\alpha(T)$ используется [13, 25] для анализа кривой теплоемкости при низких температурах и изучения анизотропии кристаллической решетки исследуемого вещества.

На рис. 3 представлена зависимость $\alpha(T)$, которая вычислялась по формуле [13]:

$$\alpha(T) = \ln \frac{C_{p,m}(T_{i+1})}{C_{p,m}(T_i)} \bigg/ \ln \frac{T_{i+1}}{T_i}, \quad (3)$$

$$T = \frac{T_i + T_{i+1}}{2}.$$

Как видно на рис. 3, при понижении температуры параметр α возрастает и стремится к предельному значению, соответствующему модели Дебая для трехмерных кристаллических структур ($\alpha = 3$ [13]). В связи с этим при расчетах термодинамических функций предполагалось, что теплоемкость ниже 6.088 К подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$ [26]).

Таблица 4. Молярные термодинамические функции (теплоемкость $C_{p,m}^\circ$, энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, приращение эн-
тальпии $\Delta_0^T H_m^\circ$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m^\circ = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ/T$, молярная масса $M=520.52$ г/моль) для
кристаллического $\text{Pd}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$ при давлении $p=0.1$ МПа

T, K	$C_{p,m}^\circ$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T S_m^\circ$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T H_m^\circ$ Дж моль ⁻¹	Φ_m° Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
6	2.609	0.869	3.912	0.2173
10	11.58	3.972	29.73	1.000
15	28.62	11.80	129.2	3.192
20	46.37	22.48	316.9	6.637
25	62.76	34.63	590.6	11.00
30	77.30	47.38	941.4	16.00
35	90.32	60.29	1361	21.41
40	102.3	73.14	1843	27.07
45	113.5	85.84	2383	32.90
50	124.0	98.35	2977	38.82
60	143.3	122.7	4315	50.78
70	160.8	146.1	5837	62.74
80	176.9	168.7	7526	74.58
90	192.3	190.4	9372	86.25
100	207.3	211.4	11370	97.72
110	222.2	231.9	13520	109.0
120	236.9	251.8	15810	120.1
130	251.5	271.4	18250	131.0
140	265.8	290.5	20840	141.7
150	280.1	309.4	23570	152.2
160	294.5	327.9	26440	162.6
170	309.5	346.2	29460	172.9
180	325.7	364.3	32640	183.0
190	343.5	382.4	35980	193.0
200	362.6	400.5	39510	203.0
210	381.7	418.7	43230	212.8
220	398.0	436.8	47140	222.6
230	409.0	454.8	51180	232.3
240	413.6	472.3	55290	241.9
250	413.4	489.2	59430	251.5
260	412.0	505.4	63560	260.9
270	412.2	520.9	67680	270.3
280	414.8	536.0	71810	279.5
290	419.4	550.6	75980	288.6
298.15	424.0±1.7*	562.3±2.2*	79400±300*	295.9±1.2*
300	425.0	564.9	80200	297.6
310	431.1	578.9	84500	306.4

* Число после символа “±” представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной ве-
роятностью 0.95.

Термодинамические функции ($\Delta_0^T S_m$ — энтропия, $\Delta_0^T H_m$ — приращение энтальпии, Φ_m — приведенная энергия Гиббса) рассчитывались по следующим уравнениям:

$$\Delta_0^T S_m = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT, \quad (4)$$

$$\Delta_0^T H_m = \int_0^T C_{p,m} dT, \quad (5)$$

$$\Phi_m = \Delta_0^T S_m^o - \frac{\Delta_0^T H_m^o}{T}. \quad (6)$$

Данные о теплоемкости, полученные в результате сглаживания и экстраполяции до 0 К, были использованы для расчета термодинамических функций в интервале температур от 0 до 310 К. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Аномальные вклады в энтропию и энтальпию равны: $\Delta S_{\text{ан}} = 11.2 \pm 0.9$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, $\Delta H_{\text{ан}} = 2520 \pm 210$ Дж моль⁻¹. Отметим, что значение аномальной части энтропии в пределах неопределенности совпадает со значением $R \ln(4)$. Опираясь на эти данные, можно предположить, что мы наблюдаем фазовый переход типа “порядок-беспорядок”. Энтропия для данного типа фазовых переходов приближается к величине $R \ln(N_2/N_1)$, где N_2/N_1 — отношение чисел состояний статистической неупорядоченности в обеих фазах. Так как полученное значение аномальной энтропии близко к $R \ln(4)$, то в нашем случае $N_2/N_1 = 4$. В связи с тем, что других фазовых переходов в области низких температур не выявлено, можно считать, что низкотемпературная фаза является упорядоченной ($N_1 = 1$), следовательно для высокотемпературной фазы число состояний — $N_2 = 4$. Таким образом, выявленный фазовый переход может быть объяснен возникновением в высокотемпературной фазе разориентаций молекул $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ по четырем положениям. Для более детального выяснения природы наблюдаемого фазового перехода требуется проведение отдельного специализированного исследования, посвященного этому вопросу.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siedle A.R., Newmark R.A., Pignolet L.H. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 2281. <https://doi.org/10.1021/ic00158a012>
2. Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Тюкалевская Н.М. // Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 67. (Zharkova G.I., Igumenov I.K., Tyukalevskaya N.M. // Soviet J. of Coordination Chemistry. 1988. T. 14. C. 42.)
3. Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.А., и др. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. С. 328. (Zharkova G.I., Stabnikov P.A., Sysoev S.A., et al. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. C. 320.) <https://doi.org/10.1007/s10947-006-0047-8>
4. Bhaskaran V., Hampden-Smith M.J., Kodas T.T. // Chem. Vap. Deposition. 1997. V. 3. P. 85. <https://doi.org/10.1002/cvde.19970030206>
5. Lin W., Wiegand B.C., Nuzzo R.G., Girolami G.S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5977. <https://doi.org/10.1021/ja944130h>
6. Zou Y., Li J., Cheng C., et al. // Thin Solid Films. 2021. V. 738. P. 138955. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138955>
7. Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R. et al. // Membranes. 2018. V. 8. P. 5. <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>
8. Bernardo G., Araújo T., Lopes T.S. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. V. 45. P. 7313. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>
9. Zhang H., Jin M., Xiong Y., et al. // Acc. Chem. Res. 2013, V. 46. P. 1783. <https://doi.org/10.1021/ar300209w>
10. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1118. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080210> (Smirnova N.N., Markin A.V., Sologubov S.S. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1637. <https://doi.org/10.1134/S0036024422080210>
11. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>
12. Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 449. (Izotov A.D., Gavrichev K.S., Lazarev V.B., Shebershneva O.V. // Inorg. Mater. 1994. V. 30. P. 424.)
13. Bespyatov M.A., Kuzin T.M. // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 138. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.013>
14. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X> (Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831.) <https://doi.org/10.1134/S003602442209014X>
15. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., et al. // Thermochim. Acta. 2018. V. 670. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.016>
16. Перевошиков А.В., Коваленко Н.А., Успенская И.А. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. С. 486. <https://doi.org/10.31857/S0044453723040234> (Perevoshchikov A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2023. V. 97. P. 565.) <https://doi.org/10.1134/S0036024423040222>

17. Наумов В.Н., Ногтева В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. № 5. С. 186.
(*Naumov V.N., Nogteva V.V.* // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 1194.)
18. Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
19. Drebuschak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V., et al. // Thermochim. Acta. 2000. V. 348. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00453-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00453-0)
20. Rybkin N.P., Orlova M.P., Baranyuk A.K. et al. // Meas. Tech. 1974. V.17. P.1021.
<https://doi.org/10.1007/BF00811877>
21. Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta 1999. V.331. P. 93.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
22. Westrum E.F., Jr., McCullough J.P. // Physics and Chemistry of the Organic Solid State /D. Fox, M.M. Labes, and A. Weissberger, Eds. New York: Interscience Publishers, 1963. V.1. P. 1.
23. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
24. Восков А.Л. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1296.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090308>
(*Voskov A.L.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1895.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090291>
25. Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В. // Там же. 2022. Т. 96. С. 1266.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090047>
(*Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S., Kuzin T.M., Gelfond N.V.* // Ibid. 2022. V. 96. P. 1865.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422090047>
26. Debye P. // Ann. Phys. 1912. V. 344. P. 789.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

© 2024 г. А. Е. Мусихин^{а, *}, Е. Ф. Миллер^а, Н. В. Гельфонд^а, В. Н. Шлегель^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Получена теплоемкость вольфрамата цинка методом релаксационной калориметрии в интервале ~2.6–40 К. Выполнена экстраполяция теплоемкости к нулю температур и определена характеристическая температура Дебая при нуле. Сделана оценка представленных в литературе экспериментальных данных по теплоемкости. Получены уточненные значения термодинамических функций в интервале 0–301 К.

Ключевые слова: релаксационная калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции, температура Дебая, криогенные сцинтилляторы, вольфрамат цинка

DOI: 10.31857/S0044453724090062, **EDN:** OOEДНУ

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных катионов являются перспективными материалами для использования в экспериментах по регистрации редких событий, включая поиск темной материи и обнаружение безнейтринного двойного бета-распада, а также для использования в качестве элементов лазеров, различных датчиков и сенсоров. Для их применения, особенно в качестве криогенных сцинтилляционных болометров, необходима возможность получения монокристаллов большого размера с высоким химическим и оптическим качеством, которые должны обладать низким собственным радиофоном и высоким энергетическим разрешением для обеспечения хорошей селективности при разделении сигналов. Это и обуславливает широкий интерес научного сообщества к этим объектам. Однако теплоемкость этих объектов, особенно в области низких температур, зачастую исследована не полностью, а значения термодинамических функций при стандартных температурах требует уточнения.

Исследуемый в данной работе вольфрамат цинка, ZnWO_4 , соответствует описанным выше требованиям и является как лазерным, так и сцинтилляционным материалом и перспективным криогенным болометром [1–5]. Его дополнительными преимуществами являются негигроскопичность, тепловая и радиационная стабильность. Структура ZnWO_4 изучена [6–8], кристалл имеет моноклинную сингонию и относится к пространственной

группе вольфрамита (P2/c). Температура плавления составляет 1474 К [9]. В литературе представлены экспериментальные данные по теплоемкости в интервале 5–550 К [10,11] и 81–301 К [12], а также приращение энтальпии в высокотемпературном интервале до 1200 К [13]. Представленные в литературе данные имеют нетипичное поведение вблизи нуля и не согласуются друг с другом в рамках экспериментальной неопределенности. Это продиктовало необходимость повторного измерения данных вблизи нуля для подтверждения надежности литературных данных и уточнения термодинамических данных при стандартной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец

Монокристалл вольфрамата цинка высокого качества без оптических дефектов был выращен по методу Чохральского в условиях низких тепловых градиентов (LTG Cz). В рамках метода градиенты температуры в расплаве ограничиваются на уровне не более $\sim 1 \text{ К см}^{-1}$, коэффициент использования шихты достигает $\sim 95\%$, а выращенные кристаллы имеют высочайшее качество.

Экспериментальная теплоемкость

Теплоемкость вольфрамата цинка была измерена релаксационным методом на комплексе автоматизированных измерений физических свойств

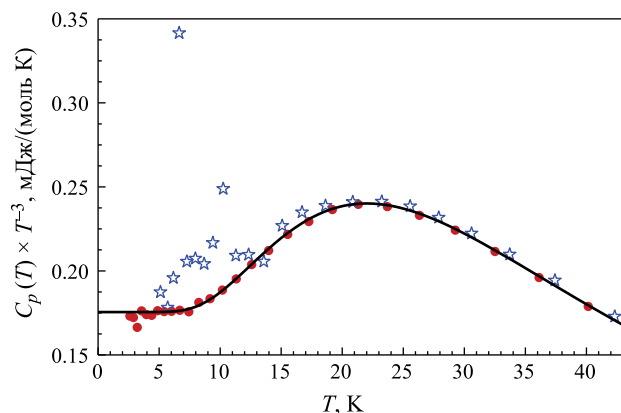


Рис. 1. Экспериментальные данные о теплоемкости ZnWO_4 : кружки — данные настоящей работы; звездочки — данные [11]; сплошная кривая — сглаженное описание экспериментальных данных.

материалов PPMS-9+Evercool II (Quantum Design, США) в Ресурсном центре “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники” Научного парка СПбГУ. Из выращенного монокристалла ZnWO_4 был изготовлен образец в форме прямоугольного параллелепипеда с основанием 2.0×2.0 мм и массой 46.16 мг. Экспериментальная теплоемкость образца измерялась как в режиме нагрева образца, так и в режиме охлаждения. Каждая серия составляла 27 точек интервала $\sim 2.6\text{--}40$ К, разбиение по оси температур осуществлялось в логарифмическом масштабе. Используемая молярная масса вычислена из формулы ZnWO_4 как 313.22 г моль $^{-1}$. Относительная неопределенность измерений теплоемкости составляет $\sim 2.0\%$ или менее, и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [14]. Неопределенность по температуре составляет 0.5%. Результаты измерений приведены на рис. 1 совместно с литературными данными [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстраполяция теплоемкости к нулю температур

Для вычисления интегральных термодинамических функций при стандартной температуре была сделана экстраполяция полученных данных по теплоемкости к нулю и проведено сглаживание экспериментальной кривой $C_p(T)$. При этом мы полагаем, что ниже 2.6 К теплоемкость ZnWO_4 не имеет аномальных вкладов.

Из рис. 1 видно, что теплоемкость, деленная на куб температуры, выходит на “полочку”, что значит, что экспериментальные точки теплоемкости вблизи нуля (ниже 8 К) принадлежат области

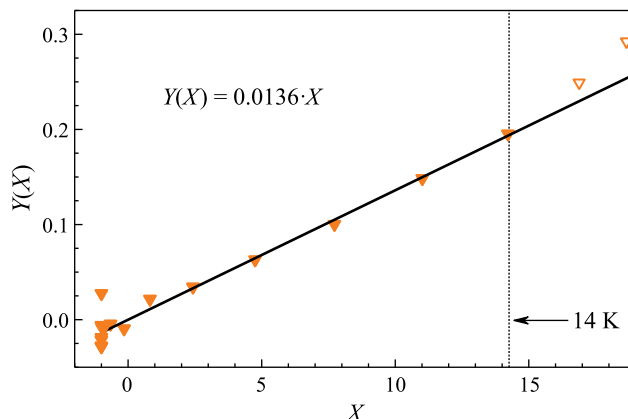


Рис. 2. Теплоемкость ZnWO_4 в координатах $Y(X)$: треугольники — экспериментальные значения; прямая линия — описание экспериментальных точек уравнением $Y(X) = 0.0136 \cdot X$, область справедливости которого лежит в интервале 0–14 К.

справедливости закона Дебая. Однако эта область характеризуется повышенным экспериментальным разбросом, что делает решение неустойчивым при варьировании начальной и конечной точек. Чтобы расширить экспериментальный интервал, на основе которого будет выполнена экстраполяция теплоемкости, была использована комбинация теплоемкостей модели Дебая $C_D(T, \theta_D)$ и Эйнштейна $C_E(T, \theta_E)$ [15, 16]:

$$\frac{C_p(T)}{3Rn} = (1 - \eta) \cdot C_D(T, \theta_D) + \eta \cdot C_E(T, \theta_E). \quad (1)$$

Путем замены переменных:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1 \quad \text{и} \quad X(\theta_D, \theta_E) = \frac{C_E}{C_D} - 1$$

уравнение (1) может быть преобразовано к линейному виду:

$$Y(\theta_D) = \eta X(\theta_D, \theta_E) \quad (2)$$

Такая процедура делает решение более устойчивым, тем самым повышает достоверность поиска параметров, а также дает асимптотически верное описание вблизи нуля.

Область справедливости (1) определена как 0–14 К, наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 403.1$ К, $\theta_E = 95.9$ К и $\eta = 0.0136$. При этом предполагалось, что ниже 2.6 К теплоемкость ZnWO_4 не имеет аномальных вкладов. Результат приведен на рис. 2 в специальных координатах $Y(X)$, относительное отклонение экспериментальных точек приведено на рис. 3 (треугольники). Экспериментальная точка #3 при 3.21 К статистически

значимо отклоняется (4.21%), поэтому она была исключена из рассмотрения при расчете. Соответствующее значение характеристической температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ для ZnWO_4 составило 405 К.

Описание теплоемкости в интервале 0–40 К

Для описания экспериментальной теплоемкости использован подход, когда теплоемкость представляется в виде теплоемкости модели Дебая и суммы теплоемкостей модели Эйнштейна. При этом из $3n$ колебательных мод три акустические моды описываются теплоемкостью Дебая $C_D(T, \Theta_D)$ с характеристической частотой Θ_D , а остальные моды являются оптическими и описываются теплоемкостями Эйнштейна $C_E(T, \Theta_E)$ с соответствующей характеристической частотой Θ_E . Величина n отражает количество атомов в молекуле и равна 6. Учитывая, что экспериментальная теплоемкость содержит ангармонический вклад, сумма колебательных мод, соответствующих теплоемкостям Эйнштейна не будет ограничиваться условием $3(n - 1)$. В итоге уравнение для описания теплоемкости имеет вид:

$$\frac{C_p(T)}{3Rn} = \frac{1}{n} C_D(T, \Theta_D) + \sum_{i=1}^I a_i C_{E,i}(T, \Theta_{E,i}). \quad (3)$$

Здесь коэффициент при теплоемкости Дебая равен $1/6$, а параметр $\Theta_D = 222.9$ К соответствует найденной ранее характеристической температуре Дебая при нуле $\Theta_D(0) = 405$ К. Далее вклад теплоемкости Дебая вычитается из общей экспериментальной теплоемкости, и результат описывается набором теплоемкостей Эйнштейна $C_{E,i}(T)$. Нахождение параметров $\Theta_{E,i}$ и a_i уравнения (3) осуществлялось для $i = 1, 2, 3$ ($I = 3$) исходя из минимума суммы квадратов отклонений, при этом значение первой характеристической частоты Эйнштейна $\Theta_{E,1} = 95.9$ К определено ранее при экстраполяции теплоемкости к нулю и не варьировалось. Наилучший результат был достигнут при значениях параметров $\Theta_{E,2} = 149$ К, $\Theta_{E,3} = 314$ К и $a_1 = 0.01204$, $a_2 = 0.0356$, $a_3 = 0.2473$. Полученная функция теплоемкости приведена на рис. 1 в координатах C/T^3 от T (сплошная кривая). Относительные отклонения полученного описания от экспериментальных точек приведены на рис. 3 (кружки), относительное среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных составляет 1.0% в интервале 2.6–11 К и 0.17% в интервале 11–40 К.

Обзор литературных данных по теплоемкости

Проведено сравнение полученных нами результатов с представленными в литературе. Данные [11] систематически отклоняются от наших данных

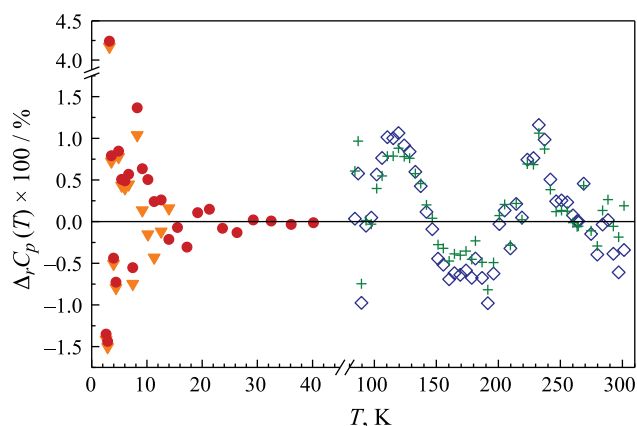


Рис. 3. Относительное отклонение экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (нулевая ордината) для ZnWO_4 : треугольники — описание уравнением (1) в интервале 2.6–14 К; кружки и ромбы — описание уравнением (3) данных настоящей работы в интервале 2.6–40 К и данных [12] при 81–301 К соответственно, плюсы — сглаженное описание экспериментальной теплоемкости полиномом по данным [12]. Экспериментальная точка #3 при 3.21 К статистически значимо отклоняется (треугольник и кружок, 4.2%), она была исключена из рассмотрения при нахождении сглаженного описания.

в большую сторону и эти отклонения составляют от 0.6 до 3.6% с аномальными выбросами до 94%. Анализ данных [11] показал, что в них ниже 15 К присутствует аномальный вклад, это хорошо видно, например, на рис. 1 (звездочки). Принимая во внимание, что у авторов [11] были проблемы с примесью оксида цинка (в предыдущей публикации [10] был использован образец ZnWO_4 , загрязненный примесью ZnO), можно предположить, что они не достигли своей цели в очистке образца. Он все еще содержал какое-то количество примесей, в том числе оксид цинка, который в низкотемпературной области имеет аномальный вклад в теплоемкость типа Шоттки [17]. Таким образом, полученная ими теплоемкость имеет стороннюю компоненту и, как следствие, некорректно нормирована. В литературе присутствуют данные [12], полученные адиабатическим методом в интервале 81–301 К. Исследуемый в работе [12] образец высокого качества и чистоты был выращен низкоградийным методом Чохральского. Данные [11] также систематически отклоняются от данных [12] на 6–12%, что подтверждает присутствие в этих данных сторонней компоненты теплоемкости, связанной с возможным присутствием примесей в образце. Учитывая, что приращение энтальпии до 1200 К [13] измерялось тем же коллективом авторов, что и теплоемкость [10, 11], можно ожидать аналогичных проблем с представленными данными. Из сказанного следует, что данные о теплоемкости

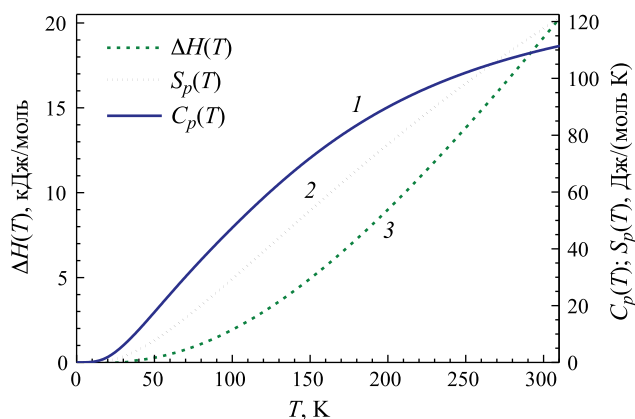


Рис. 4. Термодинамические функции ZnWO_4 в интервале 0–301 К: теплоемкость $C_p(T)$ (1), энтропия $S_p(T)$ (2) и энтальпия $\Delta H(T)$ (3).

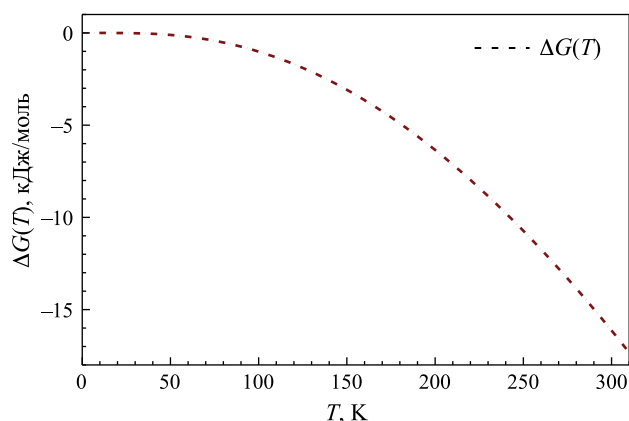


Рис. 5. Свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ для ZnWO_4 в интервале 0–301 К.

и приращении энтальпии в интервале 300–1200 К требуют уточнения.

*Сглаженное описание теплоемкости
и термодинамические функции в интервале
0–301 К*

При совокупном рассмотрении данных настоящей работы и данных [12] в уравнение (3) добавляется еще один член с параметрами $\theta_{E,4} = 644$ К и $a_4 = 0.4357$. Таким образом, уравнение (3) с найденными параметрами является функцией, описывающей сглаженную теплоемкость ZnWO_4 в интервале 0–301 К. Относительное среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от полученного описания в интервале 81–301 К составляет 0.8%. Соответствующие относительные отклонения приведены на рис. 3 (ромбы), они повторяют характер отклонений сглаженного описания теплоемкости полиномом, приведенным в работе [12] (рис. 3, плюсы).

На основе сглаженной зависимости $C_p(T)$ в температурном интервале 0–301 К вычислены термодинамические функции вольфрамата цинка: энтропия $S_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$. Результаты приведены на рис. 4 и 5.

Уточненные значения термодинамических функций ZnWO_4 при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $p = 0.10$ МПа) составили:

$$C_p^\circ(T) = 109.9 \pm 1.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$S_p^\circ(T) = 116.9 \pm 1.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$\Delta_0^{298.15} H(T) = 18.94 \pm 0.18 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Delta_0^{298.15} G(T) = -15.92 \pm 0.20 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено нетипичное поведение теплоемкости ниже 15 К в данных работы [11], которые были получены при измерении порошка ZnWO_4 адиабатическим методом. Для уточнения значений теплоемкости вблизи нулевых температур проведено экспериментальное исследование теплоемкости монокристаллического образца вольфрамата цинка в интервале 2.6–40 К релаксационным методом, впервые ниже 5 К. Исходя из экспериментальных данных получено описание теплоемкости ZnWO_4 в области низких температур на основе физически обоснованного уравнения и вычислена температура Дебая при нуле. Аномального поведения теплоемкости, связанного с присутствием каких-либо фазовых переходов, не обнаружено. Сопоставление с известными данными показало, что экспериментальная теплоемкость работы [11] систематически отклоняется как от полученной нами теплоемкости, так и от приведенной в работе [12]. Например, уточненное значение теплоемкости ZnWO_4 при 298.15 К составляет $109.9 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, оно совпадает с приведенным в работе [12] значением в рамках экспериментальной неопределенности и на 4.5% меньше приведенного в работе [11] значения. Эти факты позволяют сделать вывод о присутствии в теплоемкости образца [11] вклада, связанного с наличием примесных фаз, возможно, оксида цинка, примесь которого на уровне нескольких процентов могла быть не обнаружена на аналитическом оборудовании того времени. Теплоемкость ZnO имеет аномальную компоненту в области низких температур, связанную с эффектом Шоттке [16], вклад которой может дать обнаруженный эффект нетипичного поведения теплоемкости [11] вблизи нуля.

На основе совместного рассмотрения данных настоящей работы и литературных данных [12] получено сглаженное описание теплоемкости

в интервале 0–301 К. На основе этих данных вычислены термодинамические функции вольфрамата цинка: энтропия, приращение энтальпии и свободная энергия Гиббса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00070.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xin Wang, Ze Fan, Haohai Yu et al.* Characterization of ZnWO_4 Raman crystal // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. P. 1732. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001732>
2. *Danevich F.A., Kobychiev V.V., Nagornyyet S.S. et al.* ZnWO_4 crystals as detectors for 2β decay and dark matter experiments // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2005. V. 544. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.303>
3. *Kowalski Z., Kaczmarek S.M., Berkowski M. et al.* Growth and optical properties of ZnWO_4 single crystals pure and doped with Ca and Eu // *Journal of Crystal Growth*. 2016. V. 457. P. 117. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.043>
4. *Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al.* New development of radiopure ZnWO_4 crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2019. V. 935. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
5. *Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al.* Optical, luminescence, and scintillation properties of advanced ZnWO_4 crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2022. V. 1029. 166400. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166400>
6. *Филипенко О.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. и др.* Кристаллическая структура цинкового вольфрамата ZnWO_4 // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. С. 163. (*Filipenko O.S., Pobedimskaya E.A., Belov N.V. et al.* Crystal structure of ZnWO_4 // *Soviet Physics – Crystallography*. 1968. V. 13. P. 127–129.)
7. *Schofield P.F., Knight K.S., Cressey G.* Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO_4 // *J. of Materials Science*. 1996. V. 31. P. 2873. <http://doi.org/10.1007/BF00355995>
8. *Trots D.M., Senyshyn A., Vasylechko L. et al.* Crystal structure of ZnWO_4 scintillator material in the range of 3–1423 K // *J. of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. P.325402. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/32/325402>
9. *O'Hara S., McManus G.M.* Czochralski Growth of Low-Dislocation-Density Zinc Tungstate Crystals // *J. of Applied Physics*. 1965. V. 36. P. 1741. <https://doi.org/10.1063/1.1703120>
10. *Lyon W.G., Westrum E.F.* Heat capacities of zinc tungstate and ferrous tungstate from 5 to 550 K // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6. P. 763. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90141-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90141-4)
11. *Landee C.P., Westrum E.F.* Thermophysical measurements on transition-metal tungstates I. Heat capacity of zinc tungstate from 5 to 550 K // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1975. V. 7. P. 973. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90161-5)
12. *Попов П.А., Скробов С.А., Матовников А.В. и др.* Теплопроводность и теплоемкость кристалла ZnWO_4 // *Физика твердого тела*, 2016, Т. 58. С. 827. (*Popov P.A., Skrobov S.A., Matovnikov A.V. et al.* Thermal conductivity and heat capacity of a ZnWO_4 crystal // *Physics of the Solid State*. 2016. V. 58. P. 853.) <https://doi.org/10.1134/S1063783416040193>
13. *Lyon W.G., Westrum E.F.* High-temperature thermal functions and the thermochemistry of zinc tungstate // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6. P. 781. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90142-6)
14. *Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al.* Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system // *Cryogenics*. 2003. V. 43. P. 369. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(03\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(03)00092-4)
15. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* Low-temperature properties of BaWO_4 based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // *J. of Alloys and Compounds*. 2015. V. 639. P. 145. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
16. *Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. et al.* Low-temperature properties of BaWO_4 based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // *J. of Alloys and Compounds*. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>
17. *Lawless W.N., Gupta T.K.* Thermal properties of pure and varistor ZnO at low temperatures // *J. of Applied Physics*. 1986. V. 60. P. 607. <https://doi.org/10.1063/1.337455>

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ ¹

© 2024 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^{а, *}, А. В. Хорошилов^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: guskov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии на синтезированном и охарактеризованном РФА, электронной микроскопией и химическим анализом образце твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ проведены измерения изобарной теплоемкости в интервале 2.4–1807 К и рассчитаны термодинамические функции с учетом вклада низкотемпературного превращения. Выделен вклад аномалии Шоттки в теплоемкость в области 2.4–300 К.

Ключевые слова: двойной оксид иттербия-гафния, калориметрия, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044453724090078, **EDN:** OODJQM

ВВЕДЕНИЕ¹

Изучение фазовых равновесий в системах диоксид гафния — оксиды редкоземельных элементов подгруппы иттрия показало образование широких концентрационных областей существования непрерывного ряда твердых растворов $x\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2(1-x)\text{HfO}_2$ на основе кубического диоксида гафния [1]. Эти твердые растворы образуются заменой иона Hf^{4+} на ион RE^{3+} в кубической решетке типа флюорита, а компенсация заряда происходит в результате образования вакансий кислорода [2]. Было установлено, что твердые растворы оксидов гафния и иттербия характеризуются рекордно высокой температурой плавления $\sim 2875^\circ\text{C}$ вблизи значения $x=0.5$, т.е. соотношения металлов 1:1 [1]. Несколько иная температура плавления $\sim 2710^\circ\text{C}$ твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ найдена в выполненной ранее работе [3]. Однако более подробные исследования фазовых равновесий, проведенные в [4], подтвердили, что температура плавления этого твердого раствора близка к максимальной температуре существования двойного оксида лутеция-гафния ($\sim 2900^\circ\text{C}$) и превышает как температуру плавления диоксида гафния (2715°C), так и температуры плавления остальных двойных оксидов гафния и редкоземельных элементов, включая гафнаты “легких” лантаноидов $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Таким образом, следует

считать твердый раствор рационального состава $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ одним из наиболее тугоплавких веществ. Важным свойством этих твердых растворов является отсутствие структурных превращений во всей области существования, нижний предел которой для $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ составляет $\sim 650^\circ\text{C}$. По данным [4] ниже этой температуры в результате довольно длительного отжига (> 5000 ч) наблюдается его распад на моноклинный диоксид гафния и, так называемую, гексагональную δ -фазу $-\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$. Аналогичный распад наблюдали и в случае систем $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ [5]. Длительности отжигов, которые позволили зафиксировать процесс распада, свидетельствуют о крайне низких скоростях диффузии компонентов этих твердых растворов и их устойчивом метастабильном состоянии. Тем не менее, о возможности распада твердых растворов не следует забывать при практическом применении высокотемпературных материалов на их основе. Перспективы практического использования твердых растворов структурного типа флюорита достаточно широки и включают термобарьерные покрытия [6], электролиты твердооксидных топливных элементов [7, 8], материалы для иммобилизации ядерных отходов [9, 10]. Что касается оксида иттербия, то особый интерес к нему связан с разработкой на основе лантаноидов так называемых “высокоэнтропийных” оксидов: иттербий имеет максимальную атомную массу и минимальный атомный радиус среди относительно

¹ Дополнительные материалы к статье размещены на сайте <https://elibrary.ru>

доступных лантаноидов, что способствует понижению теплопроводности [11–13].

Важным требованием к защитным материалам является химическая стойкость по отношению к агрессивному окружению при высоких температурах. Так как прямые исследования коррозионной стойкости в экстремальных условиях затратны и затруднительны, то математическое моделирование может значительно упростить эту задачу [14,15]. Однако для его проведения необходимо знание термодинамических свойств участвующих в высокотемпературных процессах веществ.

Нами ранее опубликованы результаты исследования теплоемкостей и термического расширения твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в интервале температур 300–1300 К [16].

Целью настоящей публикации являются результаты определения теплоемкости и расчета термодинамических функций твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ интервале температур 2–1800 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердого раствора проводили обратным осаждением гидроксидов иттербия и гафния с последующим ступенчатым отжигом. Последнюю стадию отжига проводили в течение 4 ч при температуре $\sim 1600^\circ\text{C}$. Идентификацию полученного твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ осуществляли методами РФА, РЭМ и ИСП. Измерения теплоемкости проводили методом релаксационной калориметрии (2–20 К) на установке измерения физических свойств PPMS-9, адиабатической калориметрии (5–347 К) – на автоматическом калориметре БКТ-3. Подробное описание синтеза, идентификации и измерений теплоемкости содержится в работе [17]. Для измерений теплоемкости в интервале температур 317–1807 К использовали установку термического анализа DSC404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch [18].

Молярную массу твердого раствора рассчитывали в соответствии с рекомендациями [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза был получен однофазный образец $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ с параметром кубической ячейки структурного типа флюорита $a = 5.157(1) \text{ \AA}$, рис. 1. По данным химического анализа образец содержал 49.97 ± 0.05 мол. % 2HfO_2 . По результатам EDX он не содержал посторонних примесей и не являлся наноразмерным (Приложение, рис. П1), что подтверждено оценками полуширины рефлексов дифрактограммы по Шереру.

Измерения теплоемкости выполнены методами релаксационной 2.36–19.76 К (30 точек), адиабатической 4.97–246.9 К (143 точки)

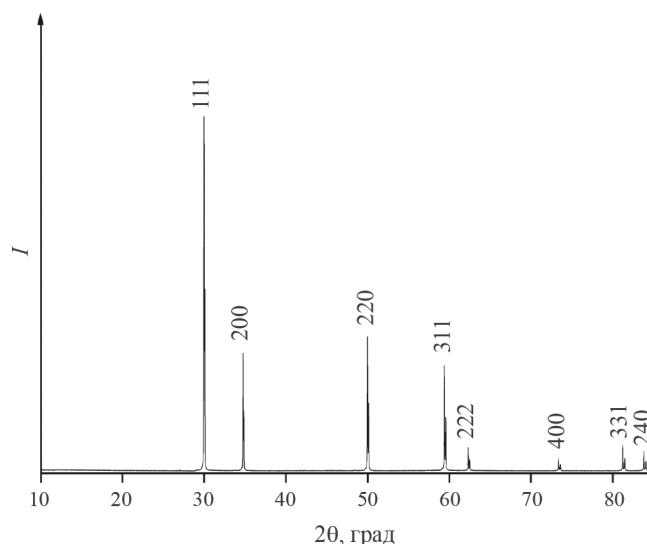


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.157(1) \text{ \AA}$, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

и дифференциальной сканирующей калориметрией 317–1807 К (150 точек). Экспериментальные результаты приведены в Приложении, таблица П1, и на рис. 2. Данные, полученные разными методами, удовлетворительно согласуются между собой, а температурная зависимость теплоемкости не содержит признаков структурных превращений.

Температурная зависимость теплоемкости в области 20–70 К практически совпадает с теплоемкостью твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [20], а понижение температуры от 20 К сопровождается появлением минимума на кривой теплоемкости ($\sim 10 \text{ К}$ и $\sim 0.85 \text{ Дж}/(\text{моль К})$), рис. 3, и ее дальнейшим ростом. Возрастание теплоемкости обусловлено магнитным превращением с максимумом, который находится при температурах ниже 2.4 К. Заметное влияние магнитного превращения на теплоемкость у соединений лантаноидов, как правило, заканчивается в области 15–20 К [21]. Совпадение теплоемкостей твердых растворов $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ объясняется, с одной стороны, результатом возрастания массы лютеция относительно иттербия, которое компенсируется уменьшением объема кристаллической решетки из-за лантаноидного сжатия, с другой – отсутствием заметного вклада аномалии Шоттки в этой области температур.

Повышение теплоемкости твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ относительно $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ за счет вклада аномалии Шоттки [22] наблюдается при температурах выше $\sim 70 \text{ К}$ (рис. 4) и достигает максимума $\sim 15 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ около 300 К. Определение разности при более высоких температурах не имеет смысла из-за погрешностей в измерениях теплоемкости методом ДСК.

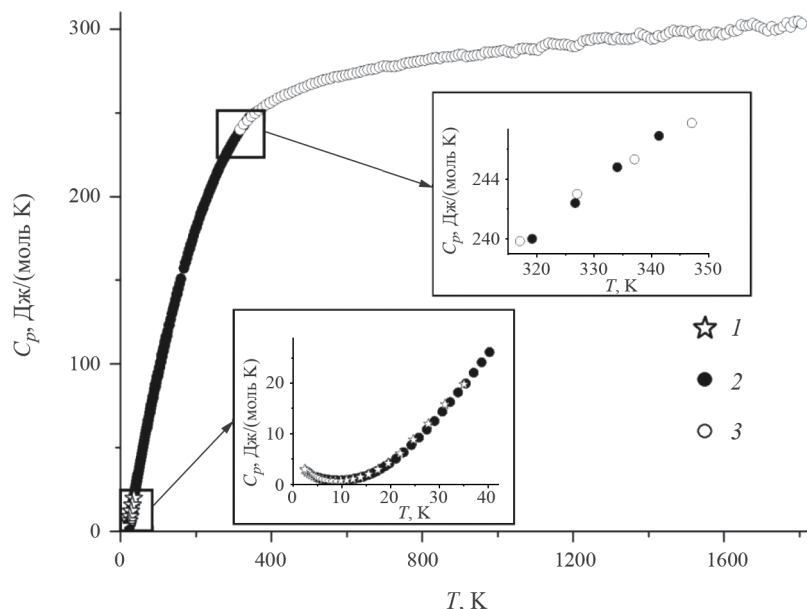


Рис. 2. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по результатам: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической и 3 – дифференциальной сканирующей калориметрии; на врезках – области низких температур (0–37 K) и стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–360 K).

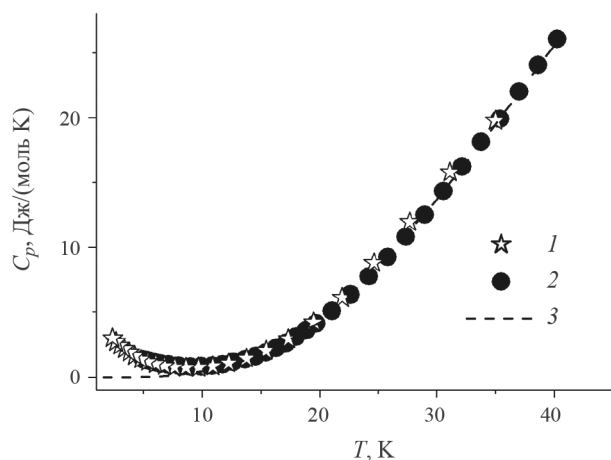


Рис. 3. Молярная теплоемкость твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области температур 0–42 K по результатам: 1 – релаксационной и 2 – адиабатической калориметрии; 3 – теплоемкость твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [20].

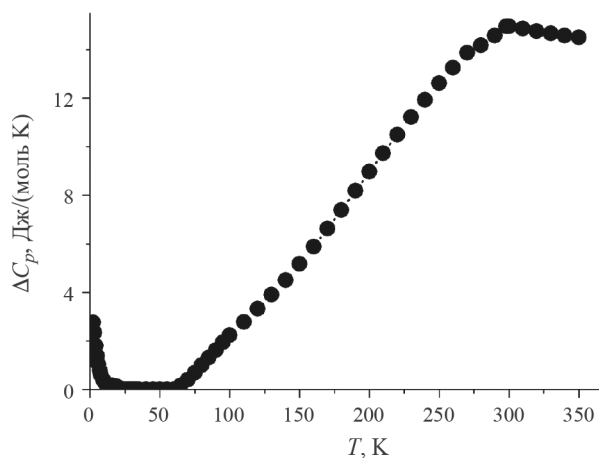


Рис. 4. Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [20].

Совпадение теплоемкостей $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ при температурах в интервале 20–70 K позволяет считать, что накопленная ниже 20 K решеточная энтропия $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ имеет ту же величину, что и для $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [20]. Считая, что магнитное превращение увеличивает энтропию твердого раствора на $2R \ln 2 \approx 11.53$ Дж/(моль K), общая величина энтропии твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

составит при 20 K $S(20 \text{ K}) \approx 12.97$ Дж/(моль K). Последующие расчеты термодинамических функций проведены с учетом этой оценки энтропии. Более точное значение может быть получено при исследовании теплоемкости в интервале температур 0–2.5 K, которое в настоящее время недоступно для нас.

Сглаживание теплоемкости выполнено в области 2–40 K с использованием полинома

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит)

T, K	C_p Дж/(моль К)	$S(T)$ Дж/(моль К)	$H(T)-H(0 \text{ K})$ Дж/моль	T, K	C_p Дж/(моль К)	$S(T)$ Дж/(моль К)	$H(T)-H(0 \text{ K})$ Дж/моль
2	2.952	8.96	8.98	190	173.6	157.8	16260
3	2.366	10.04	11.63	200	180.7	166.9	18040
4	1.871	10.66	13.74	210	187.4	175.9	19880
5	1.465	11.03	15.41	220	193.8	184.8	21800
6	1.146	11.27	16.70	230	199.8	193.5	23750
7	0.910	11.42	17.73	240	205.4	202.1	25780
8	0.755	11.53	18.56	250	210.8	210.6	27860
9	0.680	11.62	19.27	260	215.8	219.0	30000
10	0.682	11.69	19.96	270	220.5	227.2	32170
12	0.910	11.83	21.54	280	225.0	235.3	34400
14	1.423	12.00	23.92	290	229.2	243.3	36670
16	2.207	12.24	27.70	298.15	232.4	249.7	38550
18	3.245	12.56	33.47	300	233.0	251.2	38980
20	4.522	12.97	41.81	310	236.1	258.8	41330
25	8.422	14.33	72.83	320	239.0	266.4	43700
30	13.59	16.31	127.6	330	241.6	273.8	46110
35	19.36	18.8	209.8	340	244.0	281.0	48540
40	25.43	21.8	321.7	350	246.3	288.1	50990
45	31.62	25.2	464.3	400	255.4	321.7	63540
50	37.80	28.8	637.8	450	261.9	352.1	76480
60	49.96	36.8	1077	500	266.7	380.0	89700
70	61.78	45.4	1636	600	273.2	429.2	116700
80	73.17	54.4	2311	700	277.6	471.7	144300
90	84.12	63.6	3098	800	280.9	509.0	172200
100	94.63	73.0	3992	900	283.8	542.2	200400
110	104.7	82.5	4989	1000	286.4	572.3	228900
120	114.5	92.1	6085	1100	288.8	599.7	25770
130	123.9	101.6	7277	1200	291.2	624.9	286700
140	133.0	111.1	8562	1300	293.4	648.3	315900
150	141.8	120.6	9936	1400	295.4	670.1	345400
160	150.3	130.0	11400	1500	297.4	690.6	375000
170	158.4	139.4	12940	1600	299.2	709.8	404900
180	166.2	148.7	14560	1700	300.9	728.0	434900
				1800	302.4	745.2	465000

пятой степени $C_p = \sum A_i T^i$ ($i=0...5$), а в температурных интервалах 20–350 и 250–1800 К – с помощью программы CrFit, основанной на линейной комбинации функций Эйнштейна: $C_p(T) = 3R \sum a_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$, где R – универсальная газовая постоянная, a_i и θ_i – варьируемые параметры [23, 24]. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные значения термодинамических функций приведены в таблице 1, а параметры использованных моделей содержатся в табл.П2 Приложения.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (Дж/(моль К)) может быть также представлена уравнением Майера–Келли [25]:

$$C_p = 273.00 + 0.0172641T - 3815631.9T^2, \quad (1)$$

$$R^2 = 0.9949.$$

Сглаженные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) (рис. 5, 2) практически совпадают с опубликованной ранее [16] зависимостью (рис. 5, 3)

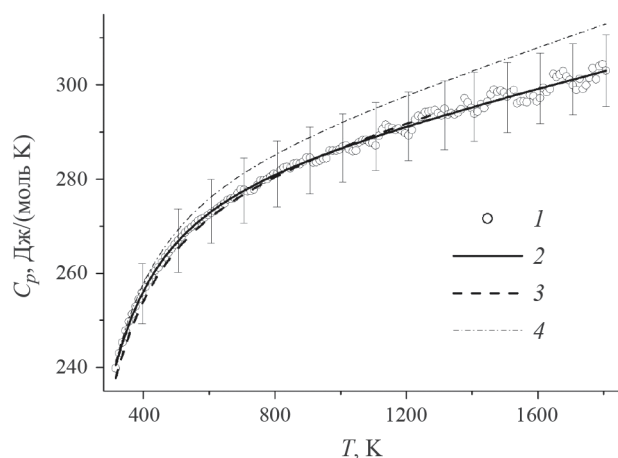


Рис. 5. Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1), 2 – сглаженная теплоемкость (1), 3 – работа [16], (2), и 4 – модельный расчет по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов Yb_2O_3 [22] и HfO_2 [23].

$$C_p = 270.66 + 0.0198448T - 3939387.6T^2, \quad (2)$$

$$R^2 = 0.9999,$$

полученной на установке синхронного термического анализа STA449F1 Jupiter® фирмы Netzsch.

Расчет теплоемкости твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов Yb_2O_3 [26] и HfO_2 [27] (рис. 5, 4) показал, что модельная зависимость имеет более крутой ход по сравнению с экспериментальными результатами. При температурах выше 900 К расчетная зависимость выходит за область доверительного интервала и ее использование в расчетах при более высоких температурах может привести к ошибочным результатам.

ВЫВОДЫ

На синтезированном и идентифицированном методами физико-химического анализа образце твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена изобарная теплоемкость в области температур 2.4–1807 К, выполнено сглаживание и рассчитаны энтропия и приращение энтальпии в указанном температурном интервале. Аномалий, свидетельствующих о наличии структурных превращений во всем изученном интервале температур, не найдено. Проведена оценка аномального вклада Шоттки в теплоемкость твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области 2–300 К. Показано, что использование модельного расчета теплоемкости $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ из простых оксидов дает завышенные значения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://>

rscf.ru/project/18-13-00025/, с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Кирьякова И.Е. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1984. Т. 20. С. 1991. [Schevchenko A.V., Lopato L.M., Kir'yakova I.E. // Izv. AN SSSR. Inorg. Mater. 1984. V.20. P. 1991. (on Russian)]
2. Andrievskaya E.R. // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2008.01.009>
3. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6. С. 91. [Portnoy K.I., Timofeeva N.I., Salibekov S.E., Romanovich I.V. // Izv. AN SSSR. Inorg. Mater. 1970. V.6. P. 91 (on Russian)]
4. Duran P., Pascual C. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
5. Trubelja M.F., Stubican V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
6. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V.8. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
7. Tuller H.L. // Solid State Ionics. 1992. V.52. P. 135. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90099-B](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90099-B)
8. Steele B.C.H. // Solid State Ionics. 1994. V.68. P. 9. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90231-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90231-3)
9. Weber W.J., Ewing R.C. // MRS Online Proceedings Library. 2001. V. 713. P. 31. <https://doi.org/10.1557/PROC-713-JJ3.1>
10. Sickafus K., Minervini L., Grimes R.W., et al. // Science. 2000. V. 289. P. 748. <http://dx.doi.org/10.1126/science.289.5480.748>
11. Longkang Cong L., Li W., Wang J., et al. // J. Mater. Sci. Tech. 2022. V. 101. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.054>
12. Liu Z., Wang L., Ding C., et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 5955. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.152>
13. Musico B.L., Gilbert D., Ward Z.W., et al. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 040912. <https://doi.org/10.1063/5.0003149>
14. Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R., et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 5196. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
15. Fabrichnaya O., Seifert H.J. // J. Phase Eq. Diffus. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>

16. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
17. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230.
<https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>
[*Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831.
<https://doi.org/10.1134/S0036022442209014X>]
18. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/pribory-resheniya/differenczialnaya-skaniruyushhaya-kalorimetriya-dsk-differenczialnyj-termicheskij-analiz-dta/dsc-404-fl-pegasus>
19. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., et al.* // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
20. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., и др.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83.
<https://doi.org/10.31857/S2686953521050083>
[*Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., et al.* // Doklady Physical Chemistry, 2021. V. 500. P. 105.
<https://doi.org/10.1134/S001250162110002X>]
21. *Tari A.* // Imperial College Press. 2003. 211 P.
https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
22. *Westrum E.F. Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/BF01914288>
23. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
24. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
25. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
26. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., et al.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 4. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
27. *Pankratz L.B.* // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. 509 P.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. А. А. Новиков^{а, б}, Ло Юнсюй^б, Л. А. Тифлова^б, С. В. Курдакова^{б, *}, Н. А. Коваленко^б,
И. А. Успенская^б

^аУниверситет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь, Шэньчжэнь, провинция Гуандун, КНР

^бМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: kurdakova@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Кристаллогидраты $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синтезированы из водных растворов при комнатной температуре. Полученные образцы идентифицированы методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и термогравиметрии (ТГ). Методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения в воде при 298.15 К и рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллогидратов дигидрофосфата натрия и гидрофосфата калия. Сравнение оценочных и экспериментально полученных значений энтальпии образования $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, что они находятся в пределах ошибки определения.

Ключевые слова: энтальпия растворения, стандартная энтальпия образования, кристаллогидрат, дигидрофосфат натрия, гидрофосфат калия

DOI: 10.31857/S0044453724090085, **EDN:** ONWDGA

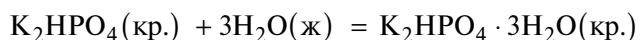
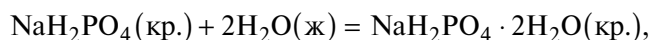
Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфат калия K_2HPO_4 находят применение в медицине, химической и пищевой промышленности, водоочистке, используются как компоненты буферов [1]. Дигидрофосфат натрия является сырьем для производства пиррофосфатов и других фосфатных солей, используется для травления чипов и очистки интегральных плат и жидкокристаллических дисплеев [2]. Кристаллы дигидрофосфата калия используются в лазерной технике [3].

Кристаллогидраты NaH_2PO_4 и K_2HPO_4 в перспективе могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), аккумуляция энергии в которых происходит за счет фазовых превращений (плавления и кристаллизации) [4], поскольку свойства этих солей удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к ТАМ [5, 6].

В литературе представлена информация о существовании двух гидратов дигидрофосфата натрия: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. В работе [8] приведены условия кристаллизации фаз NaH_2PO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в температурном диапазоне 0–373 К, разработаны методы выращивания монокристаллов из исходных соединений — гидроксида натрия и фосфорной кислоты, с использованием затравок и кристаллизации при понижении температуры.

В работе [9] представлены различные способы получения кристаллогидратов гидрофосфата калия — $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, упоминается о существовании моногидрата $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гидрофосфат калия кристаллизуется из растворов в виде гексагидрата при температурах ниже 287 К, в виде тригидрата — в интервале температур 287–322 К [9,10].

В литературе не найдены сведения об энтальпиях образования $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эти данные представляют интерес для термодинамического моделирования процессов, в которых участвуют гидро- и дигидрофосфаты калия и натрия. В справочнике “Термические константы веществ” имеются данные по энтальпиям растворения безводных NaH_2PO_4 и K_2HPO_4 в воде [11] в широком диапазоне концентраций при 298.15 К. Энтальпии реакций



могут быть найдены как разность энтальпий растворения в воде безводной соли и ее кристаллогидрата. Для этого необходимо только, чтобы конечные концентрации водных растворов при

растворении кристаллогидрата и безводной соли были одинаковы.

Цель настоящей работы — методом калориметрии растворения определить тепловые эффекты растворения кристаллогидратов $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 K в воде и рассчитать их стандартные энтальпии образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза кристаллогидратов являлись дигидрофосфат калия (99.5 мас. %), гидрофосфат калия (99.0 мас. %), дигидрофосфат натрия (99.0 мас. %) и гидрофосфат натрия (99.0 мас. %) фирмы “Баум-Люкс”.

Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ-4-02-“ЭМО”.

Синтез и идентификация кристаллогидратов

Исследуемые кристаллогидраты получали кристаллизацией из тройных систем из-за сложности получения монокристаллов из водных растворов фосфатов натрия и калия. Состав смеси для синтеза гидратов подбирали с помощью фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$, представленной в работе [12]. Для синтеза $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовили раствор из 3.407 г KH_2PO_4 , 33.147 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 17.345 г H_2O ; для получения $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ смешивали 57.095 г $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 3.573 г Na_2HPO_4 и 11.481 г H_2O . Для синтеза кристаллогидратов смеси выдерживали при постоянном перемешивании в течение недели, а затем без перемешивания в течение 2 месяцев в воздушном термостате при 298.15 K. Полученные образцы кристаллогидратов высушивали с помощью фильтровальной бумаги, удаляя маточный раствор, а затем идентифицировали методами термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

РСА монокристаллов выполняли на дифрактометре Bruker D8 Quest с детектором Photon III при 100(2) K, MoK_α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), φ - и ω -сканировании. Полученные параметры элементарной ячейки и пространственные группы при 260 K совпали с литературными данными для $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a = 6.6066(8)$, $b = 7.2145(7)$, $c = 11.325(1)$, $P2_12_12_1$ [13] и для $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a = 13.777(1)$, $b = 13.758(1)$, $c = 7.75669(6)$, $P6_3$ [10].

Кривые ТГА снимали на приборе NETZSCH TG 209 F1 Libra в интервале температур 298.15–573.15 K для определения содержания влаги в образцах; скорость нагрева составляла 10 K мин⁻¹. Измерение проводили в потоке воздуха при расходе газа 40 мл мин⁻¹. Масса образца составляла 20–30 мг. Термогравиметрическую кривую

обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus Analysis. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

На термогравиметрической кривой $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1a) наблюдается две ступени в диапазоне температур 25–300°C, что согласуется с данными работы [14]. По сравнению с работой [14], в которой образец снимали при меньшей скорости (5 K/мин), первая ступень растянута. Потеря массы в диапазоне 25–300°C, соответствующая удалению кристаллизационной воды из образца ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$), отличается от теоретически рассчитанной не более 0.09 мас. %. Участки термогравиметрической кривой при более высоких температурах, при которых происходит полиморфный переход (310–320°C) и образование пирофосфата калия (400–450°C) [15], в данной работе не рассматривались.

В литературе найдены данные термогравиметрического анализа для кристаллогидрата $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученные при разных скоростях нагрева образца: при 2°C [16] и 5°C [17]. При скорости нагрева 2°C [16] удаление 1.1 молекулы воды происходит в диапазоне температур от 42 до 52°C, наблюдается потеря массы 12.9 мас. %. Вторая ступень на термогравиметрической кривой, соответствующая потере 10.2 мас. % образца и удалению 0.9 молекул воды, наблюдалась в интервале температур от 60 до 72°C. Процесс дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ завершается до 74–90°C. После 200°C происходит образование $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитанная потеря веса (5.6%) соответствует наблюдаемой потере веса (5.6%) для 0.5 молекулы воды [16].

При скорости нагрева 5°C в диапазоне 40–100°C происходит удаление воды с образованием $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при 110°C образуется безводная соль NaH_2PO_4 , которая после 210°C переходит в $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [17]. Термогравиметрическая кривая $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученная в данной работе при скорости нагрева 10°C, согласуется с данными, полученными при скорости нагрева образца 5°C [17].

Калориметрия растворения

Энтальпию растворения исследуемых образцов (кристаллогидратов) в воде измеряли в калориметре 6755 компании Parr Instrument Company.

Процесс растворения проводили в калориметре, который представляет собой стеклянный сосуд Дьюара объемом 120 см³. Сосуд накрывали пластиковой крышкой, через отверстия в крышке вставляли стеклянный стержень для инициирования реакции и термометр. На металлической втулке, проходящей через центр крышки, подвешивали стеклянную ячейку с тефлоновым дном. Реакцию инициировали при надавливании на стержень

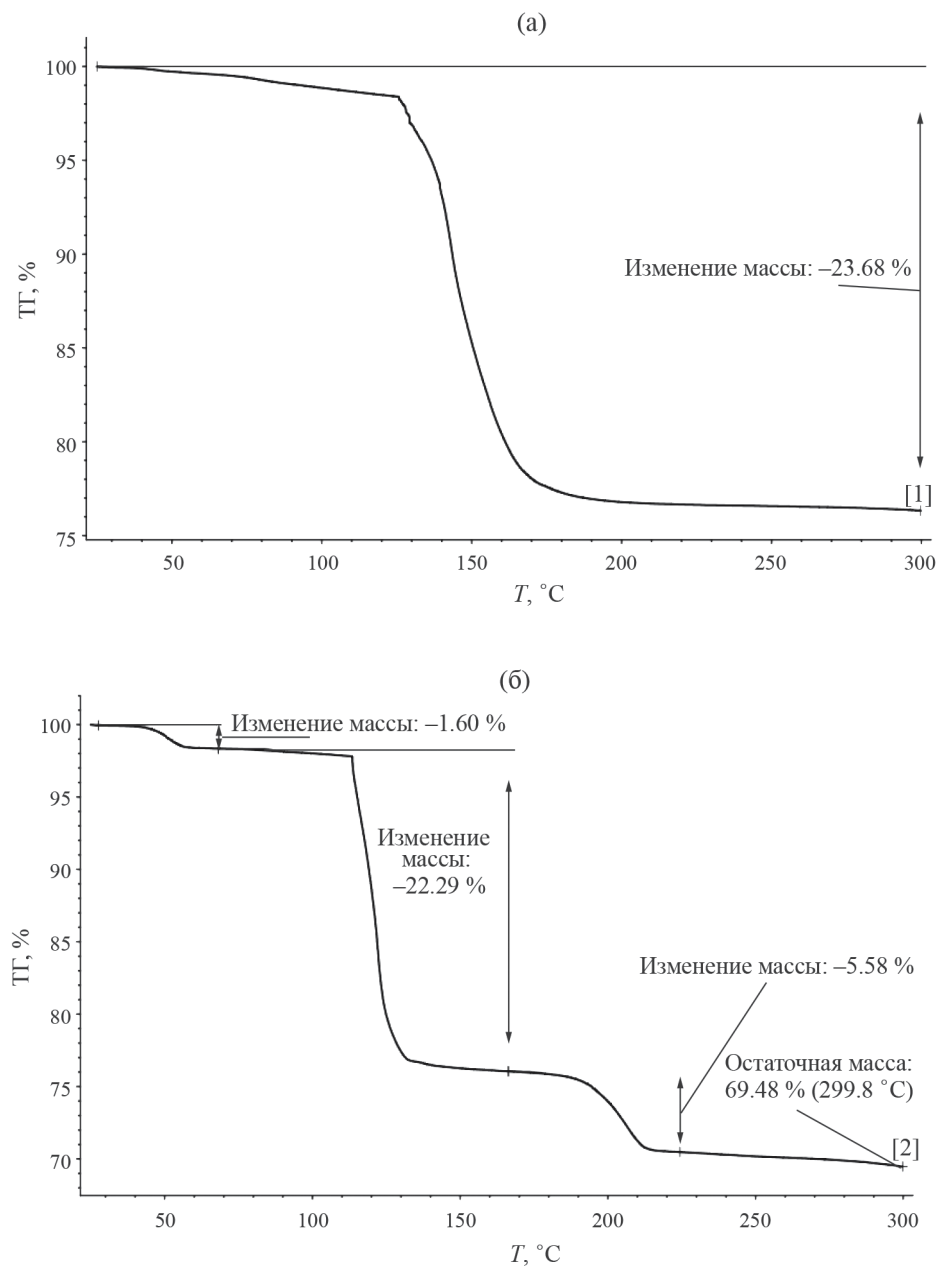


Рис. 1. Термогравиметрические кривые кристаллогидратов: а – $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, б – $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Скорость нагрева 10 K мин^{-1} .

извне, при этом дно ячейки опускалось. Термометр представлял собой термистор, который позволяет определять изменение температуры системы с точностью до 2×10^{-4} К. Перемешивание калориметрической жидкости проводили за счет вращения стеклянной ячейки, соединенной ременной передачей с мотором мешалки.

Для проведения опыта калориметрический сосуд заполняли 100.000 ± 0.003 г дистиллированной воды, которую взвешивали на весах “AND BM-252G” с точностью $\pm 1 \times 10^{-3}$ г. Образцы

кристаллогидратов солей помещали на предварительно взвешенную тefлоновую подложку и взвешивали на этих же весах с точностью $\pm 2 \times 10^{-5}$ г.

Калориметрический сосуд с водой закрывали крышкой с присоединенной к ней ячейкой и термометром, затем включали мешалку. После достижения термического равновесия в калориметрической системе при необходимой температуре начинали опыт. В начале главного периода опыта дно ячейки открывалось при надавливании на стержень и реагенты смешивались.

Количество теплоты, измеренной в опыте, вычисляли по формуле:

$$Q = W\Delta T, \quad (1)$$

где W — тепловое значение калориметра, которое было определено для конечного состояния системы в серии из пяти опытов по растворению стандартного вещества 0.5 г триса (тригидроксиаминометана) в 100 г 0.1 н. соляной кислоты (условия калибровки определялись сертификатом к прибору).

Для проверки работы калориметра была измерена энтальпия растворения хлорида калия в воде. Полученная нами энтальпия растворения хлорида калия в воде для концентрации 1:500 H_2O (17.56 ± 0.06 кДж моль $^{-1}$) совпадает в пределах погрешности со справочными данными (17.52 ± 0.02 кДж моль $^{-1}$) [11].

Значения энтальпии изучаемых реакций рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_p = \frac{Q'}{g} \cdot M \quad (2)$$

где g — масса исследуемого вещества, г; M — молекулярный вес исследуемого вещества, г/моль; Q' — теплота, измеренная в опыте, Дж.

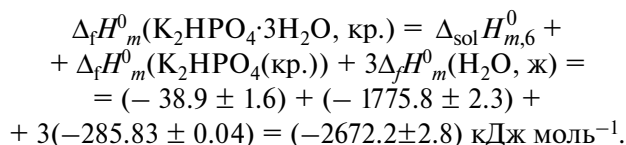
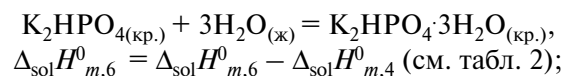
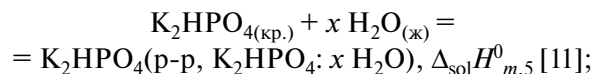
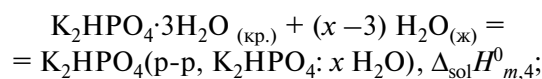
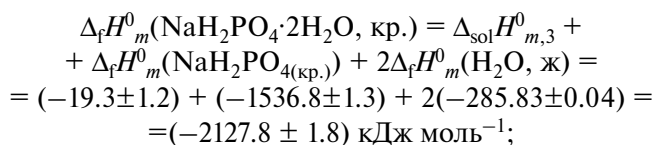
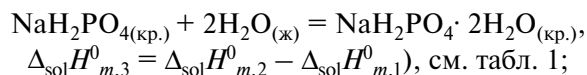
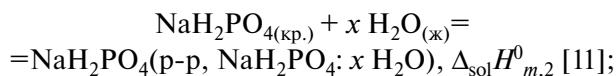
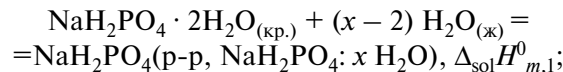
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения энтальпий растворения двухводного дигидрофосфата натрия ($\Delta_{\text{sol}} H_{m,1}^0$ (эксперимент)) и трехводного гидрофосфата калия ($\Delta_{\text{sol}} H_{m,4}^0$ (эксперимент)) в воде представлены в табл. 1 и табл. 2 соответственно. В этих же таблицах приведены энтальпии растворения в воде безводного дигидрофосфата натрия ($\Delta_{\text{sol}} H_{m,2}^0$) и гидрофосфата калия ($\Delta_{\text{sol}} H_{m,5}^0$), взятые из справочника “Термические константы веществ” [11]. Заметим, что концентрации конечных водных растворов, образующиеся в результате растворения безводной соли и ее кристаллогидрата совпадают, они для каждого опыта также приведены в табл. 1 и табл. 2.

Энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов в данной работе были рассчитаны тремя способами; результаты расчетов приведены в табл. 3. Далее кратко описаны использованные методики расчетов.

Метод № 1. Стандартные энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов рассчитаны с использованием полученных нами значений их энтальпий растворения в воде, энтальпий растворения в воде и энтальпий образования безводных соединений, взятых из [11], а также энтальпии образования жидкой воды [11, 20].

Расчет проводили по следующим уравнениям:



Погрешности энтальпий гидратации $\Delta_{\text{sol}} H_{m,3}^0$ и $\Delta_{\text{sol}} H_{m,6}^0$ в табл. 1 и табл. 2 выражены в виде 95% доверительного интервала, погрешности энтальпий образования рассчитаны по методу накопления ошибок.

Метод № 2. Стандартные энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов рассчитаны с использованием значений их энтальпий растворения в воде, полученных в настоящей работе, а также рекомендованных CODATA [20] и [21] значений энтальпий образования и энтропий соответствующих ионов в бесконечно разбавленном водном растворе и энтальпии образования жидкой воды (табл. 4).

Энтальпии разбавления (ΔH_{dil}) водных растворов исследуемых солей рассчитаны с использованием уравнения второго приближения теории Дебая—Хюккеля; аналогичный подход использован в работах [18, 19]. Энтальпии разбавления раствора от заданной молярности до бесконечно разбавленного раствора $\Delta_{\text{sol}} H_m^0(X \cdot \infty \text{H}_2\text{O}, X = \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ с учетом поправки ΔH_{dil} приведены в столбце № 8 табл. 1

Таблица 1. Энтальпии растворения в воде при 298.15 К $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли

№	$g(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\text{г}$	m , моль·кг ⁻¹	$-\Delta T$, К	Q , Дж	$-\Delta H_{\text{dil}}$	ΔH_r	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$		$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ [11]	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$
							экспе- римент	расчет на [соль] $\infty\text{H}_2\text{O}$		
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O									NaH ₂ PO ₄	
1	0.59251	0.038	0.1289	71.55	0.31	0.04	18.84	18.53	0.87±0.02	17.97
2	1.01347	0.065	0.2292	127.23	0.38	0.04	19.58	19.20	0.91±0.02	18.67
3	1.01673	0.065	0.2441	135.50	0.38	0.04	20.79	20.41	0.91±0.02	19.88
4	1.51903	0.097	0.3644	202.28	0.44	0.05	20.77	20.33	0.93±0.02	19.84
5	1.37776	0.088	0.3347	185.79	0.43	0.04	21.04	20.61	0.92±0.02	20.12
Среднее значение энтальпии растворения [NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O] ∞H ₂ O, кДж моль ⁻¹								19.8±1.1	Среднее значение Δ _{sol} H ⁰ _{м,3} , кДж моль ⁻¹	19.3±1.2

Обозначения: g – масса образца; m – моляльная концентрация раствора, ΔT – изменение температуры в опыте; Q – теплота, выделившаяся в опыте; ΔH_{dil} – молярная энтальпия разбавления до бесконечного разбавления, рассчитанная с использованием уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля, подробное описание расчета приведено в работах [18, 19]; $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$ – молярные энтальпии растворения кристаллогидратов в воде (эксперимент), $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ – молярные энтальпии растворения в воде безводных солей, взятые из [11]; $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6}$ – энтальпии реакции гидратации безводной соли до кристаллогидрата: $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$.
⁶ Расчет энтальпии разбавления ΔH_{dil} с помощью вариантов a и b (см. текст) совпадает с точностью до сотых кДж/моль.
^в Расчет энтальпии химических превращений ΔH_r производился только для варианта a .

Таблица 2. Энтальпии растворения в воде при 298.15 К $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и безводной соли

№	$g(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\text{г}$	m , моль/кг	$-\Delta T$, К	Q , Дж	$-\Delta H_{\text{dil}}$	ΔH_r	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$		$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ [11]	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$
							экспе- римент	расчет на [соль] $\infty\text{H}_2\text{O}$		
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O									K ₂ HPO ₄	
1	1.02864	0.045	0.1399	77.66	1.49	0.12	17.23	15.74	20.73±0.04	37.96
2	1.34129	0.061	0.2004	111.24	1.65	0.07	18.93	17.28	21.55±0.04	40.48
3	1.03363	0.045	0.1513	83.99	1.49	0.12	18.54	17.05	21.73±0.04	40.27
4	0.58285	0.025	0.0806	44.74	1.20	0.28	17.51	16.30	20.50±0.04	38.01
5	1.01599	0.045	0.1387	76.99	1.49	0.12	17.29	15.80	20.71±0.04	38.00
Среднее значение энтальпии растворения [K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O] ∞H ₂ O, кДж·моль ⁻¹								16.4±0.9	Среднее значение Δ _{sol} H ⁰ _{m,6} , кДж моль ⁻¹	38.9±1.6

Обозначения: g – масса образца; m – моляльная концентрация раствора, ΔT – изменение температуры в опыте; Q – теплота, выделившаяся в опыте; ΔH_{dil} – молярная энтальпия разбавления до бесконечного разбавления, рассчитанная с использованием уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля, подробное описание расчета приведено в работах [18, 19]; $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$ – молярные энтальпии растворения кристаллогидратов в воде (эксперимент), $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ – молярные энтальпии растворения в воде безводных солей, взятые из [11]; $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6}$ – энтальпии реакции гидратации безводной соли до кристаллогидрата: $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$.
Расчет энтальпии разбавления ΔH_{dil} с помощью вариантов a и b (см. текст) совпадает с точностью до сотых кДж/моль.
Расчет энтальпии химических превращений ΔH_r производился только для варианта a .

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования кристаллогидратов $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К, рассчитанные различными способами

Вещество	$\Delta_f H_m^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		
	Способ определения:		
	№ 1	№ 2	№ 3
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2127.8±1.8	2134.4±1.9	2111.6±20
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2672.2±2.8	2677.3±1.8	2690.2±20

Обозначения: $\Delta_f H_m^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, — стандартные энтальпии образования кристаллогидратов в кристаллическом состоянии.

и табл. 2 соответственно. В работе рассматривали два случая, описанные ниже: а) с учетом кислотно-основных равновесий, возникающих в растворах фосфатов и б) в предположении, что в условиях проведения эксперимента в случае соли натрия доминирующей анионной формой в растворе является H_2PO_4^- , а в случае калиевой соли — HPO_4^{2-} . Полученные величины $\Delta H_{\text{dil}}, \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ (X \cdot \infty \text{H}_2\text{O}, X = \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ для случаев а) и б) совпадали в пределах заявленной точности определения указанных величин.

Вариант а. Вычисления проводили с учетом кислотно-основных равновесий, возникающих в растворах фосфатов.

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{кр.}) = & \\ = 2\text{K}^+ + (1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\text{HPO}_4^{2-} + & \\ + \alpha_1\text{H}_3\text{PO}_4 + \alpha_2\text{H}_2\text{PO}_4^- + & \\ + \alpha_3\text{PO}_4^{3-} + (2\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3)\text{OH}^- + & \\ + (3 - 2\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3)\text{H}_2\text{O}. & \end{aligned}$$

Расчет энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов проводили по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{Na}^+, \text{aq}) + & \\ + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + & \\ + \Delta H_r - \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), & \\ \Delta H_r = (-\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + & \\ + \alpha_1\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{aq}) + & \\ + \alpha_2\Delta_f H_m^\circ(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + \alpha_3 \Delta_f H_m^\circ(\text{PO}_4^{3-}, \text{aq}), & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) = 2\Delta_f H_m^\circ(\text{K}^+, \text{aq}) + & \\ \Delta_f H_m^\circ(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + 3\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + \Delta H_r - & \\ - \Delta_{\text{sol}} H_m^\circ(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r = (-\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^\circ(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + & \\ + \alpha_1\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{aq}) + \alpha_2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + & \\ + \alpha_3 \Delta_f H_m^\circ(\text{PO}_4^{3-}, \text{aq}) + & \\ + (2\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^\circ(\text{OH}^-, \text{aq}) + & \\ + (-2\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3)\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}). & \end{aligned}$$

Расчет равновесного состава производили минимизацией суммы квадратов разниц (θ) между константами диссоциации, вычисленными из активностей компонентов и из термодинамических функций соответствующих ионов. Варьируемыми параметрами были степени диссоциации (α_i). Поиск равновесного состава производился с использованием алгоритмов функции lsqnonlin, реализованной в программном пакете MATLAB® R2021b:

$$\begin{aligned} \theta = \sum_{i=1}^3 (\ln K_{a,i}^{\text{td}} - \ln K_{a,i}^{\text{ion}})^2, & \\ \ln K_i^{\text{td}} = -\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_i^\circ}{R}. & \end{aligned}$$

Для растворов NaH_2PO_4 из активностей рассчитывали константы кислотности

$$K_{a,i}^{\text{ion}} = \frac{\gamma(\text{H}^+)\gamma(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}{\gamma(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})} \frac{m(\text{H}^+)m(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}{m(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}.$$

Для растворов K_2HPO_4 из активностей рассчитывали константы основности, а затем пересчитывали в константы кислотности через константу диссоциации воды

$$\begin{aligned} K_{b,i}^{\text{ion}} = \frac{\gamma(\text{OH}^-)\gamma(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}{\gamma(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})} \times & \\ \times \frac{m(\text{H}^+)m(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}{m(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}, & \\ \ln K_{a,i}^{\text{ion}} = \ln K_w - \ln K_{b,i}^{\text{ion}}, & \end{aligned}$$

Таблица 4. Термодинамические величины при 298.15 К, использованные в расчетах [20, 21]

Вещество	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Стандартная энтропия, Дж/моль
H^+_{aq}	0	0
Na^+_{aq}	-240.34 ± 0.06 [20]	58.45 ± 0.15 [21]
K^+_{aq}	-252.14 ± 0.08 [20]	101.20 ± 0.20 [21]
OH^-_{aq}	-230.015 ± 0.040 [21]	-10.90 ± 0.20 [21]
$\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{aq}}$	-1294.120 ± 1.616 [21]	161.912 ± 2.575 [21]
$\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}$	-1302.6 ± 1.5 [20]	92.5 ± 1.5 [21]
$\text{HPO}_4^{2-}_{\text{aq}}$	-1299.0 ± 1.5 [20]	-33.5 ± 1.5 [21]
$\text{PO}_4^{3-}_{\text{aq}}$	-1284.400 ± 4.085 [21]	-220.970 ± 12.846 [21]
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-285.83 ± 0.04 [20]	69.95 ± 0.03 [21]

$$\ln K_w = -\frac{\Delta H_w^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_w^\circ}{R}.$$

Коэффициенты активности рассчитывали с использованием второго приближения теории Дебая–Хюккеля в приближении равенства расстояния максимального сближения ионов [22]. Считали, что в разбавленных растворах концентрации ионов (c_i) могут быть рассчитаны из их моляльностей (m_i) через плотность воды

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{F^2}{4\pi\epsilon_w\epsilon_0 N_A} \frac{z_i^2}{2} \frac{\kappa}{1 + \kappa a},$$

$$\kappa = \left[\frac{F^2}{RT\epsilon_w\epsilon_0} \sum_i c_i z_i^2 \right]^{1/2},$$

$$c_i = m_i \rho_w,$$

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa a)^3} \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa a) - 2(1 + \kappa a) + \frac{1}{2}(1 + \kappa a)^2 \right],$$

где R – универсальная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, N_A – постоянная Авогадро, ϵ_0 – электрическая постоянная, T – температура (К), ϵ_w – диэлектрическая проницаемость воды, ρ_w – плотность воды (кг/м³), z_i – заряд i -й частицы, m_i – моляльность i -й частицы; $a = 4 \text{ \AA}$ – расстояние максимального сближения ионов в растворе.

Энтальпию разбавления рассчитывали при помощи стандартных термодинамических преобразований

$$\Delta H_{\text{dil}} = -H^{\text{ex}},$$

$$H^{\text{ex}} = -T^2 \left(\frac{\partial(G^{\text{ex}}/T)}{\partial T} \right)_{p,T,n_i},$$

$$G^{\text{ex}} = -\frac{F^2}{4\pi\epsilon_w\epsilon_0 N_A} \sum_i \frac{n_i z_i^2}{3} \kappa \chi_i,$$

где n_i – количество i -х частиц на 1 моль твердой соли (моль·моль⁻¹). Свойства воды вычисляли из уравнения состояния, рекомендованного IAPWS [23, 24].

Вариант б. Расчет проводили в предположении, что в условиях проведения эксперимента в случае соли натрия доминирующей анионной формой в растворе является H_2PO_4^- , а в случае калиевой соли – HPO_4^{2-} . Расчет энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов проводили по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= \Delta_f H_m^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \\ &+ \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + 2\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \\ &- \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= \\ &= 2\Delta_f H_m^0(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + \\ &+ 3\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}). \end{aligned}$$

Энтальпию разбавления рассчитывали при помощи стандартных термодинамических преобразований.

Погрешности энтальпий растворения выражены в виде 95% доверительного интервала, погрешности энтальпий образования рассчитаны по методу накопления ошибок. Величины энтальпии образования в кристаллическом состоянии приведены в табл. 3 (см. колонку метод № 2).

Энтальпии разбавления, рассчитанные по методам *а* и *б*, совпадают с точностью до сотых

кДж·моль⁻¹, что укладывается в экспериментальную погрешность.

Метод № 3. Стандартные энтальпии образования гидратов солей при 298.15 К также могут быть оценены с помощью инкрементной схемы, предложенной в работе [25]:

$$\Delta_f H_{298}^0 = \sum_j n_j \Delta H_j,$$

где n_j — количество групп j -го типа, ΔH_j — вклад (инкремент) группы j -го типа в значение стандартной энтальпии образования при 298 К. Так как инкременты для ионных форм H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} отсутствуют, при оценке использовали значения вкладов для групп H^+ ($\Delta H_j = -37.243$ кДж·моль⁻¹) и PO_4^{3-} ($\Delta H_j = -1197.521$ кДж·моль⁻¹), что, несомненно, должно ухудшить качество прогноза. Тем не менее, стандартные энтальпии образования исследованных солей при 298.15 К, рассчитанные по этой схеме (табл. 3, см. колонка метод № 3), находятся в удовлетворительном согласии с результатами настоящей работы, разница не превышает 1%. Это позволяет сделать вывод, что данный метод оценки может быть использован, в первом приближении, при оценке стандартных энтальпий образования гидратов кислых фосфатов щелочных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований синтезированы и идентифицированы два кристаллогидрата состава $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для них впервые методом реакционной калориметрии измерены теплоты растворения в воде при 298.15 К. Значения стандартной энтальпии образования кристаллогидратов рассчитаны тремя различными способами; все они демонстрируют удовлетворительное согласие. Показано, что для солей этого класса для оценки стандартной энтальпии образования при комнатной температуре можно использовать инкрементную схему Mostafa.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-13-00138).

При выполнении работы использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета и Национального проекта «Наука» (термоаналитическое оборудование NETZSCH TG 209 F1 Libra, калориметр 6755 Parr Instrument Company и дифрактометр Bruker D8 Quest).

Авторы благодарят К. А. Лысенко за анализ образцов методом РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toama H.Z.* // *Iraqi Bull Geol Min.* 2017. V. 7. P. 5.

2. *Zhang X., Liu C., Shen W., et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 90. P. 185. Doi:10.1016/j.jct.2015.06.038
3. *Garces N.Y.* Analysis of Paramagnetic Point Defects in Potassium Dihydrogen Phosphate and Potassium Titanyl Phosphate Crystals. Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports. 2000. 8890. <https://researchrepository.wvu.edu/etd/8890>
4. *Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K., et al.* // *Energy Convers. Manag.* 2004. V. 45. P. 1597. Doi:10.1016/j.enconman.2003.09.015
5. *Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G.* // *Renew Sustain Energy Rev.* 2015. V. 48. P. 373. Doi:10.1016/j.rser.2015.04.044
6. *Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., et al.* // *Ibid.* 2009. V. 13. P. 318. Doi:10.1016/j.rser.2007.10.005
7. *Eysseltova J., Makovicka J.* Charles University. Prague. Czechoslovakia. 1985.
8. *Soboleva L.V., Voloshin A.É.* // *Crystallogr Reports.* 2002. V. 47. P. 871. Doi:10.1134/1.1509408
9. *Равич М.Н., Равич М.И.* // *Изв. АН СССР. Секция химии.* 1938. С. 141.
10. *Baran J., Lis T., Ratajczak H.* // *J. Mol. Struct.* 1989. V. 195. P. 159. Doi:10.1016/0022-2860(89)80166-8
11. *Глушко В.П.* Термические Константы Веществ. М.: ВИНТИ АН СССР. 1981. 440 с.
12. *Scharge T., Muñoz A.G., Moog H.C.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 80. P. 172. Doi:10.1016/j.jct.2013.12.017
13. *Bartl H., Catti M., Ferraris G.* // *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem.* 1976. V. 32. P. 987. Doi:10.1107/S0567740876004500
14. *Lindholm J., Brink A., Wile'n C.-E., et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V.123. P. 1793. Doi.org/10.1002/app.34641
15. *Saibova M.T., Parpiev N.A., Taubaeva N., et al.* // *Uzb. Khimicheskii Zhurnal.* 1967. V. 11. P. 12.
16. *Ghule A., Murugan R., Chang H.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 5917. Doi:10.1021/ic010043w
17. *De Jager H.J., Prinsloo L.C.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 376. P. 187. Doi:10.1016/S0040-6031(01)00582-2
18. *Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A., et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 432. Doi:10.1016/j.jct.2019.01.021
19. *Millero F.J., Duer W.C., Shepard E., et al.* // *J. Solution Chem.* 1978. V. 7. P. 877. Doi:10.1007/BF00645297
20. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* *Codata Key Values Par Thermodynamics.* 1989. New York: Hemisphere, 271 p.

21. NEA-2020: Second Update on The Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Chemical Thermodynamics, V. 14. NEA No. 7500, © OECD2020 // ed. Ingmar GRENTHE, Xavier GAONA.
22. *Silva G.M., Liang X., Kontogeorgis G.M.* // Mol. Phys. 2022. V. 120. P. 22.
Doi:10.1080/00268976.2022.2064353
23. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W., et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 1125.
Doi:10.1063/1.555997
24. *Wagner W., Pruß A.* // Ibid. 2002. V. 31. P. 387.
Doi:10.1063/1.1461829
25. *Mostafa A.T.M.G, Eakman J.M, Yarbrow S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.
Doi:10.1021/ie00039a053

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ РЕШЕТКИ ОКСИДА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО ЭРБИЕМ

© 2024 г. Э. Р. Елбаев^a, Н. И. Мацкевич^{a, *}, С. А. Лукьянова^a, В. П. Зайцев^{a, b}, Е. Н. Ткачев^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bСибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 03.12.2023 г.

Принята к публикации 17.12.2023 г.

Методом твердофазных реакций был синтезирован оксид висмута, замещенный эрбием, состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$. Показано, что соединение имеет кубическую структуру, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. На основании измеренных энтальпий растворения Bi_2O_3 , ErCl_3 , $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ в 2 М растворе HCl определена стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ как следующая величина: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -819.0 \pm 6.4$ кДж/моль. С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки для выше указанного соединения: $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -13227$ кДж/моль.

Ключевые слова: оксид висмута; оксид эрбия; теплоемкость; энтальпия образования; энтальпия решетки

DOI: 10.31857/S0044453724090099, **EDN:** ONVHPS

В настоящее время все более популярными становятся кислородные керамические генераторы, в которых используются материалы с высокой ионной проводимостью [1–5]. Дельта-форма оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди твердых оксидов и поэтому является перспективным ионным проводником [6–8]. Однако проблема заключается в том, что дельта-форма оксида висмута устойчива в узком интервале температур: от 1002 К до 1097 К [9–11]. Это ограничивает ее применение. Для расширения температурного интервала при использовании дельта-формы оксида висмута во всем мире проводится замещение висмута изовалентными и неизовалентными элементами III–VII групп, в частности, редкоземельными элементами. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет кубическую структуру флюорита, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, с чем, в частности, связана высокая ионная проводимость. Для сохранения высокой ионной проводимости при замещении висмута другими элементами важно подобрать такой состав, чтобы сохранить кубическую структуру флюорита.

Настоящая работа посвящена синтезу соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$, определению его стандартной энтальпии образования методом калориметрии растворения и расчету энтальпии решетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида висмута, замещенного эрбием, состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ проводился методом твердофазных реакций. В качестве исходных веществ для синтеза использовались: высокочистый оксид висмута (Bi_2O_3) (99.999%, Институт неорганической химии СО РАН), Er_2O_3 (>99.9%, Новосибирский завод редких металлов). Состав соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ был выбран так, чтобы сохранить кубическую структуру флюорита. Оксид эрбия перед проведением синтеза прокаливали при температуре 800 К до постоянного веса для того, чтобы устранить следы влаги и других абсорбированных веществ. Методика получения высокочистого оксида висмута описана в работе [12].

Исходные вещества (Bi_2O_3 , Er_2O_3) в стехиометрических пропорциях загружались в корундовый стакан и тщательно перемешивались в планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 6 в течение нескольких часов с промежуточными перетираниями. После этого из полученной смеси формировались таблетки с использованием ручного гидравлического пресса ПГР-400. Далее таблетки помещались в корундовый тигель, который, в свою очередь, помещался в корундовую лодочку, и отжигались в печи SNOL 4/1300 при температуре 1100 К в течение нескольких часов.

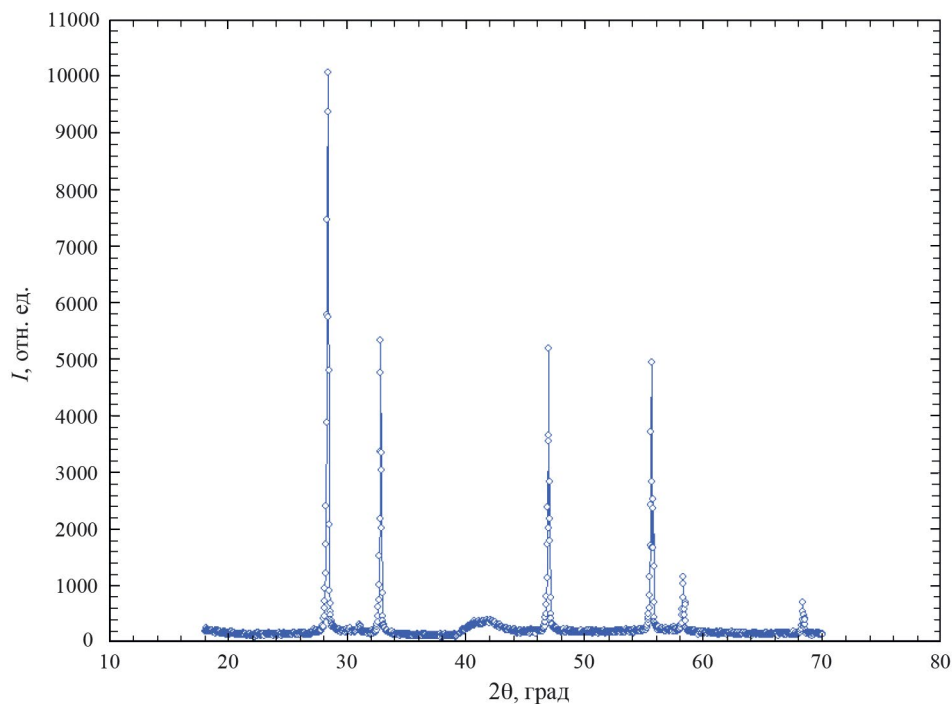


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$.

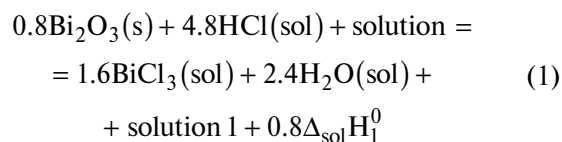
Однофазность полученных образцов проверяли рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000, CuK_α -излучение. Анализ на примеси элементов C, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Ag, Te, Sb, выполненный масс-спектрометрически, показал, что содержание примесей не превышает $10^{-5}\%$. Сопоставление экспериментальной и теоретической дифрактограммы, построенной по результатам рентгенофазового анализа $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$, показало, что продукт является однофазным. Параметр решетки: $a = 0.55136$ (8) нм. Пространственная группа Fm3m (флюорит, кубическая). Пространственная группа определена с использованием программы FullProf.

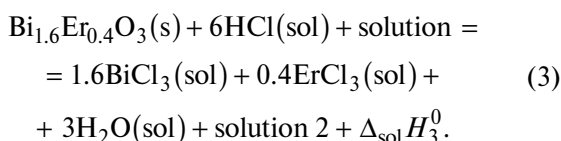
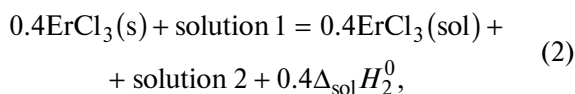
Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ приведена на рис. 1.

Для определения стандартной энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ использовали метод калориметрии растворения, который является широко распространенным методом для определения термодинамических величин [13–15]. Эксперименты по растворению проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой, который подробно описан в работах [16–18]. Калориметр представлял собой вакуумный сосуд Дьюара объемом 250 мл, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, мешалка, устройство для разбивания ампул, нагреватель. Показания термометра

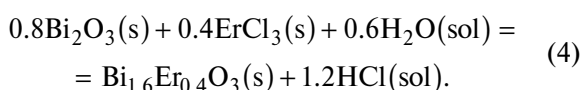
передавались на компьютер, где проводилась обработка результатов калориметрических опытов. Для проверки правильности работы калориметра была измерена энтальпия растворения стандартного вещества — хлорида калия. Энтальпия растворения KCl была измерена при температуре 298.15 ± 0.01 К. Здесь приводится стандартная погрешность для температуры. Полученная величина энтальпии растворения KCl в дистиллированной воде составляла 17.561 ± 0.021 кДж/моль. Погрешность рассчитана для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента. Конечная моляльность водного раствора KCl составляла 0.109 моль/кг. Полученная величина энтальпии растворения находится в хорошем согласии с величиной, рекомендованной в литературе [19].

Для того, чтобы определить стандартную энтальпию образования соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ необходимо построить термохимический цикл. Термохимический цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения исследуемого вещества ($\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$) сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута и хлорида эрбия. В качестве растворителя был выбран раствор 2 М соляной кислоты. Схема термохимического цикла приведена ниже.





На основании полученных выше энтальпий растворения с использованием закона Гесса можно рассчитать энтальпию реакции:



Далее, на основе энтальпии реакции (4) с использованием стандартных энтальпий образования $\text{HCl}(\text{sol})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{ErCl}_3(\text{s})$ можно рассчитать стандартную энтальпию образования $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$.

Энтальпии растворения соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{ErCl}_3(\text{s})$ рассчитывались из пяти — шести параллельных калориметрических опытов. Навески исследуемого вещества $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ для проведения калориметрических опытов составляли около 0.2 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового и химического анализов показали, что соединение $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ является однофазным и в пределах погрешности соответствует формуле $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$. Чистота исследуемого соединения >99.5%.

Энтальпии растворения исследуемого соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$, оксида висмута и хлорида эрбия в 2 М соляной кислоте, измеренные нами, приведены ниже:

$$\Delta_{\text{sol}}H_1^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -114.4 \pm 1.1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{ErCl}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -201.7 \pm 1.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_3^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -188.8 \pm 4.8 \text{ кДж/моль}.$$

На основании вышеприведенных энтальпий растворения, была рассчитана энтальпия реакции (4) как следующая величина:

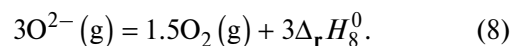
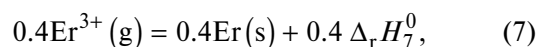
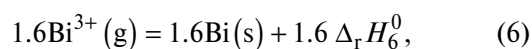
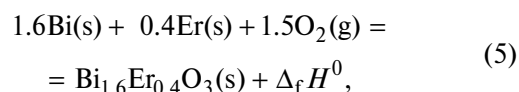
$$\Delta_{\text{sol}}H_4^0 = +16.6 \pm 5.0 \text{ кДж/моль}$$

Необходимые для вычисления стандартные энтальпии образования HCl и H_2O были взяты из статьи [20] и составляли: $\Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{sol})) = -162.6 \pm 0.2 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{sol})) = -285.89 \pm 0.04 \text{ кДж моль}^{-1}$. Стандартные энтальпии образования $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ и $\text{ErCl}_3(\text{s})$ взяты из справочника [21] и приведены ниже: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})) = -577.810 \pm 4.184 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{ErCl}_3(\text{s})) = -992.444 \pm 2.510 \text{ кДж моль}^{-1}$.

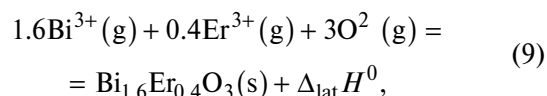
На основании вышеприведенных данных была рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$: $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -819.0 \pm 6.4 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия образования данного вещества определена впервые.

Одной из важных термодинамических характеристик является энтальпия решетки. Чем больше энтальпия решетки, тем перспективней соединение для применения.

На основании измеренной стандартной энтальпии образования для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ была рассчитана энтальпия решетки для этого соединения. Для расчета использовался цикл Борна—Габе́ра, представленный ниже:



С использованием закона Гесса можно записать:



где $\Delta_{\text{lat}}H^0$ — энтальпия решетки, которая может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta_{\text{lat}}H^0 = \Delta_f H_5^0 + 1.6\Delta_f H_6^0 + 0.4\Delta_f H_7^0 + 3\Delta_f H_8^0.$$

Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпий образования ионов Bi^{3+} , Er^{3+} , O^{2-} , которые были взяты из справочника [21] и представлены в таблице 1.

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$ и данных, представленных в таблице 1, была рассчитана энтальпия решетки, как следующая величина:

$$\Delta_{\text{lat}}H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -13227 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 1. Данные по энтальпиям реакций ионов Bi^{3+} , Er^{3+} , O^{2-}

Реакция	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль
$\text{Bi}^{3+}(\text{г}) = \text{Bi}(\text{с})$	4993.8
$\text{Er}^{3+}(\text{г}) = \text{Er}(\text{с})$	4250.9
$\text{O}^{2-}(\text{г}) = 1/2\text{O}_2(\text{с})$	905.8

ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза получено соединение на основе оксида висмута и оксида эрбия следующего состава: $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$. Характеризация соединения выполнена методами рентгенофазового и химического анализов. Показано, что соединение $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ является индивидуальной фазой, имеет кубическую структуру флюорита, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

2. Методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения оксида висмута, хлорида эрбия и соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ в 2 М соляной кислоте. На основании полученных экспериментальных данных рассчитана стандартная энтальпия образования соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$.

3. С использованием цикла Борна–Габера на основании измеренной стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ и литературных данных по энтальпиям образования ионов висмута, эрбия и кислорода рассчитана энтальпия решетки $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ как следующая величина: $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{с})) = -13227$ кДж/моль.

Настоящая работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Punni R., Feteira A.M., Greaves C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.
2. Weber M., Rodriguez R.D., Zahn D.R.T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 1571.
3. Song Y.Z., Qi B.X., Li M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1582.
4. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 830.
5. Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1745.
6. Li K., Li L., Shi Q. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 834.
7. Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105.
8. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Greaves C. et al. // Thermochim. Acta. 2011. V. 513. P. 124.
9. Dergacheva P.E., Kul'bakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229.
10. Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80.
11. Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al. // Thermochim. Acta. 1996. V. 278. P. 1.
12. Novoselov I.I., Makarov I.V., Fedotov V.A. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 412.
13. Mandia R., Navrotsky A. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 5843.
14. Arkhipin A.S., Pisch A., Zhomin G.M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. V. 603. P. 122098.
15. Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 432.
16. Matskevich N.I., Matskevich M. Yu., Wolf T. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 577. P. 148.
17. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf T. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 23.
18. Matskevich N.I., Popova T.L., Zolotova E.S. et al. // Thermochim. Acta. 1995. V. 254. P. 41.
19. Kilday M.V. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1980. P. 467.
20. Morss L.R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.
21. Glushko V.P. Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances), VINITI, Moscow, 1965–1982, issued 1–10.

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 536.422.15; 544.632.2

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ТРУДНОЛЕТУЧИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2024 г. А. Я. Борщевский

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: andrey.borshevsky@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Путем численных экспериментов изучена возможность измерения работы выхода металлов и солевых систем через измерения парциальных давлений ионной составляющей газовой фазы в рамках эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Проанализированы принципиальные источники возникновения ошибочных данных. Рассмотрены различные определения работы выхода электрона и связь между ними.

Ключевые слова: работа выхода, высокотемпературная масс-спектрометрия, эффузия, парциальные давления, заряженные составляющие насыщенного пара

DOI: 10.31857/S0044453724090101, **EDN:** ONVGTB

ВВЕДЕНИЕ

Определение работы выхода (РВ) электрона металлов, твердых неорганических соединений и систем на их основе — важная задача физической химии и техники, поскольку эта величина является фундаментальной характеристикой поверхности твердого тела, определяющей эмиссионную способность материала.

Понятие РВ применимо не только к электрону, но и любой заряженной частице, способной переходить из вещества через его поверхность в вакуум или иную среду. В данной работе речь идет об удалении электрона в вакуум. РВ известна для большинства химических элементов и многих соединений — оксидов, боридов, карбидов, нитридов, силицидов [1]. Нас будут интересовать исследования, выполненные в рамках эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрической регистрацией нейтральных и заряженных составляющих газовой фазы, получившего название высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС) [2]. Основная цель — выяснить, в какой степени можно считать результаты измерений РВ, величинами, объективно характеризующими исследуемые вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффузионный метод

Применительно к ионам, присутствующим в насыщенном паре конденсированных веществ,

метод предполагает вытягивание ионов из эффузионной ячейки (ЭЯ) электростатическим полем через небольшое отверстие, ускорение их до энергии (2–4 кэВ), необходимой для работы масс-анализатора, и измерение ионных токов в приемнике ионов. Принципиальная схема ионного источника (ИИ) и важнейшие его параметры показаны на рис. 1. Парциальные давления заряженных составляющих пара обычно на 6–10 порядков ниже давлений нейтральных составляющих.

Ввиду того, что мы рассматриваем принципиальные моменты, будем считать, что ИИ работает идеально: ионы истекают только из эффузионного отверстия (ЭО) и светосила ионной оптики одинакова в режимах вытягивания ионов обоих знаков. В частности, одинакова чувствительность прибора к положительным и отрицательным ионам.

Различные определения РВ электрона

Разобраться в методах получения РВ невозможно без анализа различных определений данной величины. Общим для них является факт, что заряженная частица обладает некоторой положительной энергией связи с веществом. Это очевидно уже из того, что точечный заряд притягивается ко всякому нейтральному телу.

В ВТМС рабочие температуры $T \sim 1000$ К, так что любые вещества обладают некоторой проводимостью, и поэтому электрический потенциал одинаков на поверхности образца. То же относится

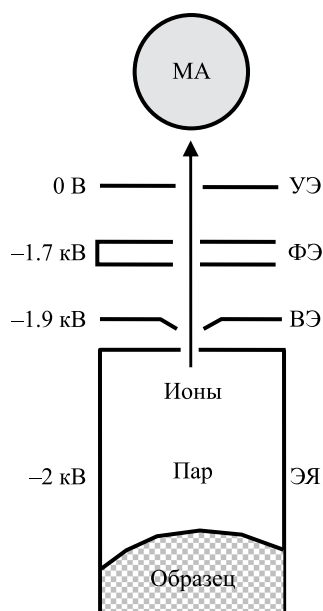


Рис. 1. Схема ионного источника; ВЭ — вытягивающий электрод, ФЭ — фокусирующий электрод, УЭ — ускоряющий электрод, МА — масс-анализатор.

к потенциалу в объеме. Отсюда следует, что с феноменологической точки зрения нет необходимости различать проводники, полупроводники и диэлектрики. Это уместно делать для интерпретации РВ в рамках зонной теории кристаллов.

Наиболее общее определение РВ дано в [3]: работа, которую необходимо совершить над частицей для ее удаления обратимым образом. Будучи термодинамической величиной, РВ зависит от температуры, давления, условий, в которых происходит удаление, — при постоянстве заряда тела или его потенциала. В изобарно-изотермических условиях минимальная работа, затрачиваемая при переводе 1 моль зарядов из тела в вакуум, равна увеличению мольной энергии Гиббса ($\Delta G_m > 0$). Речь идет о квазистатическом переходе электронов в состояние идеального газа под действием воображаемого силового поля [4]. Этот переход следует отличать от эмиссии электронов, когда электронный газ является компонентом насыщенного пара конденсированного тела, находится в равновесии с последним без всякого поля, и $\Delta G_m = 0$.

Выход заряженной частицы из вещества сопряжен с преодолением потенциального барьера, возникающего благодаря существованию на поверхности двойного электрического слоя (ДЭС). Он характеризуется поверхностной плотностью дипольного момента, которая обеспечивает скачок потенциала по обе стороны поверхности. Структура ДЭС весьма чувствительна к внешним загрязнениям и зависит от кристаллографического

направления. Ясно поэтому, что РВ определяется состоянием поверхности проводника. По современным представлениям РВ можно условно разделить на две части — работу по преодолению ДЭС и поляризационную, обусловленную притяжением уходящего электрона к телу [5].

Термоэлектрическая РВ (Φ_{TE}), определяемая по температурной зависимости тока эмиссии электронов из нагретого металла с использованием известного теоретического выражения для плотности тока эмиссии (формулы Ричардсона — Дэшмана) [6]:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{TE}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$A = \frac{m_e e k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} = 1.2 \times 10^6, \text{ Ам}^{-2} \text{ К}^{-2}.$$

Такой эксперимент аналогичен процедуре определения энтальпии сублимации вещества по температурной зависимости упругости его пара.

Формула (1) приведена в современном виде, отличающимся от [6] множителем 2 перед экспонентой. Эта поправка возникает благодаря существованию у электрона спина — обстоятельству, которое не могло быть учтено Дэшманом в силу исторических причин.

В работах [7–13], выполненных эффузионным методом Кнудсена, которые нас здесь интересуют, авторы понимают РВ как энтальпию сублимации заряженной частицы ($\Delta_s H_i^\circ$). Так, в [9] РВ электрона кристаллических галогенидов щелочных металлов (МХ) определена опосредованно, с помощью специального термохимического цикла, в который входят измеренные температурные зависимости токов ионов M_2X^+ или MX_2^- , присутствующих в насыщенном паре соединений. Во-первых, правильнее было бы говорить о парциальной мольной энтальпии сублимации. Во-вторых, в реальных условиях ячейка с образцом соли, очевидно, не изолирована, а поддерживается под фиксированным потенциалом, поэтому потеря заряда при “сублимации” ионов определенного знака должна компенсироваться его притоком из резервуара (электротехнической земли). Только тогда имеет место аналогия с сублимацией. Нельзя не отметить, что Φ_{TE} в (1) согласно основополагающей работе [6] относится к абсолютному нулю температуры, в отличие от ричардсоновской РВ Φ_{RICH} , фигурирующей в формуле для j , выведенной Ричардсоном ранее. Связь между этими величинами дается равенством $\Phi_{TE} = \Phi_{RICH} - (3/2) k_B T/e$.

Насколько нам известно, ранее определение РВ через $\Delta_s H_i^\circ$ в литературе отсутствовало. Обычно РВ определяют как энергию связи электрона в кристалле или энергию, связанную

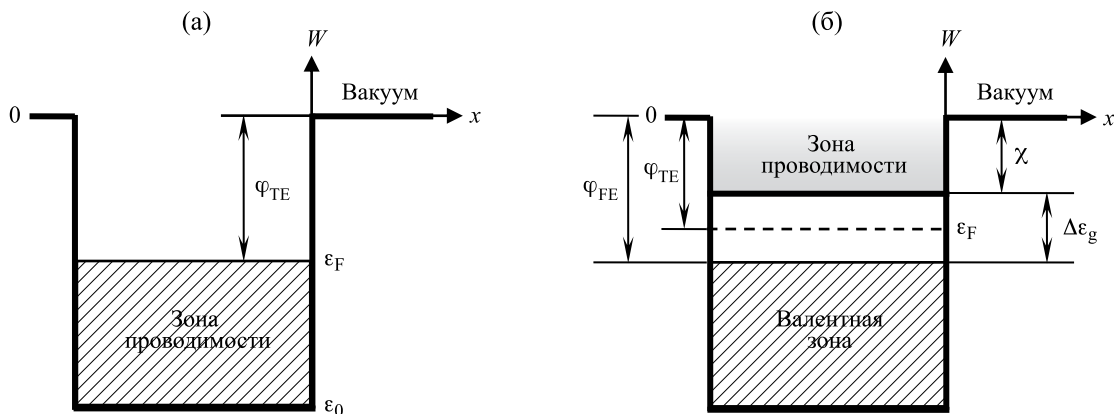


Рис. 2. К определениям РВ электронов проводников (а), полупроводников или диэлектриков (б); w_{FE} — фотоэлектронная РВ; $\Delta\epsilon_g$ — ширина запрещенной зоны; χ — энергия сродства к электрону вещества.

с термодинамически равновесным переходом электрона из кристалла во внешнюю среду [14]. Тогда разность между энергией и энтальпией в расчете на 1 моль есть $PV = RT$, так что эту поправку легко учесть. При $T \approx 1000\text{K}$ она составляет примерно $8.3 \text{ кДж моль}^{-1} \approx 0.1 \text{ эВ}$.

Еще одно определение РВ электрона [14] — «минимальная энергия, необходимая для перемещения его с поверхности Ферми в твердом теле в точку пространства, где поле отсутствует». Оно относится и к металлам, и к полупроводникам, и к диэлектрикам. Имеется в виду перевод электрона с уровня, отвечающего энергии Ферми ϵ_F , в свободное состояние в вакууме с нулевой кинетической энергией, причем переход должен быть адиабатическим, а не вертикальным. На самом деле не имеет значения, с какого именно уровня энергетической зоны удален электрон (образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высоких уровней), и только тогда данное определение имеет термодинамический смысл. Однако полностью придать ему этот смысл невозможно, так как ϵ_F есть химический потенциал электронного газа в кристалле при $T = 0$, т.е. не зависит от температуры. Другие смыслы РВ видны из рис. 2. Величину χ называют сродством к электрону [14], она могла бы служить еще одним определением РВ — для диэлектриков с достаточно широкой запрещенной зоной.

Таким образом, понятие РВ неоднозначно. Ради справедливости следует сказать, что различия в значениях РВ, связанные с различием определений, скорее всего, не превышают погрешностей измерения РВ известными способами, если отбросить фотоэлектронную РВ (ϕ_{FE}) как величину, не имеющую отношения к рассматриваемому вопросу.

Формула (1) выведена с использованием расщепления Ферми–Дирака, и в ней $\phi_{TE} = \epsilon_0 - \epsilon_F$ (ϵ_0 — дно потенциальной ямы, в которой находится электрон в твердом теле), так что определения

2 и 4 следует считать идентичными. По-видимому, термоэлектрическая РВ — единственная энергетическая характеристика связи электрона с кристаллом, доступная измерению и имеющая термодинамический смысл. Далее мы будем под РВ подразумевать именно эту величину и обозначать ее посредством ϕ .

РВ связана с парциальным давлением электронов в насыщенном паре внутри замкнутой полости в веществе соотношением [15]

$$P_e = CT^{5/2} \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right), \quad C = 2k_B \left(\frac{m_e k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (2)$$

Давления заряженных составляющих в замкнутой полости

Обычно ЭЯ изготавливается из тугоплавких и инертных по отношению к образцу металлов (Ni, Mo, W, Pt) или соединений того же свойства. Многие авторы справедливо считают [11, 16], что в условиях ВТМС внутренняя поверхность ячейки покрыта адсорбционным слоем толщиной в несколько диаметров молекул загруженного в нее образца. Поэтому ионный состав пара определяется эмиссионными свойствами изучаемого вещества.

Возьмем в качестве вещества чистую кристаллическую соль $\text{MX}(\text{cr})$, где М — щелочной металл, Х — галоген. Основной компонент пара — молекулы MX . Нас будут интересовать также продукты гомолитической (М, Х) и гетеролитической (M^+ , X^-) диссоциации этих молекул и, в связи с соотношением (2), электроны (e^-). Эксперименты показывают [17], что помимо вышеуказанных ионов в соизмеримых количествах имеются ионы M_2X^+ и MX_2^- , учет которых для демонстрационных целей не принципиален.

Таблица 1. Характеристики ионизированного газа при 1000 К ($z_i = \pm 1$)

$n = \Sigma n_i^{\pm}$, см ⁻³	$P = \Sigma P_i^{\pm}$, атм	r_D , см	N_D	$\bar{r}$, см	λ , см
7.34×10^{13}	10^{-5}	2.55×10^{-5}	5.1	1.48×10^{-5}	9.15×10^{-4}
7.34×10^{12}	10^{-6}	8.06×10^{-5}	16.1	3.19×10^{-5}	7.03×10^{-3}
7.34×10^{11}	10^{-7}	2.55×10^{-4}	51	6.88×10^{-5}	5.71×10^{-2}
7.34×10^{10}	10^{-8}	8.06×10^{-4}	161	1.48×10^{-4}	0.48
7.34×10^9	10^{-9}	2.55×10^{-3}	510	3.19×10^{-4}	4.15
7.34×10^8	10^{-10}	8.06×10^{-3}	1610	6.88×10^{-4}	36.5
7.34×10^7	10^{-11}	2.55×10^{-2}	5.10×10^3	1.48×10^{-3}	326
7.34×10^6	10^{-12}	8.06×10^{-2}	1.61×10^4	3.19×10^{-3}	2.94×10^3
7.34×10^5	10^{-13}	2.55×10^{-1}	5.10×10^4	6.88×10^{-3}	2.68×10^4
7.34×10^4	10^{-14}	0.81	1.61×10^5	1.48×10^{-2}	2.45×10^5
7.34×10^3	10^{-15}	2.55	5.10×10^5	3.19×10^{-2}	2.28×10^6
7.34×10^2	10^{-16}	8.06	1.61×10^6	6.88×10^{-2}	2.12×10^7
7.34×10^1	10^{-17}	25.5	5.10×10^6	1.48×10^{-1}	1.98×10^8

Примечание. $N_D = \frac{4\pi}{3}nr_D^3$, $\bar{r} = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$, $l = \frac{e^2}{k_BT} = 1.67 \cdot 10^{-6}$ см, $\lambda = \left[2\pi nl^2 \ln\left(1 + \frac{9}{4\pi nl^3}\right)\right]^{-1}$; N_D – среднее число заряженных частиц в объеме сферы радиуса r_D ; $\bar{r}$ – среднее расстояние между ионами, λ – длина свободного пробега ионов [27].

Таблица 2. Константы равновесия (атм) реакций с участием галогенидов щелочных металлов

Соединение	T , К	$-\lg K_1$	$-\lg K_2$	$-\lg K_3$	$-\lg K_4$
NaF	800	9.9813	26.3844	31.5999	19.6445
	900	8.0090	22.8621	27.8748	17.1299
	1000	6.4437	20.0417	24.8827	15.1059
CsI	800	5.0974	17.6074	23.7557	17.6224
	900	3.7538	15.1581	20.9022	15.3500
	1000	2.8374	13.1968	18.6073	13.5200

Свойства газовой фазы, которая представляет собой слабо ионизированный газ, существенно зависят от соотношения длины Дебая

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 \Sigma n_i z_i^2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi P}} \frac{k_B T}{e} \tag{3}$$

и характерного линейного размера L полости, содержащей газ. В формуле (3) n_i – плотность зарядов сорта i (см⁻³), $z_i = \pm 1$ – зарядовые числа, P – суммарное давление заряженных составляющих (дин см⁻²), $e = 4.8 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ. Важнейшие параметры плазмы при 1000 К приведены в табл. 1. Условие идеальности плазмы – $N_D \gg 1$.

При высоком давлении $r_D \bar{L}$ (в опытах $L \approx 10$ мм) и внутренняя область газа нейтральна, а избыточный заряд сосредоточен в пристеночном слое толщиной $\sim r_D$. Если же $r_D \ll L$ (низкое давление) то нейтральность не гарантирована. Поскольку

результат расчета давлений заранее не известен, его надо считать численным экспериментом, который покажет его применимость.

Низкие давления. Между интересующими нас составляющими пара возможны следующие независимые реакции:

- {1}

$MX(cr) = MX(g),$

K_1

{2}

$MX(g) = M(g) + X(g),$

K_2

{3}

$M(g) = M^+(g) + e^-(g),$

K_3

{4}

$X^-(g) = X(g) + e^-(g),$

K_4

где K_1, K_2, K_3 и K_4 – константы равновесия. Значения констант для NaF и CsI для численного моделирования взяты из справочника [18] и приведены в табл. 2. Эти данные соответствуют высшему классу точности I.

Соли MX сублимируют конгруэнтно, поэтому парциальные давления компонентов связаны условием равенства элементных составов обеих фаз в соотношении $M/X = 1/1$. В результате получаем недоопределенную систему из четырех уравнений с пятью неизвестными парциальными давлениями:

$$P(M)P(X) = K_2P(MX), \quad (4)$$

$$P(M^+)P(e^-) = K_3P(M), \quad (5)$$

$$P(X)P(e^-) = K_4P(X^-), \quad (6)$$

$$P(M) + P(M^+) = P(X) + P(X^-). \quad (7)$$

В обычной практике соединения MX справедливо считают однокомпонентными, однако в рассматриваемом случае, когда необходимо учитывать электроны, положение меняется. Давления $P(MX)$ и $P(e^-)$ в соответствии с равновесием $\{1\}$ и формулой (2) независимо определяются одной лишь температурой, и можно произвольно задать либо ϕ , либо $P(e^-)$. Рассматриваемая двухфазная система в реальных условиях является открытой, так как обмен заряженными частицами между газовой и твердой фазами (например, при изменении температуры) должен компенсироваться электронами из внешнего резервуара (электротехнической земли). Результаты расчета для NaF и CsI приведены в строках (а) табл. 3, 4 при каждом заданном $P(e^-)$ и отвечающей ему $P(X)$.

Высокие давления. При $r_D \bar{L}$ к уравнениям (4)–(7) следует добавить условие нейтральности газовой фазы:

$$P(M^+) = P(X^-) + P(e^-). \quad (8)$$

Тогда система уравнений полностью определена при каждой температуре. Рассчитанные парциальные давления и некоторые другие параметры газовой фазы приведены в табл. 5, 6.

*Давления заряженных составляющих
в условиях вытягивания ионов*

Низкие давления. В условиях отбора ионов из ЭЯ с помощью электрического поля их истечение из ЭО нельзя считать эффузией, так как на выходе из отверстия заряды имеют энергию в несколько эВ, что примерно на два порядка больше тепловой энергии, отвечающей температурам ~ 1000 К. Этот вопрос качественно затрагивался в [8, 19, 20]. Количественная картина (для потенциала U) проникновения однородного электростатического поля (напряженностью E) в ЭЯ, рассчитанная нами по формулам для бесконечной проводящей плоскости с круглым отверстием [3], показана на рис. 3 и в табл. 7. За исходные параметры взяты величины, типичные для экспериментов.

$$U = -\frac{E}{\pi} \sqrt{\eta} \left(\frac{\sqrt{\xi}}{a} \operatorname{arctg} \frac{a}{\sqrt{\xi}} - 1 \right),$$

$$\eta = \frac{\rho^2 + z^2 - a^2 - \sqrt{(\rho^2 + z^2 - a^2) + 4a^2z^2}}{2},$$

$$\xi = \frac{-2a^2z^2}{\rho^2 + z^2 - a^2 - \sqrt{(\rho^2 + z^2 - a^2) + 4a^2z^2}}.$$

Формулы хорошо описывают реальное поле в области, не слишком близко прилегающей к стенкам камеры, и при условии $r_D \ll L$, когда экранированием поля пространственным зарядом можно пренебречь. В целом поле внутри ЭЯ носит характер дипольного, и U зависит от расстояния (r) от центра ЭО по закону обратного квадрата. Эквипотенциаль $k_B T/e = 86$ мВ, отвечающая средней тепловой энергии при 1000 К, расположена в заштрихованной области II. Обозначим ее площадь через S_U .

Несмотря на вышесказанное, описание истечения ионов из ЭЯ в терминах эффузии возможно благодаря тому, что поле в ячейке быстро убывает по мере удаления от ЭО, и объем ячейки можно достаточно резко разграничить на три части. В первой из них, прилегающей к стенкам (I на рис. 3), энергия направленного движения ионов много меньше тепловой энергии, газ можно считать невозмущенным полем и распределение ионов по скоростям соответствует максвелловскому. В области II это соотношение обратно. Между ними расположена весьма непротяженная “переходная” область III. Работу ЭЯ можно рассматривать как эффузию ионов из I в II через переходную зону. Тогда выражение для потока заряженных частиц будет отличаться от молекулярного эффузионного потока [2] лишь заменой $S_{эфф}$ на S_U , играющую роль эффективной площади отбора ионов [19]:

$$\rho_i^\pm = \frac{P_i^\pm S_U}{\sqrt{2\pi m_i^\pm k_B T}}, \quad (9)$$

где m_i — масса заряда сорта i . Величина S_U в отличие от $S_{эфф}$ может меняться в ходе эксперимента в зависимости от вытягивающего напряжения U_0 .

При вытягивании ионов следует заменить уравнение (7) для давлений уравнениями для потоков. С учетом (9) имеем для случаев отбора отрицательных и положительных ионов, соответственно:

$$\rho_M = \rho_X + \rho_{X^-}, \quad P_M = \sqrt{\frac{m_M}{m_X}} (P_X + \alpha P_{X^-}), \quad \alpha = \frac{S_U}{S_{эфф}},$$

$$\rho_X = \rho_M + \rho_{M^+}, \quad P_X = \sqrt{\frac{m_X}{m_M}} (P_M + \alpha P_{M^+}).$$

Таблица 3. Парциальные давления (атм) в паре NaF(cr) при 1000 К; $P(\text{NaF}) = 3.60 \times 10^{-7}$ атм

$P(e^-)$	φ , эВ		$P(\text{Na})$	$P(\text{F})$	$P(\text{Na}^+)$	$P(\text{F}^-)$	r_D , мм
10^{-28}	5.82	(a)	1.58×10^{-15}	2.07×10^{-12}	2.07×10^{-12}	2.64×10^{-25}	0.56
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-11}	6.96×10^{-27}	0.09
		(c)	3.03×10^{-16}	1.08×10^{-11}	3.96×10^{-13}	1.38×10^{-24}	1.28
10^{-22}	4.63	(a)	5.71×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.49×10^{-17}	7.30×10^{-21}	93.1
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-17}	6.96×10^{-21}	90.9
		(c)	5.88×10^{-14}	5.56×10^{-14}	7.71×10^{-17}	7.09×10^{-21}	91.8
10^{-20}	4.23	(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.49×10^{-19}	7.30×10^{-19}	660
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-19}	6.96×10^{-19}	660
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-19}	6.96×10^{-19}	660
10^{-18}	3.83	(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.50×10^{-21}	7.29×10^{-17}	93.7
		(b)	6.11×10^{-14}	5.72×10^{-14}	8.01×10^{-21}	6.83×10^{-17}	96.8
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-21}	6.96×10^{-17}	95.9
10^{-14}	3.04	(a)	2.12×10^{-13}	1.54×10^{-14}	2.78×10^{-24}	1.97×10^{-13}	1.77
		(b)	1.18×10^{-12}	2.78×10^{-15}	1.54×10^{-23}	3.55×10^{-14}	3.78
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-25}	6.96×10^{-13}	0.96

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Таблица 4. Парциальные давления (атм) в паре CsI(cr) при 800 К, $P(\text{CsI}) = 7.99 \times 10^{-6}$ атм

$P(e^-)$	φ , эВ		$P(\text{Cs})$	$P(\text{I})$	$P(\text{Cs}^+)$	$P(\text{I}^-)$	r_D , мм
10^{-28}	4.62	(a)	3.35×10^{-14}	5.89×10^{-10}	5.88×10^{-10}	2.47×10^{-20}	2.66×10^{-2}
		(b)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-8}	1.84×10^{-22}	2.29×10^{-3}
		(c)	6.19×10^{-15}	3.19×10^{-9}	1.09×10^{-10}	1.34×10^{-19}	6.17×10^{-2}
10^{-22}	3.67	(a)	4.40×10^{-12}	4.48×10^{-12}	7.73×10^{-14}	1.88×10^{-16}	2.32
		(b)	4.50×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-14}	1.84×10^{-16}	2.29
		(c)	3.64×10^{-12}	5.43×10^{-12}	6.38×10^{-14}	2.27×10^{-16}	2.55
10^{-20}	3.35	(a)	4.45×10^{-12}	4.43×10^{-12}	7.81×10^{-16}	1.86×10^{-14}	4.73
		(b)	4.77×10^{-12}	4.14×10^{-12}	8.37×10^{-16}	1.73×10^{-14}	4.90
		(c)	4.48×10^{-12}	4.40×10^{-12}	7.87×10^{-16}	1.85×10^{-14}	4.74
10^{-18}	3.03	(a)	5.29×10^{-12}	3.73×10^{-12}	9.29×10^{-18}	1.56×10^{-12}	0.52
		(b)	1.66×10^{-11}	1.19×10^{-12}	2.91×10^{-17}	5.00×10^{-13}	0.91
		(c)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-18}	1.84×10^{-12}	0.48
10^{-14}	2.39	(a)	2.88×10^{-10}	6.86×10^{-14}	5.05×10^{-20}	2.88×10^{-10}	0.04
		(b)	1.59×10^{-9}	1.24×10^{-14}	2.80×10^{-19}	5.19×10^{-11}	0.09
		(c)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-22}	1.84×10^{-8}	0.005

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Для вычислений принята оценочная величина $\alpha = 30$. Результаты расчетов представлены в табл. 3–6 в строках (b) и (c).

Высокие давления. При $r_D < L$ в плазме возможно макроскопическое пространственное разделение разноименных зарядов. При любой

Таблица 5. Сравнение результатов расчета давлений (атм) продуктов диссоциации NaF в условиях электронейтральности пара

	$P(\text{Na})$	$P(\text{F})$	$P(\text{Na}^+)$	$P(\text{F}^-)$
$T = 800 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 1.04 \times 10^{-10}, P_e = 2.35 \times 10^{-26}, \varphi = 4.24 \text{ эВ}, r_D = 5500 \text{ см}$				
(a)	6.56×10^{-19}	6.56×10^{-19}	7.03×10^{-25}	6.79×10^{-25}
(b)	6.64×10^{-19}	6.49×10^{-19}	7.11×10^{-25}	6.72×10^{-25}
(c)	6.64×10^{-19}	6.49×10^{-19}	7.11×10^{-25}	6.72×10^{-25}
$T = 900 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 9.79 \times 10^{-9}, P_e = 3.11 \times 10^{-23}, \varphi = 4.24 \text{ эВ}, r_D = 1300 \text{ см}$				
(a)	3.67×10^{-16}	3.67×10^{-16}	1.57×10^{-21}	1.54×10^{-21}
(b)	3.71×10^{-16}	3.63×10^{-16}	1.59×10^{-21}	1.52×10^{-21}
(c)	3.71×10^{-16}	3.63×10^{-16}	1.59×10^{-21}	1.52×10^{-21}
$T = 1000 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 3.60 \times 10^{-7}, P_e = 1.01 \times 10^{-20}, \varphi = 4.23 \text{ эВ}, r_D = 66 \text{ см}$				
(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.44×10^{-19}	7.34×10^{-19}
(b)	5.79×10^{-14}	5.65×10^{-14}	7.53×10^{-19}	7.26×10^{-19}
(c)	5.78×10^{-14}	5.65×10^{-14}	7.53×10^{-19}	7.26×10^{-19}

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Таблица 6. Сравнение результатов расчета давлений (атм) продуктов диссоциации CsI в условиях электронейтральности пара

	$P(\text{Cs})$	$P(\text{I})$	$P(\text{Cs}^+)$	$P(\text{I}^-)$
$T = 800 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 7.99 \times 10^{-6}, P_e = 2.05 \times 10^{-21}, \varphi = 3.46 \text{ эВ}, r_D = 7.38 \text{ мм}$				
(a)	4.44×10^{-12}	4.44×10^{-12}	3.81×10^{-15}	3.81×10^{-15}
(b)	4.55×10^{-12}	4.34×10^{-12}	3.90×10^{-15}	3.72×10^{-15}
(c)	4.44×10^{-12}	4.45×10^{-12}	3.81×10^{-15}	3.81×10^{-15}
$T = 900 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 1.76 \times 10^{-4}, P_e = 7.48 \times 10^{-19}, \varphi = 3.45 \text{ эВ}, r_D = 0.67 \text{ мм}$				
(a)	3.50×10^{-10}	3.50×10^{-10}	5.86×10^{-13}	5.86×10^{-13}
(b)	3.63×10^{-10}	3.38×10^{-10}	6.08×10^{-13}	5.65×10^{-13}
(c)	3.45×10^{-10}	3.55×10^{-10}	5.79×10^{-13}	5.94×10^{-13}
$T = 1000 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 1.45 \times 10^{-3}, P_e = 8.64 \times 10^{-17}, \varphi = 3.45 \text{ эВ}, r_D = 0.11 \text{ мм}$				
(a)	9.61×10^{-9}	9.61×10^{-9}	2.75×10^{-11}	2.75×10^{-11}
(b)	1.01×10^{-8}	9.12×10^{-9}	2.90×10^{-11}	2.61×10^{-11}
(c)	9.33×10^{-9}	9.90×10^{-9}	2.67×10^{-11}	2.83×10^{-11}

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

интенсивности эмиссии ионов и электронов ДЭС претерпевает такое изменение потенциала, которое способствует прохождению в газовую фазу зарядов одного знака и препятствует зарядам другого знака, обеспечивая нейтральность газа во внутренней области ЭЯ. Из табл. 1 видно, при каких давлениях и концентрациях ионов начинает выполняться указанное условие.

При наличии отверстия в полости поток ионов через него определяется не только эмиссионной способностью стенок. Если имеется внешнее вытягивающее поле, то оно экранируется собственным электрическим полем плазмы, и уменьшение напряженности поля, проникающего в ЭЯ, происходит быстрее, чем в пустой ячейке. Для демонстрации характерных параметров, описывающих

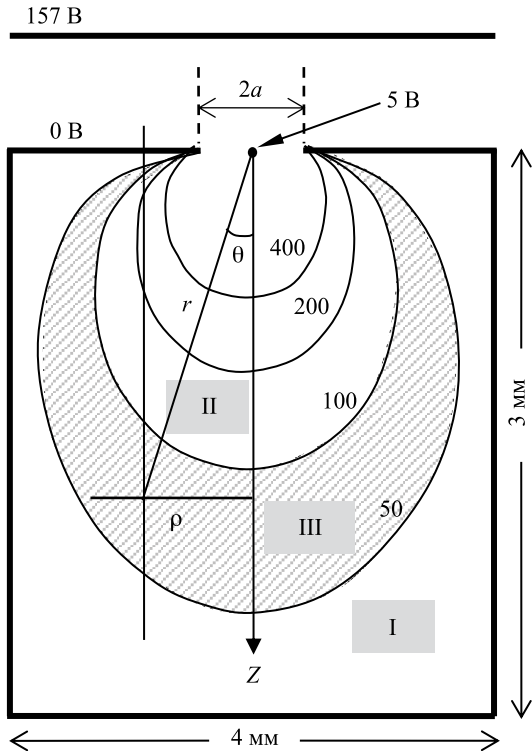


Рис. 3. Сечения эквипотенциальных поверхностей электрического поля внутри ЭЯ; $a = 0.5$ мм, $E = 31.45$ В мм⁻¹. Потенциалы указаны в мВ.

проникновение поля в плазму, на рис. 4а (кривая Ia) представлены результаты расчета для равновесной плазмы в однородном поле, направленном вдоль оси x , по формуле из [21]

$$\operatorname{th} \frac{eU}{4k_B T} = \operatorname{th} \frac{eU_0}{4k_B T} \exp \left(-\frac{x}{x_D} \right),$$

где U_0 – потенциал поля на границе плазмы. Для сравнения показана кривая IIa, отвечающая простому экспоненциальному закону затухания поля $U = U_0 \exp(-x/x_D)$. В плоскости $x = 0$ находится непроницаемая для частиц перегородка; среднее направленное движение ионов в плазме отсутствует. За начало отсчета потенциала U принято его значение на бесконечной глубине. Величина U выражена в единицах $k_B T/e$, x – в единицах дебаевской длины x_D . На рис. 4б показано, на какую глубину проникает в плазму эквипотенциаль $k_B T/e$ при заданном потенциале внешнего поля U_0 на границе (кривая Ib). В отличие от экспоненциального закона (кривая IIb) эта глубина не может быть больше $1.4x_D$ и практически не зависит от внешнего поля при $U_0 > 10$.

Процесс вытягивания плазмы в вакуум (случай ЭЯ) довольно хорошо описан в литературе [22] при анализе работы электрических зондов,

Таблица 7. Зависимость потенциала внутри ЭЯ с круглым отверстием диаметром 0.5 мм от глубины проникновения поля

r , мм	U , мВ	
	$\theta = 0$	$\theta = 45^\circ$
0	5000	5000
0.5	1073	1123
1	364	301
2	100	74.3
3	45.5	32.9
4	25.8	18.5
5	16.6	11.8
6	11.5	8.19
7	8.48	6.02
8	6.50	4.61
9	5.14	3.64
10	4.16	2.95

плазменных источников ионов, и т.п. Непосредственным источником ионов является граница плазмы – поверхность, на которой поле обращается в нуль. В пространстве между границей плазмы и вытягивающим электродом происходит ее разрушение, и имеется направленный поток заряженных частиц. Плотность потока описывается выражением, не зависящим от вытягивающего напряжения U_0 :

$$\rho_i^\pm = \frac{1}{4} n_i^\pm \overline{v_i^\pm},$$

Величиной, зависящей от U_0 , является толщина слоя разрушения плазмы x_d . Связь между $n_i^\pm$, U_0 и x в рассматриваемом случае дается уравнением [22]

$$\frac{1}{4} e n_i^\pm \overline{v_i^\pm} = \frac{1}{9\pi} \left(\frac{2e}{m_i^\pm} \right)^{1/2} \frac{U_0^{3/2}}{x^2}. \quad (10)$$

Учитывая, что $\overline{v_i^\pm} = (8k_B T / \pi m_i^\pm)^{1/2}$, используя (3) и подставляя в (10), получим

$$x_d = \frac{4}{3} \pi^{1/4} U_0^{3/4}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что в отличие от случая с непроницаемой перегородкой поле может проникать в плазму на сколь угодно большую глубину. Под U_0 следует понимать потенциал в центре ЭО относительно ЭЯ, и он имеет иной смысл, чем вытягивающее напряжение в ВТМС. Согласно табл. 7 значение U_0 близко к 5 В, что отвечает 58 в единицах $k_B T/e$ при 1000 К.

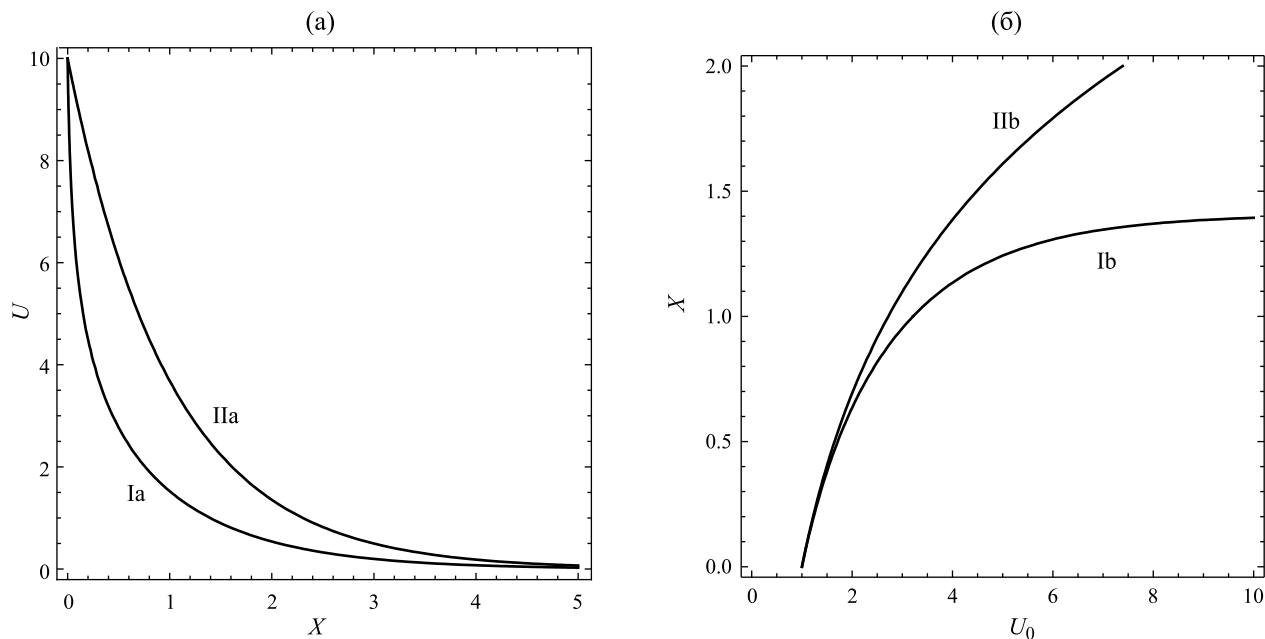


Рис. 4. Глубина проникновения электростатического поля в плазму в закрытой полости (а) и в условиях вытягивания ионов (б).

Таким образом, в ЭЯ роль S_U играет граница плазмы, площадь которой, в отличие от случая малых давлений, зависит не только от U_0 , но и от концентрации ионов. Это означает, что коэффициент чувствительности экспериментальной установки (κ) изменится с давлением ионов (например, при изменении температуры опыта), то есть может нарушаться линейная связь между ионными токами I_i и парциальными давлениями P_i ионов, лежащая в основе всех эффузионных экспериментов [20]:

$$P_i^{\pm} = \kappa I_i^{\pm} \sqrt{m_i^{\pm} T} S_U^{-1}.$$

В силу особенностей конфигурации ЭЯ отбор ионов из различных ее областей имеет разный характер. Вблизи краев ЭО плазма полностью разрушена, и отбор ионов происходит как с открытой поверхности, а из удаленных от ЭО областей — как из плазмы. Отметим, что это давно обнаружено при изучении электронной эмиссии полых катодов [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе расчеты состава газовой фазы проведены без каких-либо предположений за исключением химического равновесия. В замкнутой полости этот вопрос не возникает. В ЭЯ одно из условий равновесия состоит в выполнении неравенства $\lambda \gg d_{эфф}$ (см. табл. 1) для нейтральных составляющих пара. Для заряженных составляющих $d_{эфф}$ следует заменить характерным линейным

размером области III (рис. 3), а в случае высоких давлений — границы плазмы. Свойства этой области III определены таким образом, что за ее внешними пределами максвелловское распределение ионов по скоростям не нарушается. Отметим, что принятая в расчетах величина $\alpha = S_U/S_{эфф} = 30$ является верхней оценкой; линейный размер области III вряд ли превышает $d_{эфф}$ более чем в 5 раз. Если форму эквипотенциали или границы плазмы считать сферой, то $\alpha \approx 25$. Таким образом, химическое равновесие не нарушается по указанным причинам.

Другая причина, которая может препятствовать достижению равновесия в полости с ЭО — низкая ионная проводимость полимолекулярного адсорбционного слоя образца (NaF и CsI в нашем случае), поверхность которого эмитирует заряженные частицы. В работе [10] убедительно показано, что этот фактор не оказывает заметного влияния.

Обращает на себя внимание, что вытягивание ионов оказывает сильное влияние на отношения давлений $P(M)/P(X)$ и $P(M^+)/P(X^-)$ только тогда, когда сами эти отношения либо очень велики, либо очень малы. Это имеет место при слишком низких или слишком высоких давлениях электронов. Например, для NaF при 1000 К и $P(e^-) = 10^{-28}$ атм. давление Na^+ выше, чем F^- на 13 порядков (см. табл. 3). При этом нарушается нейтральность пара, хотя радиус r_D мал по сравнению с размером полости, что должно было ее обеспечивать. При “высоком” $P(e^-) = 10^{-14}$ атм. картина прямо противоположная. Зато для промежуточного значения

$P(e^-) = 10^{-20}$ атм. указанные выше отношения близки к единице, и нейтральность соблюдается, несмотря на большой дебаевский радиус (66 см). Неудивительно поэтому, что расчет всех давлений сразу (в том числе электронов), предполагающий наложение условия нейтральности, дает тот же самый результат (см. табл. 5). Получается, что это требование соблюдается автоматически, и конгруэнтная сублимация NaF имеет место не только в обычном смысле, но и означает практически одинаковую интенсивность эмиссии ионов разного знака. Аналогичное поведение наблюдается и в случае CsI (см. табл. 4, 6).

Другой важный результат состоит в том, что согласно табл. 5, 6 для всех случаев РВ оказывается одинаковой с точностью до 0.01 эВ при различных температурах и давлениях $P(e^-)$, отличающихся на три порядка. Строго говоря, РВ любого эмиттера зависит от температуры и обычно ее аппроксимируют линейной зависимостью $\varphi(T) = \varphi(0) + aT$. По данным [24] средний температурный коэффициент различных эмиттеров лежит в пределах $a = \pm(10^{-3} - 10^{-6})$ эВ $\times$ К $^{-1}$. Для NaF и CsI коэффициент a , разумеется, не известен, но при $\Delta T = 100 - 200$ К эффект мог бы быть замечен. Покажем, однако, что его отсутствие является следствием связи (2) между давлением электронов, температурой и РВ. Перепишем (2) в виде

$$\Phi(\varphi; T, P_e) = \varphi - k_B T \left(\ln C + \frac{5}{2} \ln T - \ln P_e \right) = 0. \quad (12)$$

Выражение Φ можно рассматривать как функцию трех аргументов, один из которых (φ) сам является функцией остальных двух. Вычислим так называемую полную частную производную $D\Phi/DT$ по температуре:

$$\begin{aligned} \frac{D\Phi}{DT} &= \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \Phi}{\partial T} = \\ &= \frac{\partial \varphi}{\partial T} - k_B \left(\ln C + \frac{5}{2} \ln T - \ln P_e + \frac{5}{2} \right). \end{aligned}$$

Но второй член в (12) есть производная $\partial \varphi / \partial T$, так что $D\Phi/DT = 0$. Несмотря на это, можно утверждать, что вычисленная РВ, если и отличается от истинного значения, то не сильно.

Проблема измерения РВ электрона эффузионным методом состоит в возможном искажении этой величины по сравнению со значением, получаемом путем измерения тока эмиссии в условиях вакуума по методике Ричардсона–Дэшмана. Для этого имеются две фундаментальные причины: 1) Наличие плотности заряда вблизи внутренней поверхности ЭЯ (если $r_D \ll L$), что приводит к появлению дополнительного энергетического барьера, не

имеющего отношения к свойствам ДЭС вещества как такового; 2) Адсорбция продуктов диссоциации молекул (M , X , M^+ , X^-), меняющая структуру ДЭС за счет отличия $P(M)/P(X)$ и $P(M^+)/P(X^-)$ от единицы в объеме газовой фазы. Если в первом случае можно оценить возникающий потенциал, то во втором такая возможность не просматривается. Влияние обоих факторов будет минимальным, если измерения проводятся в нейтральном паре, что, очевидно, не может быть гарантировано во всех опытах. Рассмотрим с этой точки зрения результаты вычислений, сделанных в настоящей работе.

Из табл. 3 видно, что неравенство $r_D \ll 10$ мм хорошо соблюдается в диапазоне $P(e^-) = 10^{-22} - 10^{-18}$ атм. В остальных случаях $r_D \gg 10$ мм, и давления ионов разных знаков различаются на много порядков, то есть отсутствует нейтральность пара. При низком давлении электронов (10^{-28} атм.) общее давление ионов определяется катионами Na^+ , а при высоком (10^{-14} атм.) — анионами F^- . Весьма значительно, хотя и в меньшей степени, различаются давления Na и F. В промежуточном случае (10^{-20} атм) давления Na^+ и F^- близки, хотя r_D (66 см) сильно превышает размер полости. Очевидно, именно давление электронов, близкое данному, нивелирует дисбаланс между энергией ионизации $IE(Na)$ (5.14 эВ) и сродством к электрону атома $EA(F)$ (3.45 эВ). Соответственно, близкими оказываются давления продуктов гомолитической диссоциации NaF по реакции {2}. Поскольку избыточный заряд в объеме полости практически отсутствует, можно надеяться, что полученная РВ (4.23 эВ) близка к величине, определяемой внутренними свойствами соли. Более точное давление электронов 1.01×10^{-20} атм (табл. 5), полученное принудительным наложением условия (8), совпадает с приведенным выше, так что избыточный заряд отсутствует несмотря на большой радиус Дебая. Неудивительно поэтому, что указанное выше значение $\varphi(NaF)$ совпадает с полусуммой $[IE(Na) + EA(F)]/2 = (5.14 + 3.45)/2 = 4.23$ эВ — факт, отмеченный в [13], хотя там почему-то приведено значение 4.27 эВ.

Таким образом, в случае NaF (табл. 5) давления заряженных составляющих оказываются столь низкими, что r_D превышает размер ЭЯ на 2–4 порядка. Замечательно, что нейтральность пара при определенном P_e имеет место без требования (8). Это дает основания надеяться, что достаточно точные измерения парциальных давлений эффузионным методом привели бы к величине φ образца, определяемой самим кристаллом.

Похожая картина получается для CsI, но при более низкой температуре 800 К (см. табл. 6). При 1000 К и даже 900 К рассмотрение не имеет смысла, так как упругость пара данного вещества выходит за пределы применимости эффузионного метода.

Таблица 8. Рассчитанные парциальные давления (атм) составляющих насыщенного пара некоторых галогенидов щелочных металлов по литературным данным

MX	T, K	$P(M) = P(X)$	$P(M^+)$	$P(e^-)$	$\phi_0, ^\circ\text{ЭВ}$	Литература
NaF	1100	3.5×10^{-12}	1.1×10^{-16}	1.2×10^{-18}	4.27	[13]
CsI	800	4.4×10^{-12}	6.8×10^{-15}	3.0×10^{-21}	3.48	[13]

* $\phi_0 = [IE(M) + EA(X)]/2$ – полусумма энергии (IE) ионизации и сродства к электрону (EA)

Так, $P(\text{CsI}, 900 \text{ K}) = 1.76 \times 10^{-4}$ атм. Отличие от NaF состоит в том, что даже при самой низкой из взятых температур (800 K) $r_D \sim 10$ мм, т.е. реализуется промежуточный случай и наложение условия (8) не вполне правомерно.

Ясно, что в таких простых случаях, как бинарные соединения MX, для нахождения РВ никаких особенных масс-спектрометрических измерений делать не надо, так как фактическая нейтральность пара приведет к значению $\phi = [IE(M) + EA(X)]/2$. Однако при более богатом ионном и молекулярном составе пара на достоверные результаты можно рассчитывать лишь тогда, когда опыт позволяет убедиться в той степени нейтральности газовой фазы, которая обеспечивает отсутствие некомпенсированного заряда вблизи поверхности образца.

Что касается фактора адсорбции, то оценка искажений РВ за счет него не поддается количественному анализу. Полученные в настоящей работе парциальные давления это лишь теоретический расчет, по которому можно определить тенденцию возможных изменений ϕ . Так, из табл. 5, 6 следует, что вытягивание ионов в условиях, близких к нейтральности пара, и $\phi = \text{const}$, слабо влияет на давления. Но даже весьма незначительное нарушение нейтральности может привести к изменению эффективной РВ. В [7] отмечается, что вытягивание отрицательных ионов способствует увеличению давлений ионов указанного знака, а не уменьшению, как показывает расчет равновесия. Это означает (в нашем примере), что в реальности поверхность откликается на избыток М и M^+ понижением РВ. Вытягивание положительных ионов дает обратный эффект. В ВТМС возможны только последовательные измерения ионных токов разноименных зарядов, поэтому результаты будут относиться к поверхностям с разной структурой ДЭС. В [8] проведен разбор влияния давления щелочного металла на давления ионов на примере системы NaF–AlF₃ с помощью модельных представлений. Рассматривая ионный кристалл как полупроводник с широкой запрещенной зоной, слабо допированный Na, и применяя закон Генри, автор установил, что давление ионов AlF₄–не зависит от давления Na. Роль щелочного металла сводится только к понижению РВ поверхности изучаемой солевой системы. Тем самым он подтвердил, что получить

значение ϕ для чистого кристалла в данном случае невозможно.

Для пушей наглядности возможностей эффузионного метода стоит рассмотреть некоторые другие результаты, имеющиеся в литературе. В работах [12, 13] использован любопытный способ расчета парциального давления электронов и других заряженных составляющих в насыщенном паре вольфрама и некоторых галогенидов щелочных металлов, основанный на принципе экстремума общего давления при конгруэнтной сублимации. Результаты для этого второго случая представлены в табл. 8. В первом случае металл рассматривается как бинарная система $W^+ - e^-$, в которой имеется “соединение” W с узкой областью гомогенности. Парциальные давления P_i определяются из уравнений, получающихся приравниванием к нулю производной $\partial P / \partial P_i$ от полного давления P по P_i .

Хорошо известно, что указанный принцип применим к любым двухфазным системам с любым числом компонентов. Он утверждает равенство составов сосуществующих фаз при экстремуме температуры или давления. В случае вольфрама, обозначая мольную долю электронов в металле через x , а в паре – через y , должно быть $x = y$. Предложенный в [12, 13] метод представляется эквивалентным использованию обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса, которое не требует громоздких выкладок и, главное, дополнительных предположений для получения численных результатов. В самом деле, запишем для данного случая это уравнение в переменных газовой фазы [25], положив в нем $T = \text{const}$ (m указывает на молярные значения объема и энергии Гиббса):

$$\left[V_m^{(cr)} - V_m^{(g)} - (x - y) \frac{\partial V_m^{(g)}}{\partial y} \right] dP = (x - y) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial y^2} \right)^{(g)} dy. \quad (13)$$

Учитывая, что $P_e = yP$, $V_m^{(g)} = RT/P$, $G_m^{(g)} = (1 - y)\mu^{(g)}(W^+) + y\mu^{(g)}(e^-)$, можно переписать (13) в виде

$$\frac{\partial P}{\partial P_e} = \frac{RT(x - P_e / P)}{(1 - P_e / P)[P_e V_m^{(cr)} - RTx]}. \quad (14)$$

Таблица 9. Термодинамические данные реакций в газовой фазе вольфрама

Реакция	$\Delta_r\Phi^\circ$, Дж $\times$ моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$	$\lg K$	K
{5}W(cr) = W(g)	145.42	−14.606	2.48×10^{-15}
{6}W(g) = W $^+$ (g) + e $^-$ (g)	41.47	−17.944	1.14×10^{-18}
{7}W $^-$ (g) = W(g) + e $^-$ (g)	38.13	−0.062	0.866

Таблица 10. Парциальные давления (атм) в паре вольфрама при 2000 К

$P(W)$	$P(W^+)$	$P(W^-)$	$P(e^-)$	ϕ , эВ	r_D , мм	Лит.
Случай 1: $P(W^+) = P(e^-)$						
2.47×10^{-15}	5.31×10^{-17}	1.52×10^{-31}	5.31×10^{-17}	7.29	156	[12]
2.5×10^{-15}	6.8×10^{-17}	1.1×10^{-27}	6.8×10^{-17}	8.6	320*	
Случай 2: $P(W^+) = P(W^-)$						
2.47×10^{-15}	2.84×10^{-24}	2.84×10^{-24}	9.92×10^{-10}	4.40	0.05	[12]
	2.8×10^{-22}	2.8×10^{-22}	1.7×10^{-11}	4.40		
Случай 3: $P(W^+) = P(W^-) + P(e^-)$						
2.47×10^{-15}	5.31×10^{-17}	1.52×10^{-31}	5.31×10^{-17}	7.29	156	

* Рассчитано неверно, без учета давлений всех заряженных составляющих.

Производная (14) равна нулю, когда $x = P_e/P$, но это и означает, что составы газовой и твердой фаз совпадают, поскольку конгруэнтная сублимация вольфрама по утверждению авторов [12] предполагает равенство $x(W^+, \text{сг.}) = x(e^-, \text{сг.})$. Тогда без всяких дополнительных предположений парциальные давления заряженных составляющих можно вычислить таким же простым способом, как это сделано в настоящей работе для солей МХ, записав соответствующие равновесия и решив простейшую систему уравнений:

{5} $W(\text{cr}) = W(\text{g}), P(W) = K_5 = 2.477\times 10^{-15},$ (15)

{6} $W(\text{g}) = W^+(\text{g}) + e^-(\text{g}),$
 $P(W^+)P(e^-)/P(W) = K_6 = 2.477\times 10^{-15},$ (16)

{7} $W^-(\text{g}) = W(\text{g}) + e^-(\text{g}),$
 $P(W)P(e^-)/P(W^-) = K_7 = 0.8624,$ (17)

$P(W^+) = P(e^-).$ (18)

Константы равновесия реакций {5} и {6} рассчитаны нами по данным [18] для $T = 2000$ К по формуле

$$\ln K = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H^\circ_0}{T} + \Delta_r \Phi^\circ_T \right),$$

где Φ° – приведенный термодинамический потенциал.

В систему включена реакция {7}, так как в [12] учтено присутствие в паре аниона W^- . Данные о термодинамических функциях $W^-(\text{g})$ в [18] отсутствуют. При практически одинаковых массах W и W^- отличие $\Phi^\circ(W^-, \text{г})$ от $\Phi^\circ(W, \text{г})$ сводится к учету статистических весов основного состояния (6S_0 и 5D_0 , соответственно). Эта поправка равна $R\ln(6/5)$. Сродство к электрону $EA(W) = 0.816$ эВ = 78.73 кДж моль $^{-1}$ взято из [26] как наиболее надежное. Собранные таким образом данные для реакций {5}–{7} приведены в табл. 9.

Решая систему (15)–(18), находим $P(W^+) = P(e^-) = 5.31\times 10^{-17}$ атм., $P(W^-) = 1.52\times 10^{-31}$ атм. (см. табл. 10, случай 1) В этой же таблице представлены результаты расчетов при других предположениях (случаи 2 и 3), заменяющих собой условие (18). Близкие значения давлений получены в [12], но в приближении $K_5/K_7 \ll 1$, которое понадобилось авторам после применения уравнения $\partial P/\partial P_e = 0$. Давлению электронов отвечает $P(W) = 7.3$ эВ (в работе [12] почему-то 8.6 эВ), а общее давление заряженных частиц дает $r_D = 320$ мм. В любом случае ϕ резко отличается от значения 4.55 эВ, рекомендованного во многих справочных изданиях, и полученного измерениями тока эмиссии, то есть методом Ричардсона–Дэшмана. Объяснение авторов [12] следующее: “рассчитанная

величина относится к области, отстоящей от поверхности металла на расстояние, превышающее r_D ". Иначе говоря, к области пространства, где должна соблюдаться электронейтральность, а в значение ϕ автоматически включена потенциальная энергия, связанная с преодолением разности потенциалов, создаваемой областью с отличной от нуля общей плотностью заряда. Утверждение совершенно верное, хотя в наш расчет условие электронейтральности не закладывалось, а ее фактическое наличие связано с ничтожным давлением $P(W^-)$. Но r_D на полтора порядка превышает размер ЭЯ, значит, измерения парциальных давлений эффузионным методом привели бы к совершенно неверному результату для РВ. Стоит заметить, что плотность заряда в ЭЯ пренебрежимо мала, а значительная разность потенциалов возникает за счет гигантской протяженности "приповерхностного" слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерения РВ электрона эффузионным методом могут быть достоверными только тогда, когда эксперимент позволяет убедиться в электронейтральности газовой фазы. Это условие необходимое, но не достаточное, так как извлечение ионов разного знака электрическим полем может значительно влиять на РВ в противоположных направлениях. Но даже в самых благоприятных случаях полученные данные вряд ли заслуживают внесения в реестр справочных данных, поскольку не являются свойствами соединений как таковых.

Работа выполнена при поддержке проекта "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение (№ 121031300039-1). Автор выражает благодарность к.х.н. М. И. Никитину за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981.
2. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.
4. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
5. Владимиров В.В. Физическая электроника. Часть 1. Термоэлектронная эмиссия. М.: Физматлит, 2005.
6. Dushman S. // Phys. Rev. 1923. V. 21. № 6. P. 623.
7. Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V. 38. № 1. P. 49.
8. Никитин М.И. // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 2. С. 247.
9. Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф. и др. // Журн.физ.химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 313.
10. Никитин М.И., Збежнева С.Г. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 2. С. 229.
11. Никитин М.И., Збежнева С.Г. // Там же. 2014. Т. 52. № 4. С. 556.
12. Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Осина Е.Л. и др. // Там же. 2018. Т. 56. № 4. С. 1.
13. Осина Е.Л., Никитин М.И., Скокан Е.В. и др. // Там же. 2023. Т. 61. № 1. С. 30.
14. Зарубский А. А, Чернова А.П. Структура и электронные свойства твердых тел. СПб., 2007.
15. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969.
16. Бутман М.Ф. Масс-спектрометрическое исследование ионной компоненты в парах гидроксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ. 1985.
17. Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11. № 1. С. 59.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
19. Sidorov L.N., Sorokin I.D., Nikitin M.I. et al. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V. 39. № 1. P. 311.
20. Sidorov L.N., Zhuravleva I.D., Sorokin I.D. // Mass Spectrom. Rev. 1986. V. 5. No 1. P. 73.
21. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1978.
22. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972.
23. Poole K.M. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. No 9. P. 1176.
24. Kawano H., Page F.M. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 50. P. 1.
25. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989.
26. Смирнов Б.М. Физика атома и иона. М.: Энергоатомиздат, 1986.
27. Арцимович Л.А., Лукьянов С.Ю. Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях. М.: Наука, 1972.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Y_2O_3 С УГЛЕРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. Ю. И. Фоломейкин^a, В. Л. Столярова^{b, c, *}, С. И. Лопатин^{b, c}

^aГосударственный научный центр, федеральное автономное учреждение

“Центральный институт авиационного моторостроения имени П. И. Баранова”, 111116, Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, Россия,

^cСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург Россия,

*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучено испарение Y_2O_3 в присутствии углерода. Впервые установлено, что в температурном интервале 1950–2200 К в паре над системой Y_2O_3 –С присутствуют YO и атомарный иттрий. Показано, что с увеличением температуры парциальное давление пара YO над системой Y_2O_3 –С уменьшается по сравнению с парциальным давлением пара YO над индивидуальным Y_2O_3 , что как следствие приводит к понижению активности оксида иттрия в рассматриваемой системе.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, испарение, система Y_2O_3 –С

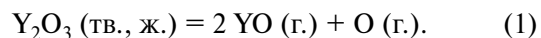
DOI: 10.31857/S0044453724090117, **EDN:** ONQRXE

Керамические изделия из индивидуальных высокоогнеупорных оксидов находят широкое применение в различных современных высокотемпературных технологических процессах и особенно при температурах более 2100 К в контакте с различными материалами в разнообразных газовых средах, например, с керамикой, огнеупорами, металлами, металлическими и оксидными расплавами.

Современная технология литья по выплавляемым моделям деталей специального назначения с направленной структурой, включая лопатки авиационных газотурбинных двигателей, предполагает использование электрических вакуумных печей с графитовыми нагревателями [1]. Применение композиционных сплавов нового поколения на основе тугоплавких металлов как альтернатива никелевым жаропрочным сплавам связано с необходимостью проведения процесса направленной кристаллизации при температурах, превышающих 2000 К [2]. Однако в промышленных печах проведение направленной кристаллизации проводится, как правило, в восстановительной углеродсодержащей атмосфере, наличие которой может приводить к необратимым фазовым и структурным изменениям литейной керамической формы, нарушая технологические характеристики процесса. В настоящее время оксид алюминия широко применяется в качестве основного компонента керамических

форм при направленной кристаллизации никелевых жаропрочных сплавов. В результате изучения испарения Al_2O_3 в присутствии углерода при высоких температурах показано, что восстановление оксида алюминия инициируется при температуре выше 1800 К, и происходит как при непосредственном контакте Al_2O_3 с углеродом, так и с участием компонентов газовой фазы [3–9]. Следует отметить, что литье композиционных сплавов на основе тугоплавких металлов требует применения более термически устойчивых керамических материалов по сравнению с Al_2O_3 . Как показано ранее [10, 11], в этом случае альтернативой керамике из оксида алюминия могут являться керамические формы, изготовленные из Y_2O_3 . Однако информация о высокотемпературном поведении оксида иттрия в восстановительных условиях весьма ограничена [9, 12].

Рассмотрим имеющиеся данные об испарении оксида иттрия, которое к настоящему времени изучалось неоднократно [13–22]. Установлено, что оксид иттрия Y_2O_3 при высоких температурах переходит в пар согласно уравнению:



В таблице 1 обобщены данные, имеющиеся в литературе [13–19], о парциальных давлениях YO

Таблица 1. Коэффициенты A и B в уравнении температурной зависимости парциального давления пара (Па) YO над Y_2O_3 , $\lg p(YO) = -A/T + B$ и величина парциального давления YO над Y_2O_3 при температуре 2200 К согласно [13–15, 17–19] и данным, полученным в настоящей работе

T, K	Материал эффузионной камеры	A	B	$p(YO),$ (2200 K)	Литература
2492–2697	W	31295±2032	12.0±0.8	6.0×10^{-3}	[13]
2509–2720	W	32376±1412	12.2±0.5	3.0×10^{-3}	[14]
2220–2650	W	34570±160	13.1±0.1	2.4×10^{-3}	[15]
2691–2940	W	34676±1295	12.3±0.5	3.4×10^{-4}	[17]
2300–2550	-	34467	13.1	2.7×10^{-3}	[18]
2257–2703	W	35387±388	13.5±0.2	2.6×10^{-3}	[19]
1946–2175	Mo	43724±1388	17.2±0.7	2.2×10^{-3}	Настоящее исследование

над Y_2O_3 согласно уравнению (1) до температуры 2940 К.

Необходимо подчеркнуть, что в паре над Y_2O_3 помимо монооксида иттрия был идентифицирован также атомарный иттрий, причем соотношение парциальных давлений $p(YO)$: $p(Y) = 60$ при температуре 2500 К, как показано в работе [20]. При исследовании испарения смеси $Y_2O_3 + Y$ из вольфрамовых камер [12] в интервале температур 1833–2100 К были найдены следующие зависимости парциальных давлений (Па) YO и атомарного иттрия от температуры:

$$\lg p(YO) = -(26460)/T + 11.28, \quad (2)$$

$$\lg p(Y) = -(17650)/T + 9.09. \quad (3)$$

Следует подчеркнуть, что соотношение парциальных давлений $p(YO)$: $p(Y)$ при температуре 1833 К равно 411, а при температуре 2100 К уменьшается до величины 101, что, по-видимому, связано с избирательным испарением металлического иттрия из смеси.

Значений парциальных давлений молекулярных форм пара в системе Y_2O_3-C при высоких температурах в литературе не найдено.

Таким образом, целью настоящего исследования является изучение процессов испарения Y_2O_3 при высоких температурах в присутствии углерода для выявления процессов, протекающих в системе Y_2O_3-C , а также оценки температуры, при которой возможна надежная эксплуатация керамических форм из оксида иттрия в восстановительных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для изучения

процессов испарения и термодинамических свойств труднолетучих веществ. Испарение образцов оксида иттрия и оксида иттрия с углеродом выполнено из сдвоенной однотемпературной молибденовой камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале температур 1500–2600 К. Для определения природы ионов масс-спектрах пара над исследуемыми образцами измерялись энергии появления ионов в масс-спектрах пара методом исчезновения ионного тока. В качестве стандарта для определения энергий появления исследуемых ионов было выбрано золото с известной энергией ионизации, равной 9.2 эВ [23].

Испарение образцов проводили следующим образом. В одну из ячеек сдвоенной эффузионной камеры загружалась смесь оксида иттрия с активированным углем марки БАУ-А ГОСТ 6217–74, в другую, сравнительную, индивидуальный оксид иттрия марки “о.с.ч.” с содержанием Y_2O_3 не менее 99.9995 мас. %. Образец, содержащий Y_2O_3 и С, был приготовлен перетиранием в агатовой ступке смеси указанных компонентов, взятых в соотношении 1:1. Парциальные давления молекулярных форм пара над Y_2O_3 и смесью Y_2O_3-C были определены методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве стандарта парциального давления пара [24] согласно уравнению:

$$p_1 = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1}, \quad (4)$$

где I_i – суммарная величина ионного тока, возникающего при ионизации молекулярной формы пара i , T_i – температура (К), σ_i – сечение ионизации молекулярной формы пара i , γ_i – коэффициент конверсии вторичного электронного множителя, равный квадратному корню из молекулярной массы соответствующей молекулярной формы пара i , p_i – парциальное давление молекулярной формы

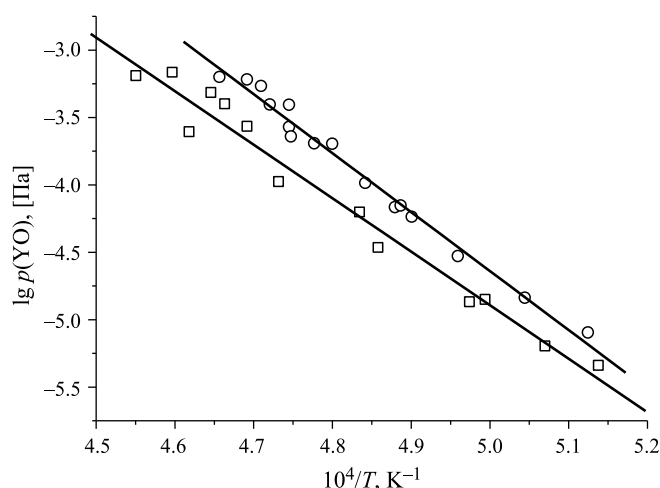


Рис. 1. Зависимости логарифма парциального давления YO от величины обратной температуры в паре над образцами системы Y_2O_3-C (1) и индивидуального Y_2O_3 (2), определенные в настоящей работе.

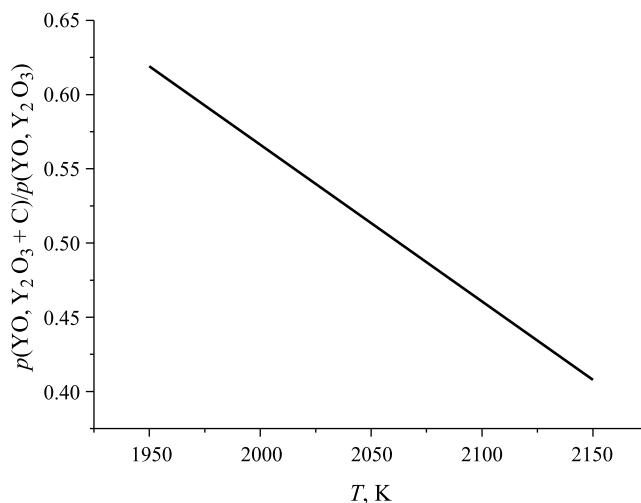


Рис. 2. Зависимость отношения парциальных давлений YO в паре над образцами системы Y_2O_3-C и индивидуальным оксидом иттрия от температуры, полученная в настоящей работе.

пара i ; индексы “1” и “2” относятся к образцу и стандарту соответственно.

Аппаратура предварительно калибровалась по давлению пара CaF_2 , принятого согласно рекомендациям [25]. Более подробно использованная аппаратура и методика идентификации состава газовой фазы и определения парциальных давлений молекулярных форм пара опубликована и рассмотрена неоднократно ранее, в частности, в работах [26–28].

В масс-спектрах пара над образцами индивидуального Y_2O_3 и системы Y_2O_3-C , начиная с температуры 1950 К были идентифицированы ионы Y^+ и YO^+ , соотношения интенсивностей которых в обоих случаях не превышало величину, равную 0.01–0.02. Для определения молекулярных предшественников ионов Y^+ и YO^+ были измерены энергии появления указанных ионов в масс-спектрах пара над индивидуальным Y_2O_3 и системой Y_2O_3-C методом исчезающего ионного тока. Найденные величины были равны 11.5 эВ и 6.0 эВ соответственно. Показано, что определенная энергия появления иона YO^+ в масс-спектрах исследуемого пара в пределах погрешности измерений совпадала с энергией ионизации газообразной молекулы YO, а энергия появления иона Y^+ была значительно выше энергии ионизации атомарного иттрия [29].

Таким образом, из анализа масс-спектров пара над образцами индивидуального оксида иттрия и системы Y_2O_3-C , зависимостей интенсивностей ионных токов Y^+ и YO^+ от температуры, а также величин энергий появления ионов Y^+ и YO^+ можно заключить, что в паре над образцами индивидуального оксида иттрия и системы Y_2O_3-C присутствуют

YO и атомарный кислород. Однако величины ионного тока O^+ в данной работе не измерялись, принимая во внимание значительный фон остаточных газов в вакуумной части масс-спектрометра.

Измерение зависимостей интенсивностей ионных токов YO^+ в масс-спектрах пара над образцами индивидуального Y_2O_3 и системы Y_2O_3-C , а также определение парциальных давлений YO над указанными образцами методом сравнения ионных токов позволили получить в температурном интервале 1946–2175 К зависимости парциального давления монооксида иттрия над Y_2O_3 и образцом системы Y_2O_3-C от температуры, рис. 1:

$$Y_2O_3 : \lg p, (\text{Па}) = -\frac{43724 \pm 1388}{T} + (17.22 \pm 0.67), \quad (5)$$

$$Y_2O_3 - C : \lg p(\text{Па}) = -\frac{39738 \pm 1256}{T} + (14.97 \pm 0.96). \quad (6)$$

На рис. 2. приведена зависимость отношения парциальных давлений YO в паре над образцами системы Y_2O_3-C и индивидуальным оксидом иттрия от температуры, полученная в настоящей работе. Необходимо отметить, что при повышении температуры величина указанного выше соотношения парциальных давлений пара YO понижается.

По-видимому, понижение парциального давления пара YO над образцом системы Y_2O_3-C по сравнению с индивидуальным оксидом иттрия связано с образованием термически прочных соединений при повышении температуры в конденсированной фазе, например карбидов или оксикарбидов

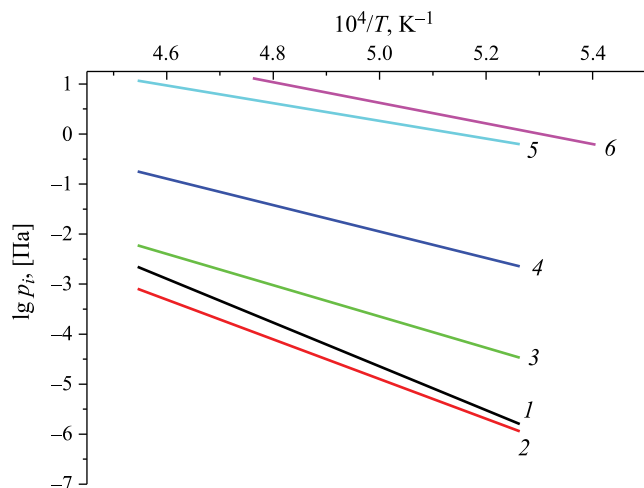


Рис. 3. Зависимости парциальных давлений пара YO от температуры над образцами системы Y_2O_3-C (1) и индивидуальным Y_2O_3 (2), полученные в настоящей работе, а также приведенные в литературе для следующих молекулярных форм пара: (3) – YO над Y_2O_3 [13], (4) и (5) – YO и Y над образцом системы Y_2O_3-Y [12], Y над металлическим иттрием [25].

иттрия. Однако в этой связи целесообразно отметить, что при температуре 2150 К в масс-спектре пара над системой Y_2O_3-C не были идентифицированы ионы YC^+ и YC_2^+ , характерные для испарения карбида иттрия [30]. Отсутствие указанных ионов в масс-спектре пара над системой Y_2O_3-C , возможно, было связано с незначительной величиной парциального давления пара YC_2 за пределами чувствительности масс-спектрометра.

На рис. 3 полученные в настоящей работе данные сопоставлены с результатами определения температурных зависимостей парциальных давлений пара YO над индивидуальным Y_2O_3 и системой Y_2O_3-Y , а также атомарного иттрия в паре над образцами металлического иттрия и системы Y_2O_3-Y , опубликованными в работах [12–19].

Как следует из сопоставления результатов, приведенных в таблице 1 и на рис. 1, полученные в настоящей работе парциальные давления пара YO над индивидуальным оксидом иттрия, и определенные в работах [13–19], близки по значениям.

Необходимо отметить, что взаимодействие металлического иттрия с Y_2O_3 [12] приводит к увеличению парциального давления пара YO как следствие частичного восстановления оксида иттрия и понижению парциального давления атомарного иттрия по сравнению с давлением пара Y над металлическим иттрием.

В температурном интервале 1946–2175 К для образца системы Y_2O_3-C , содержащего 50 мол. % C, определена величина активности Y_2O_3 (a_i) из соотношения:

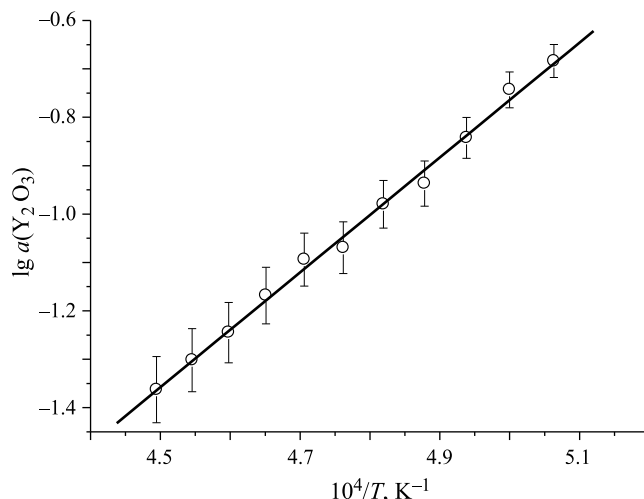


Рис. 4. Зависимость логарифма активности Y_2O_3 от обратной температуры для образца системы Y_2O_3-C , содержащего 50 мол. % C, в температурном интервале 1946–2175 К, полученная в настоящей работе.

$$a(Y_2O_3) = \frac{p(Y_2O_3)}{p_0(Y_2O_3)} = \frac{p^2(YO)p(O)}{p_0^2(YO)p_0(O)}, \quad (7)$$

где значения p_i и p_0 относятся соответственно к парциальным давлениям молекулярных форм пара над исследуемой системой Y_2O_3-C и индивидуальным оксидом иттрия.

Полученная зависимость активности Y_2O_3 от температуры для образца системы Y_2O_3-C , содержащего 50 мол. % C, в температурном интервале 1946–2175 К свидетельствует о понижении активности Y_2O_3 при повышении температуры согласно найденному уравнению, рис. 4:

$$\lg a(Y_2O_3) = -\frac{11054 \pm 496}{T} + (6.32 \pm 0.24). \quad (8)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые полученные в настоящей работе данные о термодинамическом описании системы Y_2O_3-C в температурном интервале 1950–2200 К являются уникальной термодинамической информацией, отражающей одно из самых перспективных направлений современной высокотемпературной химии, связанного с изучением процессов, протекающих при взаимодействии оксидных и карбидных систем, а также материалов на их основе. В настоящее время число экспериментальных исследований в этом направлении весьма ограничено, несмотря на их актуальность для

решения широкого спектра технологических задач и проведения моделирования фазовых равновесий с привлечением современных баз термодинамических данных на основе подхода CALPHAD.

Наиболее яркой иллюстрацией значения исследований, выполненных в данном направлении, могут служить результаты работы [31], в которой были впервые проведено высокотемпературное экспериментальное изучение процессов взаимодействия химически прототипных металлической и оксидной составляющих расплава кориума реакторов ВВЭР с карбидной керамикой Zr_2AlC , а также с композиционной керамикой на основе диоксида циркония и Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_2SiC , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC . Была впервые установлена высокая химическая устойчивость до температуры 2773 К как карбидного, так и композиционного материала, содержащего Zr_2AlC . По итогам этой работы [31] материалы на основе системы ZrO_2 – Zr_2AlC были впервые рекомендованы для дальнейшего изучения в качестве покрытий и самостоятельных элементов активной зоны, как имеющие исключительную устойчивость в расплаве активной зоны ядерных реакторов.

Одной из первых работ, выполненных при изучении высокотемпературного взаимодействия оксидных и карбидных систем с участием газовой фазы, является исследование Шатильона с сотрудниками [9] при рассмотрении систем SiC – Al_2O_3 и SiC – Al_2O_3 – Y_2O_3 . Следует отметить, что результаты настоящего исследования качественно отличаются от данных, приведенных авторами [9] при сопоставлении парциального давления YO над индивидуальным Y_2O_3 и образцом системы SiC – Y_2O_3 . К сожалению, в работе [9] зависимости парциального давления YO от температуры над изученными системами приведены только в графической форме, что затрудняет интерпретацию полученных данных. Обсуждая итоги настоящего исследования необходимо подчеркнуть, что оксид иттрия в системе SiC – Y_2O_3 может восстанавливаться не только углеродом, но и кремнием, повышая парциальное давление YO по сравнению с давлением монооксида иттрия над индивидуальным Y_2O_3 . Неоднократно показано, что в присутствии восстановителей, и углерода, в частности, термическая устойчивость ряда оксидов уменьшается. Об этом свидетельствуют, например, результаты определения парциальных давлений пара SiO над SiO_2 [32–35], а также Al и Al_2O над Al_2O_3 [3–8], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и иллюстрирующие повышение парциальных давлений указанных молекулярных форм пара в присутствии углерода. Аналогичное повышение парциального давления пара YO наблюдалось при взаимодействии Y_2O_3 с металлическим иттрием [12]. При изучении высокотемпературного взаимодействия оксида алюминия с углеродом были

отмечены кинетические факторы, затрудняющие первоначальную стадию перехода в пар оксидов алюминия, углерода и атомарного алюминия [4, 5].

По-видимому, одна из причин отличия полученных нами данных в наблюдаемой тенденции изменения активности оксида иттрия с температурой в системе Y_2O_3 – C от результатов работы [9] может быть связана с различием состава конденсированной фазы, образующейся при взаимодействии оксида иттрия с углеродом по сравнению с системой SiC – Y_2O_3 . Следует отметить, что в настоящей работе из-за методических ограничений используемого подхода в рамках выполненного высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента не удавалось контролировать изменение состава конденсированной фазы при повышении температуры в процессе испарения системы Y_2O_3 – C . Однако было сделано допущение, что понижение парциального давления YO над образцом системы Y_2O_3 – C при повышении температуры является следствием образования карбидов иттрия и их сосуществованием с Y_2O_3 в конденсированной фазе. Корректность такого допущения можно проиллюстрировать на примере образования карбида урана, которое наблюдалось ранее при взаимодействии UO_2 с углеродом [36–38].

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые идентифицирован состав пара над системой Y_2O_3 – C , определены парциальные давления YO и активности Y_2O_3 в температурном интервале 1950–2200 К. Найденные значения термодинамических свойств системы Y_2O_3 – C при высоких температурах могут быть рекомендованы для включения в базы данных для расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем с использованием подхода CALPHAD.

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1023032900322-9-1.4.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dexin M.A.* // Front. Mech. Eng. 2018. V. 13. № 1. P. 3. doi: 10.1007/s11465-018-0475-0
2. *Li Z., Yuan S.-N., Jia L.-N., et al.* // Rare Metals. 2017. V. 36. № 6. P. 472. doi: 10.1007/s12598-015-0649-4
3. *Sitnikov P.A., Lopatin S.I., Ryabkov Y.I., Grass V.E.* // Rus. J. Gen. Chem. 2004. V. 74. № 7. P. 989. doi: 10.1023/B: RUGC.0000045852.62299.10
4. *Folomeikin Y.I., Demonis I.M., Kablov E.N., et al.* // Dokl. Chem. 2004. V. 399. № 4–6. P. 257. doi: 10.1007/s10631-005-0007-4
5. *Folomeikin Y.I., Demonis I.M., Kablov E.N., et al.* // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. № 2. P. 191. doi: 10.1134/S1087659606020118

6. Heyrman M., Chatillon C. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 7. P. E119.
doi: 10.1149/1.2432077
7. Heyrman M., Berthomé G., Pisch A., Chatillon C. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 10. P. J107.
doi: 0.1149/1.2229285
8. Heyrman M., Pisch A., Chatillon C. //Ibid. 2007. V. 154. 3. P. 40.
doi: 10.1149/1.2431319
9. Baud S., Thévenot F., Pisch A., Chatillon C. // J. Europ. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
doi: 10.1016/S0955-2219(02)00067-5
10. Ma L.M., Yuan S.N., Cui R.J., et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 30. № 1. P. 96.
doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.07.009
11. Wan B., Zhang H., Ran C., et al. // Ceram. Internat. 2018. V. 44. № 1. P. 32.
doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.163
12. Ackermann R.J., Rauch E.G. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 3. P. 331.
doi: 10.1016/S0021-9614(73)80021-7
13. Ames H.W., Walsh P.M., White D. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 8. P. 2707.
doi: 10.1021/j100867a049
14. Ackermann R.J., Rauch E.G., Thorn R.J. //J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 3. P. 883.
doi: 10.1063/1.1725221
15. Marushkin K.N., Alikhanyan A.S., Orlovskij V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 1990. V. 35. № 8. P. 2071.
16. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 153. № 3. P. 78.
doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.037
17. Kablov E.N., Folomeikin Y.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 463. № 1. P. 150.
doi: 10.1134/S0012501615070039
18. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2018. V. 32. № 9. P. 686. doi: 10.1002/rcm.8081
19. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 794. № 7. P. 606.
doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.208
20. White D., Walsh P.M., Ames H.W., Goldstein H.W. Thermodynamics of the Earth Oxides at Elevated Temperatures; Dissociation Energies of the Gaseous Monoxides. In: Thermodynamics of nuclear materials. Vienna, 1962. P. 417.
21. Trevisan G., Depaus R. // Z. Naturforsch. 1973. V. A. 28. № 1. P. 37.
22. Liu Ming B., Wahlberk P.G. // High Temp. Sci. 1974. V.6. № 6. P. 179.
23. Handbook on the Dissociation Energies of Chemical Bonds: Ionization Potentials and Electron Affinities, ed. V.N. Kondrat'ev, Moscow: Nauka, 1974.
24. Paule R.C., Mandel J. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371.
25. Gurvich L.V., Veitz I.V., Medvedev V.A., et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances, V.4 (2), Moscow: Nauka, 1982.
26. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems. Chichester: Wiley & Sons. 1994. 434 p.
27. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fedorova A.V., et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 693. P. 1028.
doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.211
28. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. № 1. P. 111.
doi: 10.1002/rcm.7764
29. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17 (Suppl. 1). P. 1.
30. De Maria G, Guido M., Malaspina L., Pesce B. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4449.
doi: 10.1063/1.1696715
31. Альяшев В.И., Столярова В.Л., Крушинов Е.В., и др. // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2023. № 1 (31). С. 60.
doi: 10.52069/2414-5726_2023_1_31_60
32. Honstein G., Chatillon C. //J. Alloys Compd. 2008. V. 452. № 1. P. 85.
doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.174
33. Honstein G., Chatillon C., Baillet F. // J. Europ. Ceram. Soc.2012. V. 32. № 5. P. 1117.
doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.032
34. Honstein G., Chatillon C., Baillet F. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 59. № 1. P. 144.
doi: 10.1016/j.jct.2012.10.001
35. Sokolov M.T., Lopatin S.I., Pechkovskii V.V., Shepeleva V.V. // Deposited in VINITI. 24.10.1989. № 6429-B89.
36. Gossé S., Guéneau C., Chatillon C., Chatain C. //J. Nucl. Mater. 2006. V. 352. № 1–3. P. 13.
doi: 10.1016/j.jnucmat.2006.02.079
37. Gossé S., Guéneau C., Alpettaz T., et al. //J. Engineer. Gas Turbines and Power. 2010. V. 132. № 1.P. N012903.
doi: 10.1115/HTR2008-58148
38. Gossé S., Guéneau C., Alpettaz T., et al. /Nucl. Engineer. Design. 2008. V. 238. № 11. P. 2866.
doi: 10.1016/j.nucengdes.2008.01.019

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 544.2

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА ДО ТЕМПЕРАТУРЫ 2200 К

© 2024 г. С. И. Лопатин^{а, *}, А. А. Селютин^б, В. Л. Столярова^{а, б}

^аИнститут химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые до температуры 2200 К идентифицирован состав газовой фазы и определены парциальные давления молекулярных форм пара при испарении гидроксиапатита. Испарение $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ проводилось из эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Установлено, что в интервале температур 1200–1300 К наблюдается дегидратация $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с образованием $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, который при дальнейшем повышении температуры до 1750–2200 К переходит в пар в виде PO , атомарного кальция и кислорода.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, испарение, гидроксиапатит

DOI: 10.31857/S0044453724090121, **EDN:** ONLIGL

В настоящее время композиционные биоматериалы на основе фосфатов кальция являются наиболее перспективными для имплантационной медицины благодаря неоспоримым преимуществам: биосовместимости, не отторжению организмом, биоактивности и успешной интегрируемости в живую костную ткань [1–7]. Именно поэтому разработка методов синтеза биоматериалов на основе фосфатов кальция является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Основным монофосфатом кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, известный в литературе под названием “гидроксиапатит”, является, как известно, преобладающей неорганической составляющей костной и зубной тканей живого организма.

Среди многообразия подходов для синтеза гидроксиапатита, которые находят применение в настоящее время, наиболее известным и детально проработанным методом его получения является осаждение из водных и неводных растворов [8].

Неводные среды при синтезе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ используются, как правило, с целью предотвращения возможного гидролиза целевого продукта и внедрения в него растворенного в воде углекислого газа в форме карбонат-ионов. Проведение осаждения из водных растворов для этих целей менее распространено. Для синтеза гидроксиапатита успешно применяется также и гидротермальный синтез.

Помимо растворных методов синтеза для получения гидроксиапатита применяются также

твердофазные подходы, проведение которых выполняется при высоких температурах, что может приводить к дегидратации $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с образованием фосфатов кальция.

Следует отметить, что керамика, полученная на основе гидроксиапатита, имеет низкие механические свойства [9, 10], значительно ограничивающие ее применение и позволяющие ее использование лишь в ненагруженных областях [11]. Однозначно установлено, например, что в результате отжига гидроксиапатита до температуры 1273 К наблюдается уплотнение материала, сопровождающееся повышением микротвердости керамики на его основе от 52 до 183 единиц HV [12]. При изучении морфологических изменений нанопорошков гидроксиапатита при термическом отжиге было показано [13], что кристаллическая структура нанопорошка гидроксиапатита сохраняется в интервале температур 773–1073 К, а увеличение времени отжига приводит к уменьшению дисперсности исследуемого порошка, сопровождающейся формированием кристаллографической огранки наночастиц. Детальное исследование влияния термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита позволило установить, что на зависимости прочности керамики от температуры обработки наблюдается максимум при температуре 973 К [10]. Появление этого максимума по мнению авторов работы [10] обусловлено

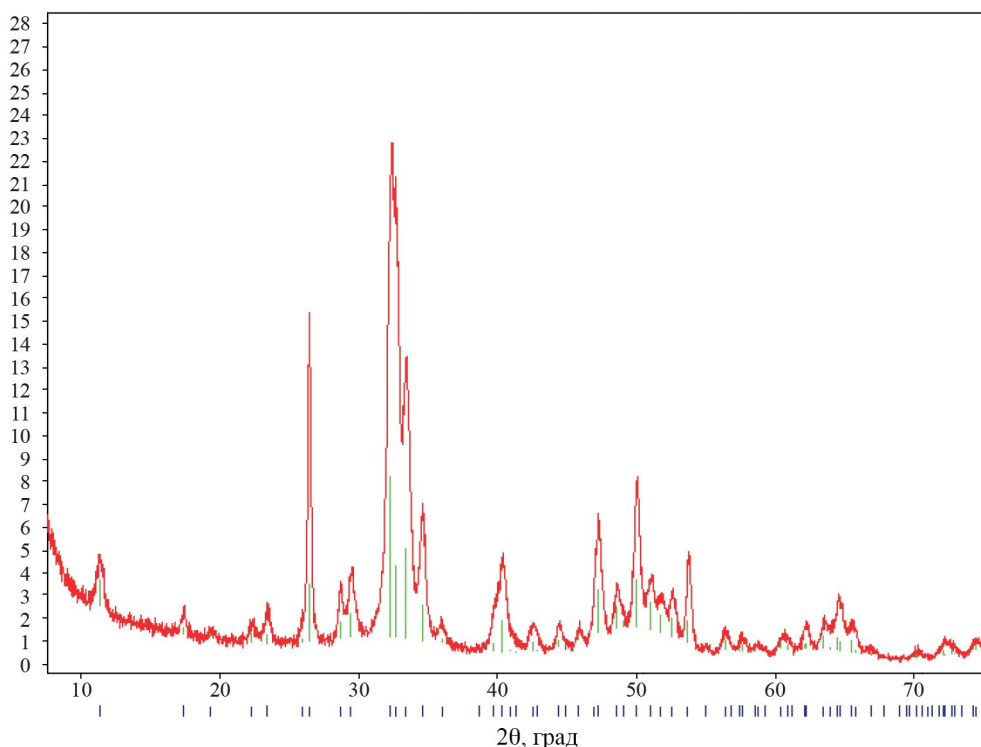


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

конкурирующим влиянием на прочность остаточной пористости и размера зерна.

Для повышения прочности гидроксиапатита в настоящее время проводят также его армирование дисперсными частицами неорганических соединений [14], что предъявляет дополнительные требования к пониманию физико-химических процессов, протекающих в гидроксиапатите при высоких температурах, включая испарение его компонентов.

В результате термического анализа гидроксиапатита, выполненного в работе [12], были подтверждены ранее полученные данные [15], свидетельствующие о том, что начиная с температуры 1073 К наблюдается частичное разложение образца с образованием β -трикальцийфосфата, а при температуре 1273 К протекает дальнейшее разложение с образованием α -трикальцийфосфата, которое завершается, согласно [15], при температуре 1393 К. Необходимо подчеркнуть, что указанные превращения наблюдались также в работе [12], и сопровождалась эндозффектами на кривой ДТА.

Принимая во внимание повышенный интерес к улучшению механических свойств гидроксиапатита с привлечением для этого процессов термобработки, протекающих при высоких температурах, в настоящей работе впервые поставлена задача высокотемпературного масс-спектрометрического исследования гидроксиапатита до температуры

2200 К, позволившая однозначно изучить изменение состава и парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом при повышении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемого гидроксиапатита выполнен методом соосаждения из водных растворов нитрата кальция и дигидрофосфата аммония. Исходные вещества были растворены в воде и при перемешивании с помощью магнитной мешалки, а при температуре раствора 323 К в раствор был добавлен по каплям концентрированный раствор аммиака. При этом наблюдалось формирование осадка на протяжении 2 ч. В течение этого времени поддерживалось постоянное значение pH, равное 10, при добавлении раствора аммиака. После прекращения изменения pH раствор выдерживался при интенсивном перемешивании при той же температуре еще два часа. После окончания синтеза осадок был отфильтрован и просушен сначала в токе воздуха, а затем в сушильном шкафу при температуре не выше 323 К.

Идентификация полученного образца гидроксиапатита была выполнена методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku "MiniFlex II" с CuK_α -излучением.

Таблица 1. Зависимость величин интенсивностей ионных токов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара и парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом от температуры и времени испарения

τ , мин	T , К	I_i^+ , отн. ед.		p_i , Па	
		PO^+	Ca^+	PO	Ca
0	1800	51	0.6	0.57	0.002
2	1820	84	0.6	0.95	0.002
5	1844	96	0.7	1.10	0.002
10	1838	99	0.6	1.13	0.002
15	1839	96	0.6	1.10	0.002
20	1839	96	0.6	1.10	0.002
30	1839	93	0.7	1.06	0.002
50	1832	69	0.6	0.78	0.002
60	1839	63	0.6	0.72	0.002
70	1841	60	0.6	0.68	0.002
75	1854	27	3.3	0.31	0.013
80	1850	42	2.4	0.48	0.010
90	1841	48	1.8	0.55	0.007
100	1838	42	2.1	0.48	0.008
110	1842	39	2	0.44	0.008
120	1850	30	3	0.34	0.012
122	1913	150	11	1.78	0.045
125	1922	110	14	1.31	0.058
130	1931	111	26	1.33	0.109
140	1933	111	45	1.33	0.189
150	1933	90	36	1.08	0.151
160	1953	108	39	1.31	0.160
170	1948	105	36	1.27	0.157
180	1953	105	36	1.27	0.153
185	2081	510	330	6.61	1.493
190	2071	102	111	1.31	0.500
200	2076	2.7	75	—	0.338
201	2198	—	840	—	4.014
205	2195	—	450	—	2.14
210	2190	—	480	—	2.28
220	2190	—	220	—	1.04
225	2190	—	140	—	0.66
230	2190	—	120	—	0.57
230	2356	—	400	—	2.04
240	2356	—	0	—	0

Обозначения: τ — время испарения, I_i^+ — величина интенсивности ионного тока, p_i — парциальное давление молекулярной формы пара.

Сравнение полученной дифрактограммы исследуемого образца с имеющимися данными для гидроксиапатита показало присутствие только рефлексов структуры гидроксиапатита (01-072-1243 ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB) и отсутствие рефлексов каких-либо других фаз. На рис. 1 приведена полученная дифрактограмма и проведенное отнесение рефлексов фазы гидроксиапатита обозначено штрих-диаграммой.

Процессы перехода в газовую фазу гидроксиапатита изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для изучения физико-химических процессов, протекающих при испарении труднолетучих веществ. Ионизация молекулярных форм пара производилась медленными электронами с энергией 30 эВ. Испарение образца проводилось из одиночной эффузионной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцом поводился электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Методика измерений подробно изложена в [16, 17].

В масс-спектре пара над гидроксиапатитом в температурном интервале 1200–1300 К наблюдался ион H_2O^+ , частично перекрывающийся за счет слонкой масс-спектрометра, отделяющей полезный сигнал от фонового.

Начиная с температуры 1750 К в масс-спектре пара над гидроксиапатитом был идентифицирован ион PO^+ с энергией появления, равной 9.1 эВ. При более высокой температуре, 1800 К, в масс-спектре пара над исследуемым образцом были также найдены ионы Ca^+ с энергией появления, равной 6.2 эВ. При изотермической выдержке изучаемого образца при температуре 1840 К интенсивность ионного тока PO^+ в масс-спектре пара над гидроксиапатитом постепенно снижалась, а величина ионного тока Ca^+ оставалась постоянной в пределах погрешности измерений. При ступенчатом повышении температуры до 1930, 2080 и 2200 К в масс-спектре пара над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ наблюдалось устойчивое уменьшение интенсивности ионного тока PO^+ и увеличение интенсивности ионного тока Ca^+ . В тех случаях, когда интенсивность ионного тока Ca^+ была достаточно высокой, в масс-спектре пара над исследуемым образцом наблюдался также ион CaO^+ , интенсивность которого не превышала 1% от величины интенсивности ионного тока Ca^+ . Полученные зависимости величин ионных токов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара над исходным образцом гидроксиапатита от температуры и времени испарения приведены в таблице 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ масс-спектров пара над гидроксиапатитом, а также измеренные энергии появления ионов

в масс-спектрах пара над исследуемым образцом свидетельствуют о том, что в температурном интервале 1750–2200 К в паре над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ присутствуют следующие молекулярные формы: РО, атомарный кальций и кислород. Показано, что определенные в настоящей работе энергии появления ионов PO^+ и Ca^+ в масс-спектре пара над $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в пределах погрешности измерений, равной (± 0.2) эВ, совпадают с величинами энергий ионизации РО и атомарного кальция [18].

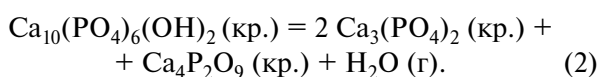
Определение парциальных давлений молекулярных форм пара над исследуемым образцом проводилось методом сравнения ионных токов согласно уравнению:

$$p_i = p_s \frac{I_i^+ T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s^+ T_s \sigma_i \gamma_i}, \quad (1)$$

где p_i , I_i^+ , T , σ_{ic} и γ_i — парциальное давление i -молекулярной формы пара (Па); величина интенсивности ионного тока I_i^+ в масс-спектре пара над исследуемым веществом (отн. ед.); температура (К); поперечное сечение ионизации i -й молекулярной формы пара и коэффициент вторично-электронного умножителя для иона i соответственно. В качестве стандарта парциального давления (p_s) было выбрано давление пара над золотом, как стандарта, рекомендованного ИЮПАК [19].

Сечения ионизации золота, фосфора и кальция были выбраны согласно данным, приведенным в работе [20]. Сечение ионизации РО было принято в соответствии с рекомендациями работы [21] и составило величину, равную $0.65\sigma(\text{Ca})$. Полученные значения парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом в зависимости от времени испарения при повышении температуры приведены в таблице и на рис. 2.

Найденные в результате проведения полного испарения навески гидроксиапатита экспериментальные данные позволяют утверждать, что при нагревании образца до 1200–1300 К удаляется вода, а гидроксиапатит превращается в монофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно уравнению реакции [22]:



Монофосфат кальция, в свою очередь, начиная с температуры 1750 К, переходит в пар согласно следующим схемам реакций:

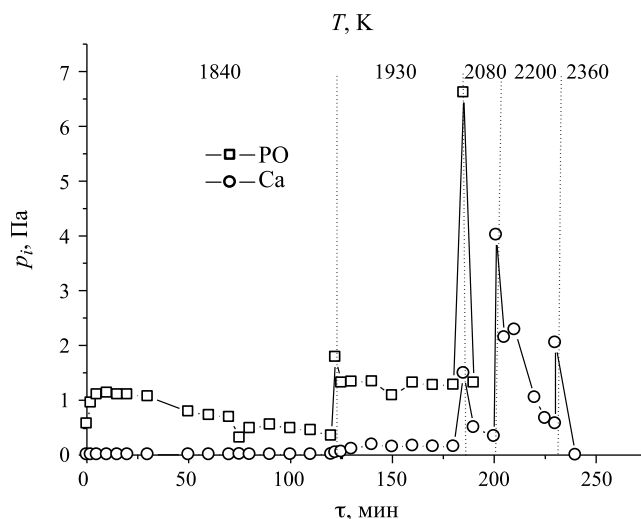
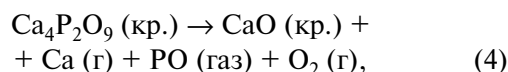
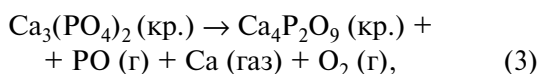
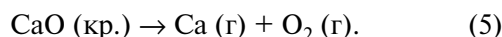


Рис 2. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над гидроксиапатитом от температуры и времени испарения.



Следует отметить, что полученные качественные и количественные характеристики процессов испарения гидроксиапатита при температуре 1800 К и выше полностью совпадают с известными процессами перехода в газовую фазу монофосфата кальция, которые были подробно изучены ранее [23, 24]. Необходимо также подчеркнуть, что впервые проведенное в настоящей работе масс-спектрометрическое высокотемпературное исследование процессов испарения гидроксиапатита до температуры 2200 К не противоречит ранее полученным результатам, найденным методом ДТА до температуры 1473 К в работах [12, 15].

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

Авторы работы глубоко признательны академику РАН В. М. Иевлеву за постановку настоящего исследования и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
2. *Вихров С.П., Холмина Т.А., Бегун П.И.* Биомедицинское материаловедение. М.: Горячая линия — Телеком, 2006. 383с. (Vikhrov S.P., Kholmina T.A. Biomedical materials science. M.: Hotline — Telecom, 2006. 383 p.)
3. *Манабу С.* Полимеры медицинского назначения. М.: Медицина, 1981. 248 с. (Manabu S. Poly-

- mers for medical purposes. M.: Medicine, 1981. 248 p.)
4. *Simske S.J., Ayers R.A., Simske S.J., Bateman T.A.* Porous materials for bone engineering. // *Mater. Sci. Forum.* 1997. V. 250. P. 151.
doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.250.151
5. *Dorozhkin S.V.* // *Ceram. Intern.* 2015. V. 41. № 10. P. 13913.
doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.004
6. *Rahaman M.N., Yao A., Bal B.S., et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 7. № 90. P. 1965.
doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01725.x
7. *Scholz M., Blanchfield J.P., Bloom D.L., et al.* // *Sci. Techn.* 2011. № 71. P. 1791.
doi: 10.1016/j.compscitech.2011.08.017
8. *Лыткина Д.Н.* Получение и физико-химические свойства пористых биосовместимых композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида. Дис... канд. техн. наук. Томск, 2020. 159 с. (*Lytkina D.N.* Preparation and physicochemical properties of porous biocompatible composite materials based on hydroxyapatite and a copolymer of lactide and glycolide. // PhD Thesis. Tomsk, 2020. 159 p.)
9. *Liu H., Webster T.J.* // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 2. P. 354.
doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.08.049
10. *Бакунова Н.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., и др.* // *Материаловедение.* 2010. № 12. С. 11. (*Bakunova N.V., Barinov S.M., Ievlev V.M., Komlev V.S., Titiv D.D.* // *Mater. Sci.* 2010. № 12. P. 11.)
11. *Kim H.W., Noh Y.J., Koh Y.H., et al.* // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 4113.
doi: 10.1016/S0142-9612(02)00150-3
12. *Богданова Е.А., Скачков В.М., Скачкова О.В., Сабирзянов Н.А.* // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 181. (*Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Skachkova O.V., Sabirzyanov N.A.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. N2. P. 181.)
doi: 10.31857/S0002337X20020037
13. *Баринов С.М., Иевлев В.М., Комлев В.С., и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 1. С. 22. (*Barinov S.M., Ievlev V.M., Komlev V.S., et al.* // *Condensed Matter and Interphase Boundaries.* 2010. V. 12. № 1. P. 22.)
14. *Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 202. December. P. 358.
doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.039
15. *Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.* // *Материаловедение.* 2014. № 10. С. 53. (*Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A.* // *Mater. Sci.* 2014. № 10. P. 53.)
16. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.* // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 50. (*Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 38.)
doi: 10.1134/S1087659621010077
17. *Лопатин С.И.* // *Физика и химия стекла.* 2022. Т. 48. № 2. С. 163. Lopatin S.I. // *Glass Phys. Chem.* 2022. V. 48. № 2. P. 117.
doi: 10.1134/S1087659622020055
18. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. P. 1.
19. *Paule R.C., Mandel J.* // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. N3. P. 371.
doi: 10.1351/pac197231030371
20. *Mann J.B.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
21. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // *Pure Appl. Chem.* 2005. V. 77. № 4. P. 683.
22. *Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C., Profico B.* // *Biomaterials.* 1993. V. 14. № 6. P. 437.
doi: 10.1016/0142-9612(93)90146-s.
23. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Гребенникова И.А.* Масс-спектрометрическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов кальция. // *Деп. ВИНТИ.* 15.05.1985. № 3294-85.
24. *Лопатин С.И.* // *ЖОХ.* 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 208. (*Lopatin S.I.* // *Rus. J. Gen. Chem.* 1997. V. 67. № 2. P. 208.)

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x - \text{NiO}$, СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИДАХ

© 2024 г. Е. Е. Соломахина^{a, *}, М. А. Шадрина^b, А. В. Брюзгина^{a, b}, А. С. Урусова^a,
Т. В. Аксенова^a, В. А. Черепанов^a

^aИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^bИнститут химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.e.solomakhina@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Методом гомогенизирующих отжигов и рентгеновской порошковой дифракции показано, что в квазитройной системе $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ при 1373 К на воздухе образуются два ряда твердых растворов: со структурой орторомбически искаженного перовскита $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) и со структурой Раддлсдена–Поппера с $n = 3$ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-8}$ ($0.7 \leq y \leq 1.5$). Содержание кислорода в обоих рядах твердых растворов близко к стехиометрическому. Предположено, что ионы Ni^{2+} преимущественно находятся в октаэдрах, расположенных в середине перовскитного блока, а ионы Ni^{3+} и Co^{3+} в октаэдрах по соседству со слоями каменной соли. С использованием литературных данных построены диаграммы состояния систем $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ и $\text{PrO}_x - \text{NiO}$ в координатах “ T – состав” на воздухе.

Ключевые слова: фазовые равновесия, кристаллическая структура, содержание кислорода

DOI: 10.31857/S0044453724090136, **EDN:** ONHLOW

ВВЕДЕНИЕ

Никелаты редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой являются перспективными материалами для использования в качестве катодов в топливных элементах [1–13]. В отличие от оксидных систем на основе других 3d-переходных металлов (например, Co, Fe, Mn), никелаты РЗЭ, образующиеся в Ni-содержащих системах и относящиеся к гомологическому ряду Раддлсдена–Поппера $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, могут быть получены на воздухе без введения в А-подрешетку заместителей акцепторного типа (например, катионов щелочноземельных металлов). Особое внимание среди других редкоземельных элементов привлекает празеодим, так как проявляет высокую каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода. Частичное замещение никеля на кобальт в В-подрешетке приводит к повышению стабильности оксидов со структурой перовскита ABO_3 , а также к увеличению электропроводности, электрохимической активности оксидов, и ускорению процессов обмена кислородом между твердой и газовой фазами [14–25]. Однако, имеющаяся информация о выборочных составах при совместном присутствии никеля

и кобальта в образующихся оксидах с перовскитоподобной структурой не дает полной картины о фазовых равновесиях в системе $\text{PrO}_x - \text{NiO} - \text{CoO}_x$. Еще одним важным параметром, ответственным за многие функциональные свойства, является содержание кислорода в оксидах. Имеющаяся информация, о содержании кислорода в оксидах в вышеупомянутой системе недостаточна. Таким образом, целью настоящей работы является установление фазовых равновесий в системе $\text{PrO}_x - \text{NiO} - \text{CoO}$ при 1373 К на воздухе и определение содержания кислорода в образующихся фазах.

Фазовые равновесия в бинарных составляющих оксидных системах были достаточно хорошо изучены ранее.

Система $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$. Результаты изучения фазовых равновесий в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ [26–29] в широком диапазоне температур и давлений кислорода позволяют заключить, что на воздухе устойчивым является только сложный оксид со структурой орторомбически искаженного перовскита PrCoO_3 ($a = 5.3390 \text{ \AA}$, $b = 5.3513 \text{ \AA}$, $c = 7.5762 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pbnm$ [30]), а кобальтиты $\text{Pr}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ и Pr_2CoO_4 , принадлежащие гомологическому ряду Раддлсдена–Поппера, стабильны лишь при пониженных относительно воздуха давлениях кислорода.

Система $\text{PrO}_x - \text{NiO}$. Термодинамическая стабильность никелатов смещена в сторону больших давлений кислорода по сравнению с кобальт-содержащими аналогами. Однофазный оксид со структурой перовскита PrNiO_3 получается лишь при использовании повышенных относительно воздуха давлений кислорода [2, 31–34], в то время как фазы со структурой типа Раддлсдена-Поппера Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ могут быть получены в атмосфере воздуха [3, 5, 7, 9, 11–13, 27–29, 35]. Синтез PrNiO_3 при 973 К на воздухе не позволяет получить однофазный продукт, образец содержал большие количества непрореагировавших исходных оксидов PrO_x и NiO [36]. Трудность получения PrNiO_3 на воздухе связана с кинетическими причинами, так как его термическая стабильность при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм ограничена относительно низкими для твердофазных процессов температурами. Полученный при более высоких P_{O_2} однофазный образец оказался устойчивым в атмосфере воздуха вплоть до 1223 К [2]. Примерно при 873 К PrNiO_3 претерпевает обратимый фазовый переход из высокотемпературной ромбоэдрической (пр. гр. $R-3c$) в низкотемпературную орторомбическую ячейку (пр. гр. $Pnma$) [2]. При увеличении температуры выше 1223 К на первой стадии в качестве продукта разложения PrNiO_3 были зафиксированы NiO и $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, а выше 1328 К последний, в свою очередь, разлагался на Pr_2NiO_4 и NiO [2]. Стабильность Pr_2NiO_4 при относительно низких температурах также являлась предметом исследований [13, 37, 38]. Температура окислительного разложения Pr_2NiO_4 на $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и PrO_x на воздухе лежит в интервале 1123–1173 К.

Система $\text{CoO} - \text{NiO}$. При $T > 1173$ К в системе $\text{CoO} - \text{NiO}$ на воздухе образуется непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$ [39].

Система $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x - \text{NiO}$. Ранее в литературе были описаны некоторые твердые растворы при частичном замещении кобальта и никеля друг на друга. Имеется информация об оксидах со структурой перовскита $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ с содержанием никеля $x = 0.4$ [24], $x = 0.5$ [16, 20], $x = 0.6$ [18], $0 \leq x \leq 0.7$ [40], хотя не во всех работах обозначены условия приготовления. Со стороны никелатов со структурой типа Раддлсдена-Поппера описаны оксиды $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ с $y = 0.3$ [25, 41] и $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ с $y = 0.1-0.2$ [14, 15, 21, 22]. Значения границ областей гомогенности существующих твердых растворов, которые, несомненно, зависят от температуры, на сегодняшний день не определены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратному методу. В качестве исходных соединений были использованы оксид празеодима Pr_6O_{11} , металлический кобальт Co и кристаллогидрат ацетата

никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для удаления адсорбированной влаги и газов Pr_6O_{11} предварительно прокалывали в течение 12 ч при температуре 698 К, вынимали из нагретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в герметичных бюксах известной массы. Требуемые массы других необходимых компонентов рассчитывали по известной массе Pr_6O_{11} . Металлический кобальт был получен восстановлением оксида кобальта Co_3O_4 в потоке водорода при 898 К. Навески исходных компонентов растворяли при нагревании в азотной кислоте. К полученному раствору добавляли эквимольное количество глицерина и нагревали до полного упаривания. Сухой остаток медленно нагревали до 1373 К и выдерживали при этой температуре 12 ч. Все последующие отжижки с промежуточными перетираниями в этиловом спирте через каждые 12 ч осуществляли также при 1373 К. Суммарное время составило 72 ч. По окончании отжигов образцы закалывали путем быстрой выемки из разогретой печи на массивную металлическую медную пластину на воздухе. Приблизительная скорость охлаждения составляла 500 К/мин.

Фазовый состав образцов контролировали методом РФА с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 и Shimadzu XRD7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Структурные параметры были уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Температуры плавления образцов в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO}$ определяли методом визуально-политермического анализа с использованием платино-платинородиевой термопары (ПП-1).

Изменение содержания кислорода при варьировании температуры определяли методом термogravиметрического анализа на термоанализаторе STA 409 PC. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом прямого восстановления образцов с использованием смеси газов (90% $\text{H}_2 + 10\% \text{N}_2$) при 1373 К в ТГ-ячейке до Pr_2O_3 и металлических Co и Ni . Полноту восстановления по завершении эксперимента контролировали методом РФА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диаграммы состояния систем $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ и $\text{PrO}_x - \text{NiO}$

Хотя фазовые равновесия в бинарных системах являлись предметом многочисленных исследований, диаграммы состояния этих систем на воздухе не были представлены ранее. Основываясь на наших экспериментальных данных о температурах плавления в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO}$, результатах гомогенизирующих отжигов при различных температурах и имеющихся разрозненных литературных данных о термической устойчивости промежуточных

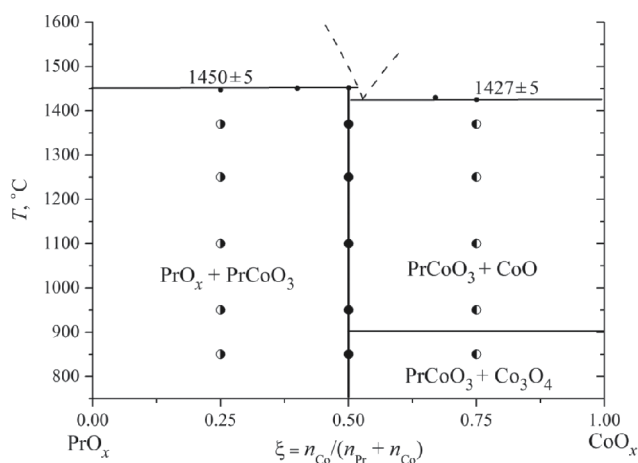


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ на воздухе.

фаз на воздухе: PrCoO_3 [26–30, 40], PrNiO_3 [2, 10, 32, 36], $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [3, 9, 35, 41, 42] и Pr_2NiO_4 [5–7, 10, 13, 37, 38], мы построили диаграммы состояния систем $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ и $\text{PrO}_x - \text{NiO}$ в координатах “ T – состав” на воздухе (рис. 1 и 2). Традиционным способом выражения концентрации в системах, в которых степень окисления катионов может быть различной в сосуществующих при фиксированных T и/или P_{O_2} фазах, является относительная молярная доля по металлическим компонентам. Содержание кислорода в конденсированных фазах при этом не может быть строго рассчитано из диаграммы, а приписывается в соответствии с ее реальным значением.

Кристаллическая структура закаленного с 1373 К на комнатную температуру PrCoO_3 была проиндексирована в орторомбической ячейке пр. гр. $Pbnm$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.3775(1) \text{ \AA}$, $b = 5.3439(1) \text{ \AA}$, $c = 7.5773(2) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [40]. Единственным термодинамически устойчивым при 1373 К оксидом в системе $\text{PrO}_x - \text{NiO}$ является Pr_2NiO_4 , кристаллизующийся в орторомбической ячейке пр. гр. $Fmmm$ с параметрами: $a = 5.3976(1) \text{ \AA}$, $b = 5.4527(1) \text{ \AA}$, $c = 12.4397(1) \text{ \AA}$. Образцы, соотношения исходных веществ в которых соответствовали оксидам PrNiO_3 и $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, после отжига при 1373 К на воздухе представляли собой смеси двух фаз: Pr_2NiO_4 и NiO . Отжиги Pr_2NiO_4 на воздухе при $T \leq 1123 \text{ К}$ свидетельствуют о его окислительном разложении на $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и PrO_x [13, 37, 38].

Твердые растворы $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

РФА образцов номинального состава $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0.5$ ($\Delta x = 0.05$),

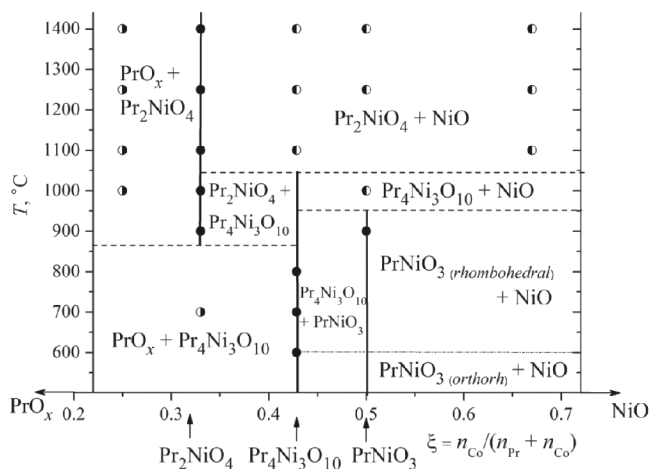


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{PrO}_x - \text{NiO}$ на воздухе.

закаленных с 1373 К на комнатную температуру подтвердил образование однофазных твердых растворов в интервале составов $0 \leq x \leq 0.4$. Структурные параметры твердых растворов приведены в табл. 1. Начиная с $x = 0.45$, на рентгенограммах были зафиксированы линии примесных фаз типа Раддлсдена–Поппера с $n = 3$ и NiO .

Содержание кислорода во всех полученных твердых растворах близко к стехиометрическому и практически не изменяется при варьировании температуры от комнатной до 1373 К, что соответствует степени окисления $3+$ для ионов кобальта и никеля и хорошо согласуется с результатами, полученными в других работах [40, 43, 44]. Близкое к прямолинейному увеличение параметров элементарной ячейки при увеличении содержания никеля (рис. 3) позволяет предположить, что кобальт находится в низкоспиновом состоянии ($r(\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}, \text{LS}) = 0.545 \text{ \AA}$, $r(\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}, \text{HS}) = 0.61 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}_{\text{VI}}^{3+}, \text{LS}) = 0.56 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}_{\text{VI}}^{3+}, \text{HS}) = 0.6 \text{ \AA}$ [45]).

Примеры рентгенограмм образцов, состав которых лежит за пределами области гомогенности, представлены на рис. 4. Следует заметить, что при большом содержании никеля ($x = 0.9$) фаза перовскита уже не образуется, а сосуществующими фазами являются твердый раствор типа Раддлсдена–Поппера с $n = 3$, Pr_2NiO_4 и NiO .

Твердые растворы $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$

Хотя температура разложения $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ на воздухе оценивается примерно в 1323 К, частичное замещение никеля на кобальт приводит к стабилизации структуры типа Раддлсдена–Поппера с $n = 3$ при 1373 К. Согласно результатам РФА закаленных образцов однофазные твердые растворы $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ были получены в интервале

Таблица 1. Структурные параметры твердого раствора $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

пр. гр. $Pbnm$: Pr (4c) ($x; y; \frac{1}{4}$), Co/Ni (4b) ($\frac{1}{2}; 0; 0$), O1 (4c) ($x; y; \frac{1}{4}$), O2 (8d) ($x; y; z$)					
x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$a, \text{\AA}$	5.3775(1)	5.3829(1)	5.3875(1)	5.3929(4)	5.3944(2)
$b, \text{\AA}$	5.3439(1)	5.3519(1)	5.3588(1)	5.3681(4)	5.3669(2)
$c, \text{\AA}$	7.5773(2)	7.5866(2)	7.5942(1)	7.6034(5)	7.6016(3)
$V, \text{\AA}^3$	217.75(1)	218.56(1)	219.25(1)	220.11(1)	220.08(2)
$x(\text{Pr})$	−0.01123	−0.00516	−0.00516	0.00934	0.00293
$y(\text{Pr})$	0.03143	0.03194	0.03194	0.02785	0.03095
$x(\text{O1})$	0.08002	0.06737	0.07587	0.94724	0.06676
$y(\text{O1})$	0.48768	0.48930	0.48916	0.48563	0.50289
$x(\text{O2})$	0.70781	0.70649	0.70984	0.68845	0.72028
$y(\text{O2})$	0.29055	0.28460	0.28575	0.25805	0.27680
$z(\text{O2})$	0.02894	0.03690	0.03743	0.03815	0.04897
$R_p, \%$	11.1	9.57	9.75	12.10	7.17
$R_f, \%$	12.5	7.04	7.15	16.70	11.0
$R_{Br}, \%$	12.4	4.97	4.60	17.30	10.1
$\rho, \text{г/см}^3$	7.560	7.531	7.507	7.476	7.494

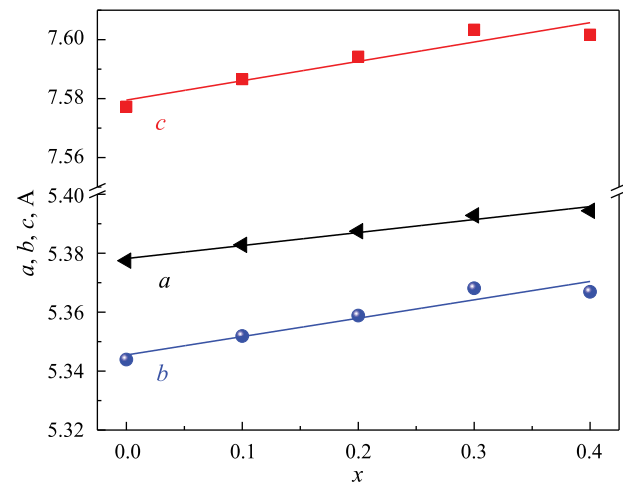


Рис. 3. Параметры элементарной ячейки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ при различном содержания никеля (x).

составов $0.7 \leq y \leq 1.5$. Меньшее содержание кобальта в твердом растворе ($y = 0.3$) было достигнуто авторами работ [25, 41] путем использования меньших температур термообработки ($T = 1223 \text{ K}$). Все полученные твердые растворы имеют моноклинную структуру (пр. гр. $P12_1/c1$), аналогичную приведенной в литературе для незамещенного никелата празеодима $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [42] и твердого раствора с $y = 0.3$ [41]. Изучая влияние температуры на кристаллическую структуру твердого раствора с $y = 0.3$, авторы работы [25] обнаружили, что при $T > 873 \text{ K}$ моноклинная фаза начинает постепенно

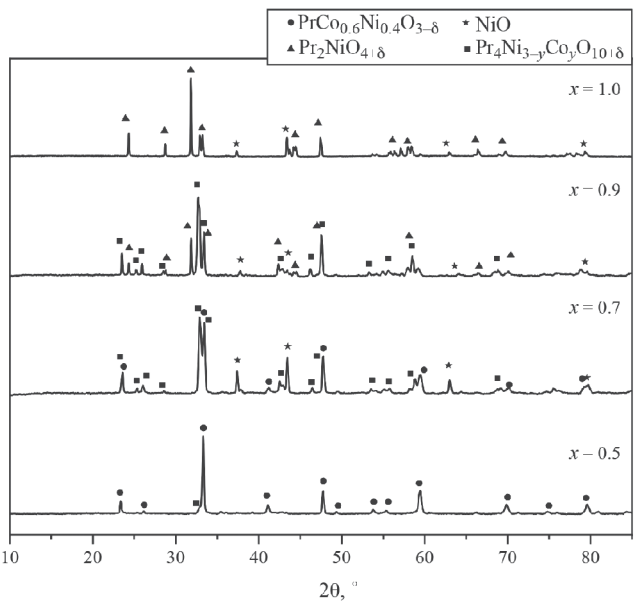


Рис. 4. Рентгенограммы не однофазных образцов номинального состава $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ при различных значениях x .

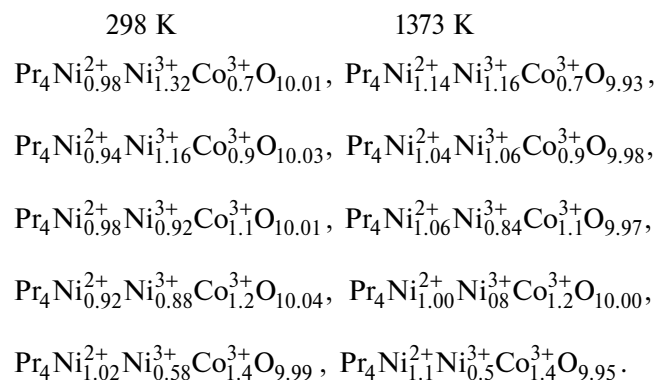
трансформироваться в тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$), и обе фазы сосуществуют в достаточно широком интервале температур (923–1173 K). Не имея достаточных оснований говорить о причинах такого поведения, которых может быть несколько, авторы [25] предпочли не обсуждать их.

Таблица 2. Содержание кислорода и средние степени окисления ионов 3d-металлов (z) в $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($y = 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.4$) при 298 и 1373 К

T, K	y	0.7	0.9	1.1	1.2	1.4
298	$10 - \delta$	10.01(1)	10.03(1)	10.01(1)	10.04(1)	9.99(1)
	z	2.67(1)	2.69(1)	2.67 (1)	2.69(1)	2.66(1)
1373	$10 - \delta$	9.93(1)	9.98(1)	9.97 (1)	10.00(1)	9.95(1)
	z	2.62(1)	2.65(1)	2.65(1)	2.67(1)	2.63(1)

Содержание кислорода в $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ (табл. 2), аналогично твердым растворам со структурой перовскита, также не очень отличается от стехиометрического, и изменение его с температурой тоже не очень велико. В табл. 2 также приведены средние степени окисления 3d-металлов (z).

Очевидно, что при одновременном присутствии Co и Ni в оксиде ионы кобальта будут преимущественно находиться в состоянии Co^{3+} , тогда как ионы никеля будут проявлять тенденцию к понижению степени окисления до Ni^{2+} . Учитывая это обстоятельство, и принимая во внимание содержание кислорода, формулы твердых растворов были представлены следующим образом:



Кристаллическая структура оксидов гомологической серии Раддлсдена–Поппера с $n = 3$ ($\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$) представляет собой чередование вдоль оси с трех блоков перовскита (ABO_3) и слоя каменной соли (АО). Согласно кристаллографическому подходу метода валентных усилий при одновременном присутствии двух- и трех-зарядных катионов, первые будут располагаться в центре октаэдров, расположенных между двумя слоями перовскита, а вторые – в октаэдрах, расположенных вблизи слоя каменной соли. Таким образом, следует предположить, что ионы Ni^{2+} , содержание которых составляет примерно 1/3 от общего количества катионов в В-позициях, располагаются во “внутренних” октаэдрах перовскитного блока. Оставшаяся часть ионов никеля, с преимущественной степенью окисления 3+, и ионы Co^{3+} расположены в слоях перовскита, соседствующих со слоем

каменной соли (АО). Количества ионов Ni^{3+} и Co^{3+} в этих слоях соизмеримы. Так как фазы со структурой типа Раддлсдена–Поппера в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO}$ на воздухе не стабильны (в соединениях РЗЭ и кобальта последний, в рассматриваемых условиях, склонен принимать форму Co^{3+} и, следовательно, формировать структуру перовскита $\text{LnCo}^{3+}\text{O}_3$), то увеличение содержания ионов кобальта в слоях вблизи слоя каменной соли становится термодинамически невыгодным. Дальнейшее введение кобальта в систему приводит к расслоению, и наряду с “насыщенным кобальтом” граничным раствором $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ образуются еще две фазы: перовскит $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ и PrO_x . Таким образом, постепенное замещение никеля на кобальт на первом этапе стабилизирует структуру $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ за счет появления трехзарядных ионов Co^{3+} , заполняющих совместно с ионами никеля октаэдры вблизи слоев каменной соли. С другой стороны, при увеличении доли ионов кобальта более выгодным становится формирование структуры перовскита, обеспечивающей большую степень окисления 3d-металлов в В-подрешетке. Подобные наблюдения об определяющей роли природы 3d-металлов на стабильность тех или иных перовскитоподобных фаз и изменений фазовых равновесий в системах на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов высказывались и ранее [46].

Диаграмма состояния системы $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ при 1373 К на воздухе

Анализ фазовых равновесий в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ при 1373 К на воздухе был проведен на основе результатов РФА 47 закаленных образцов. Диаграмма состояния в виде треугольника Гиббса представлена на рис. 5. Здесь, так же как и в квазибинарных системах, состав выражен через относительную мольную долю металлических компонентов. Фазовый состав областей диаграммы представлен в табл. 3.

Состав твердого раствора $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, разделяющий его на часть, сосуществующую с PrO_x , и часть, сосуществующую с $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$, был определен по параметрам элементарной ячейки фазы перовскита в образцах из поля II

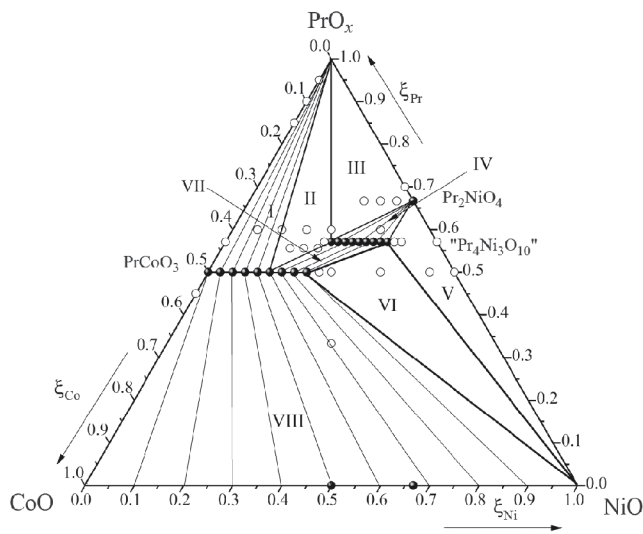


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ на воздухе при 1373 К и $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$.

Таблица 3. Фазовый состав полей диаграммы системы $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ при 1373 К на воздухе

№	Состав областей
I	PrO_x , $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$)
II	PrO_x , $\text{PrCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$
III	PrO_x , $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$
IV	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.5$)
V	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, NiO , $\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{10-\delta}$
VI	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{10-\delta}$, NiO , $\text{PrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$
VII	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.5$), $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.4$)
VIII	$\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$), $\text{Co}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}$ ($0.0 \leq z \leq 1.0$)

и концентрационной зависимости параметров твердого раствора (рис. 3).

Попытки частичного замещения никеля на кобальт в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при 1373 К на воздухе не привели к положительному результату. Фазовый состав всех исследованных образцов соответствовал полю III диаграммы состояния (рис. 5). Очевидно, что получение подобных растворов с заметным содержанием кобальта $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ будет возможно при более восстановительных условиях (высокие температуры и/или более низкие значения относительно воздуха P_{O_2}).

Сравнение фазовых равновесий в изученной системе и аналогичной на основе лантана $\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ [47] позволяет провести ряд аналогий, хотя имеются и некоторые различия. Различия связаны с устойчивостью фаз гомологического ряда Раддлсдена–Поппера для разных РЗЭ. В системе с лантаном при 1373 К на воздухе устойчивыми являются три гомолога: La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [48–50], поэтому твердые растворы при частичном замещении никеля на кобальт начинаются от стороны $\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$. Как следствие, области гомогенности подобных твердых растворов несколько шире, по сравнению с Pr-содержащей системой: $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ $y_{\text{max}} = 0.1$, $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10}$ $y_{\text{max}} = 1.8$. Фазовые равновесия в системе с меньшим по размеру РЗЭ $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ [51] подтверждает наблюдаемую тенденцию. Единственной стабильной промежуточной фазой в ней является $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ с областью гомогенности $0 \leq x \leq 0.15$ [51], в то время как для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ она составляет $0 \leq x \leq 0.6$ [47], а для $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ имеет промежуточное значение ($0.0 \leq x \leq 0.4$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ фазовых равновесий в системе $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$ при 1373 К на воздухе показал наличие двух рядов твердых растворов: со структурой орторомбически искаженного перовскита $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) и со структурой Раддлсдена–Поппера с $n = 3$ $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.5$). Заметного замещения никеля на кобальт в никелате празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при этих условиях не происходит. Образующиеся твердые растворы являются практически стехиометрическими по кислороду. Увеличение параметров элементарной ячейки $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ при увеличении содержания никеля может косвенно свидетельствовать о том, что ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии. В структуре $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ионы Ni^{2+} располагаются в октаэдрах, находящихся середине перовскитового блока, в то время как Ni^{3+} и Co^{3+} – в октаэдрах, соседствующих со слоем каменной соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morales-Zapata M.A., Larrea A., Laguna-Bercero M.A. // Electrochim. Acta. 2023. V.444. P.141970
2. Vibhu V., Flura A., Nicollet C. et al. // Solid State Scien. 2018. V.81 P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.04.016>
3. Vibhu V., Rougier A., Nicollet C. et al. // J. Power Sourc. 2016. V.317. P. 184.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.012>

4. Miyamoto Y., Nagai A., Nishimoto S. et al. // Mater. Lett. 2023. V.349. P.134731.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134731>
5. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Bepalko Y.N. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V.967. 171693.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171693>
6. Egger A., Eisbacher-Lubensky S., Sampl K. et al. // Fuel Cells. 2023. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/fuce.202300037>
7. Vafaenezhad S., Morales-Zapata M.A., Hanifi A.R. et al. // Int. J. Hydr. Energ. 2022. V.47, N82. P. 35081.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.108>
8. Antonova E.P., Khodimchuk A.V., Tropin E.S. et al. // Solid State Ion. 2020 V.346. 115215.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115215>
9. Tsai C.-Y., Aguadero A., Skinner S.J. // J. Solid State Chem. 2020. V.289. 121533.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121533>
10. Bassat J.-M., Vibhu V., Nicollet C. et al. // ECS Trans. 2017. V.78. № 1. P. 655.
DOI 10.1149/07801.0655ecst
11. Zhou X.-D., Templeton J.W., Nie Z. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V.71. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.067>
12. Xie Z., Jang I., Ouyang M. et al. // J. Phys. Energy. 2023. V.5. 045005.
DOI 10.1088/2515-7655/aceeb5
13. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A. et al. // J. Electroceram. 2007. V.18. P. 205.
<https://doi.org/10.1007/s10832-007-9024-7>
14. Vibhu V., Vinke I.C., Eichel R.-A., de Haart L.G.J. // J. Power Sourc. 2021. V.482. 228909.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228909>
15. Vibhu V., Vinke I.C., Eichel R.-A. et al. // J. Power Sourc. 2019. V.444. 227292.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227292>
16. Sozal Md S.I., Tang W., Das S. et al. // Int. J. Hydr. Energ. 2022. V.47. P. 21817.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.011>
17. Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1520. (Aksenova T.V., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V.A. // Inorg. Mat. 2004. V.40. N12. P. 1336.)
18. Huang S., Lu Q., Feng S. et al. // J. Power Sourc. 2012. V.199. P. 150.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.025>
19. Садыков В.А., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 7. С. 747. (Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Sadovskaya E.M. et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V.50. № 7, P. 669.
<https://doi.org/10.1134/S1023193514070131>)
20. Sadykov V., Ereemeev N., Sadovskaya E. et al. // Catal. Today. 2023. V.423. 113936.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.018>
21. Berger C., Bucher E., Egger A. et al. // Solid State Ion. 2018. V.316 P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.024>
22. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Patrakeeve M.V., Frade J.R. // J. Mater. Chem. 2003. V.13. P. 1136.
<https://doi.org/10.1039/b300357d>
23. Li S., Tu H., Li F. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V.694. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.250>
24. Tarutin A.P., Kasyanova A.V., Vdovin G.K. et al. // Materials. 2022. V.15. № 6. 2166.
<https://doi.org/10.3390/ma15062166>
25. Berger C., Bucher E., Merkle R. et al. // Open Ceram. 2021. V.6. 100094.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100094>
26. Черепанов В.А., Петров А.Н., Гримова Л.Ю. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 9. С. 2131.
27. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V.M. // J. Solid State Chem. 1988. V.77. № 1 P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90083-7)
28. Kitayama K. // Ibid. 1988. V.77. № 2. P. 366.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90260-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90260-5)
29. Kitayama K. // Ibid. 2000. V.151. № 1. P. 12.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8602>
30. Kostogloudis G. Ch., Vasilakos N., Ftikos Ch. // Solid State Ion. 1998. V.106. № 3–4. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00506-7)
31. Lacorre P., Torrance J.B., Pannetier J. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V.91. № 2. P. 225.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90077-U](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90077-U)
32. Huang T.C., Parrish W., Toraya H. et al. // Mater. Res. Bull. 1990. V.25. № 9. P. 1091.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90138-R](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90138-R)
33. Xu X.Q., Peng J.L., Li Z.Y. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V.48. № 2. P. 1112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.1112>
34. J.E. Rodrigues, Rosa A.D., López-Sánchez J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. V.11. P. 462.
DOI: 10.1039/d2tc03063b
35. Bassat J.M., Allañon C., Odier P. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. V.35. № 2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0992-4361\(98\)80195-1](https://doi.org/10.1016/S0992-4361(98)80195-1)
36. Aquino F.M., Melo D.M.A., Pimentel P.M. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V.47. P. 2605.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.078>
37. Odier P., Allañon Ch., Bassat J.M. // J. Solid State Chem. 2000. V.153. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8786>
38. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V.27. № 13–15. P. 4269.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.136>
39. Takayama E. // J. Solid State Chem. 1983. V.50. № 1. P. 70.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90233-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90233-5)

40. Tomeš P., Aguirre M.H., Robert R. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V.44. 305402, doi:10.1088/0022-3727/44/30/305402
41. Berger C., Bucher E., Egger A. et al. // Solid State Ion. 2020. V.348. 115282. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115282>
42. Song J., Ning D., Boukamp B. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V.8. P. 22206. DOI: 10.1039/d0ta06731h
43. Dogdibegovic E., Wright C.J., Zhou X.-D. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V.99. N.8. P. 2737. DOI: 10.1111/jace.14291
44. Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 630.
45. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V.32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
46. Cherepanov V.A., Barkhatova L. Yu., Petrov A.N. // J. Phys. Chem. Solids, 1994. V.55. № 3. P. 229. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90137-6)
47. Gavrilova L. Ya., Proskurnina N.V., Cherepanov V.A., Voronin V.I. // Solid Oxide Fuel Cells VII, Ed. by H. Yokokawa and S.C. Singhal, PV 2001–16, p.458–465, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2001).
48. Bannikov D.O., Cherepanov V.A. // J. Solid State Chem. 2006. V.179. № 8. P. 2721. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.05.026>
49. Zinkevich M., Solak N., Nitsche H. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V.438. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.047>
50. Zinkevich M., Aldinger F. // J. Alloys Compd. 2004. V.375. № 1–2. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.138>
51. Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 635. DOI: 10.1134/S0002337X19060046 (A.P. Galayda, N.E. Volkova, L. Ya. Gavrilova, V.A. Cherepanov // Inorg. Mater. 2019. V.55. N.6. P. 593. <https://doi.org/10.1134/S00020168519060049>)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАРКАСЕ $[\text{Zn}_4(\text{ndc})_4(\text{ur})_2(\text{dmf})]$

© 2024 г. Л. Н. Зеленина^{а, *}, Т. П. Чусова^а, С. А. Сапченко^а, Н. В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, Россия

*e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 10.12.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 24.12.2023 г.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара диметилформамида ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) в системе хозяин (металлоорганический каркас $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$) – гость ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) измерено методом статической тензиометрии с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур 305–459 К. Из экспериментальных данных получены температурные зависимости давления для процесса перехода гостя из каркаса хозяина в газовую фазу, определены энтальпии и энтропии этих процессов, рассчитано изменение энергии Гиббса в процессе связывания $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ с каркасом. На основе полученной информации были сделаны выводы о характере взаимодействий между металлоорганическим каркасом и диметилформамидом, а также проведено сравнение полученных результатов с изученными ранее процессами сорбции воды, бензола и ферроцена на $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$.

Ключевые слова: пористые металлоорганические координационные полимеры, статическая тензиометрия, фазовые переходы, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453724090141, **EDN:** ONHFFG

ВВЕДЕНИЕ

N, N-Диметилформамид (ДМФА) широко используется в лабораторной практике как растворитель, реагент и катализатор [1], а в промышленности – при производстве полиакрилонитрила и для растворения полиуретанов [2]. Однако ДМФА является высокотоксичным загрязнителем воздуха [3], вдыхание паров этого растворителя вызывает некроз у животных [4] и человека [5]. Также ДМФА обладает высокой температурой кипения и хорошо смешивается с водой, что затрудняет извлечение чистого растворителя из отходов для повторного использования и ведет к большим энергозатратам [6]. В этой связи применение твердых адсорбентов для извлечения ДМФА представляется перспективным методом снижения энергозатрат и очистки окружающей среды от этого ядовитого загрязнителя. Адсорбция ДМФА на макропористом полимере NKA-II позволило снизить расходы энергии на переработку отходов на 79% [7]. В литературе также изучена адсорбция ДМФА на активированном угле РСВ и цеолите DAY в диапазоне температур от 293 до 313 К [8]. Особый интерес для сорбции ДМФА представляют металлоорганические координационные полимеры, построенные из металлических

центров, соединенных с помощью органических лигандов в каркасную структуру, поскольку в большинстве случаев их синтезируют непосредственно в ДМФА, при этом молекулы ДМФА часто располагаются внутри полостей полученного соединения. Однако в литературе по-прежнему отсутствует детальная термодинамическая характеристика процесса адсорбции диметилформамида координационными полимерами.

В настоящей работе изучена десорбция диметилформамида из металлоорганического координационного полимера $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2]$ ($\text{dmf} = \text{N}, \text{N}$ -диметилформамид, $\text{ndc}^{2-} = 2,6$ -нафталиндикарбоксилат, $\text{ur} = \text{уротропин}$). Данное соединение содержит трехмерный каркас с каналами, достигающими $10.5 \times 10.5 \text{ \AA}$ в сечении и является микропористым сорбентом с площадью поверхности $820 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ [9].

Ранее нами были изучены процессы сорбции бензола, воды [10] и ферроцена [11] на $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2]$: получены термодинамические характеристики этих процессов и оценены энергии связи молекул-гостей с молекулами хозяина. Настоящая работа является продолжением детальных термодинамических исследований формирования

Таблица 1. Результаты CHN-анализа исходного образца

$[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4] \cdot x\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	N	C	H
Найдено CHN	10.8	50.9	5.0
Рассчитано для $x = 5$	10.7	51.0	4.9

систем гость–хозяин координационным полимером $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Координационный полимер состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2]$ (I), где dmf – диметилформамид, ndc^{2-} – анион нафталиндикарбоновой кислоты, ur – уротропин, подробно описан в нашей работе [9]. Структура полученного полимера была установлена методом РСА, состав и чистота подтверждены с помощью порошковой рентгеновской дифракции (РФА), ИК- и элементного (C, H, N) анализов. Поскольку из наших предыдущих экспериментов с $\text{I} \cdot x\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ было установлено, что данный полимер легко сорбирует воду [10], заполнение его диметилформамидом (ДМФА) происходило в сухой камере (P_2O_5 , аргон). Перед помещением в сухую камеру, ампула с полимером была откачана (1.3 Па) в течение 16 ч при 95°C . В сухую камеру также был помещен ДМФА (“х.ч.”), предварительно очищенный вакуумной перегонкой при $T = 313\text{ K}$. В сухой камере ДМФА был залит в ампулу с полимером в соотношении, слегка превышающим известное из литературных данных [9] максимальное содержание ДМФА в (I) (5 моль ДМФА на 1 моль (I)). Ампулу с исходными соединениями оставили в сухой камере на 16 часов для гомогенизации. Затем ампулу откачали до сухого состояния вещества, взяли навеску для тензиметрического эксперимента и для CHN-анализа, остаток вещества оставили в закрытой ампуле в сухой камере и использовали для дальнейших тензиметрических экспериментов. Результаты CHN-анализа приведены в табл. 1.

Содержание ДМФА в исходном соединении уточнялось в ходе тензиметрических экспериментов по данным ненасыщенного пара (см. ниже).

Совокупность указанных методов анализа позволяет утверждать, что для исследований был приготовлен однофазный образец состава $(\text{I}) \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ с суммарным содержанием примесей менее 0.1 мас. %.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара измеряли методом статической тензиметрии с использованием стеклянных (пирекс) мембранных нуль-манометров [12]. Экспериментальная установка подробно описана в наших предыдущих работах [13–15]. Давление измерялось

с погрешностью 60 Па. Точность измерения температуры, оцененная из результатов калибровки по ртути, нафталину и аргону, составляла 0.3 К, радиальные и продольные градиенты температуры в рабочей камере не превышал 0.5 К. Объем рабочей камеры нуль-манометра определялся как разница между весом манометра, заполненного водой, и пустого, с точностью 0.05 см³. Точность определения массы образца составляла 0.05 мг. Предварительно взвешенный образец загружали в рабочую камеру нуль-манометра, которую затем вакуумировали (1.3 Па) при комнатной температуре в течение получаса; после этого нуль-манометр отсоединяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки и помещали в установку. Измерения давления регистрировались после достижения равновесия при заданной температуре. Время, необходимое для достижения равновесия, составляло 1–2 ч. Критерием достижения равновесия было совпадение давлений, полученных при одинаковой температуре как при нагревании, так и при охлаждении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были проведены шесть тензиметрических экспериментов с $(\text{I}) \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ в широком интервале давлений ($60 \leq p$, Па ≤ 19770), температур ($305 \leq T$, К ≤ 459) и концентраций ДМФА ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) ($0.0730 \leq m_{\text{ДМФА}}/V$, г дм^{–3} ≤ 0.7319). Условия проведения экспериментов приведены в табл. 2. Здесь m – масса образца $(\text{I}) \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, помещенного в манометр, $m_{\text{ДМФА}}$ – масса диметилформамида, содержащегося в навеске.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1 в виде зависимости $\lg p_3(1/T)$. Поскольку в ранее проведенных экспериментах [10] найдена температура разложения металлоорганического каркаса $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$, нагрев выше $T = 461\text{ K}$ не проводился.

Для получения данных по ненасыщенному пару в экспериментах 4, 5 и 6 были изготовлены рабочие камеры с двумя отсеками, соединенными тонкой стеклянной перегородкой. В отсек с меньшим объемом загружалась навеска вещества и боек для разбивания перегородки, оба отсека вакуумировались, отсоединялись от вакуума при помощи газовой горелки и нуль-манометр помещался в печь установки. Первый цикл нагрев–охлаждение осуществлялся в маленьком объеме манометра, перед вторым нагревом перегородка между отсеками вскрывалась с помощью бойка и эксперимент продолжался в большом объеме (см. табл. 2 и рис. 1, эксперименты 4а, 5а и 6а). В экспериментах 5а и 6а получены данные по ненасыщенному пару (когда весь ДМФА, содержащийся в навеске, вышел в газовую фазу), из которых рассчитан состав исходного соединения, он соответствовал химической формуле $(\text{I}) \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (рис. 2). В эксперименте 4а

Таблица 2. Условия проведения тензиметрических экспериментов: m — масса образца (I)* C_3H_7NO , $m_{\text{ДМФА}}$ — масса диметилформамида, содержащегося в навеске, V — объем манометра

Эксперимент	m , г	$m_{\text{ДМФА}}$, г	V , см ³	$m_{\text{ДМФА}}/V$, г дм ⁻³
1	0.0369	0.007340	10.03	0.7319
2	0.0293	0.005828	13.73	0.4245
3	0.0163	0.003242	24.69	0.1313
4	0.0320	0.006365	24.74	0.2573
4a	0.0320	0.006365	44.23	0.1439
5	0.0159	0.003163	5.86	0.5397
5a	0.0159	0.003163	39.22	0.0806
6	0.0154	0.003063	4.69	0.6531
6a	0.0154	0.003063	42.00	0.0730

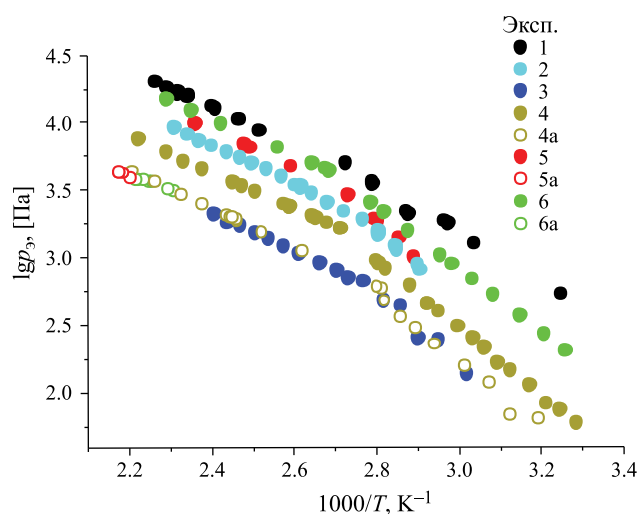


Рис. 1. Зависимости измеренного давления пара ДМФА от температуры в координатах $\lg p_3 - 1000/T$ в экспериментах 1–6.

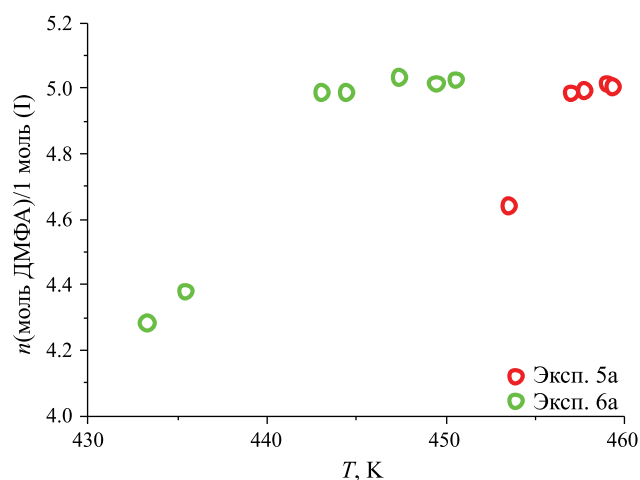


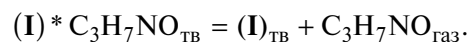
Рис. 2. Отношение количества молей ДМФА в газовой фазе к 1 молю металлоорганического полимера (I) в исходной навеске.

объем оказался недостаточным для выхода в ненасыщенный пар, здесь измерен только насыщенный пар, но в большем, чем в эксперименте 4, объеме.

Как видно из рис. 1 в отличие от предыдущих экспериментов с бензолом, водой [10] и ферроценом [11], здесь имеется зависимость давления не только от температуры, но и от концентрации исследуемого образца (m/V). Такая зависимость характерна для твердых растворов. В системах (I)*Гость, изученных нами ранее [10, 11] она обнаружена впервые. На рис. 3 показаны экспериментальные данные по насыщенному пару, приведенные к единой концентрации ($m/V = 0.4245$ г дм⁻³). Теперь они лежат на одной прямой, демонстрируя монотонное равновесие. Экспериментальное давление (p_3) отнормировано на состав (I)* C_3H_7NO ($p_n = p_3/5$) для проведения сравнения с результатами изученных ранее систем (I)*Гость

[10, 11]. Из рис. 3 видно, что десорбция ДМФА из координационного полимера (I) в изученном интервале температур, подобно десорбции воды [10], проходит в 2 стадии. Возможно, эти процессы связаны с искажением структуры (I) при нагревании. Для понимания этого явления необходимо исследовать структуру твердой фазы в условиях тензиметрического эксперимента.

Из приведенных данных (рис. 3) рассчитаны термодинамические характеристики процессов перехода ДМФА из металлоорганического каркаса (I) в газовую фазу:



Обработка данных проводилась методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, основанной на принципе максимального

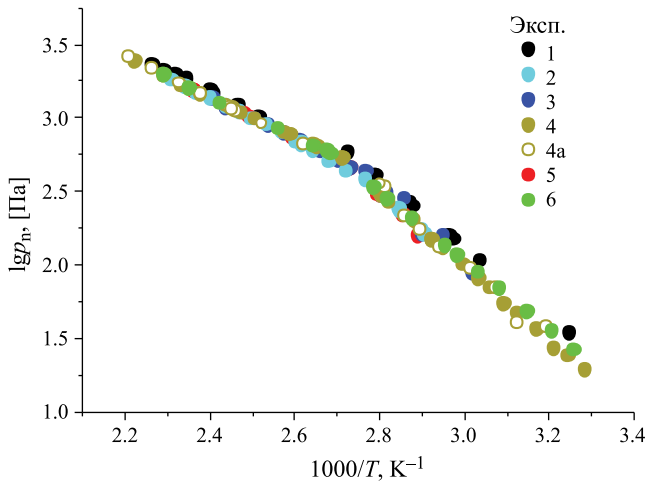


Рис. 3. Экспериментальные данные по насыщенному пару ДМФА ($\lg p_n - 1000/T$), приведенные к единой концентрации ($m/V = 0.4245 \text{ г дм}^{-3}$) и начальному составу (I)* $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

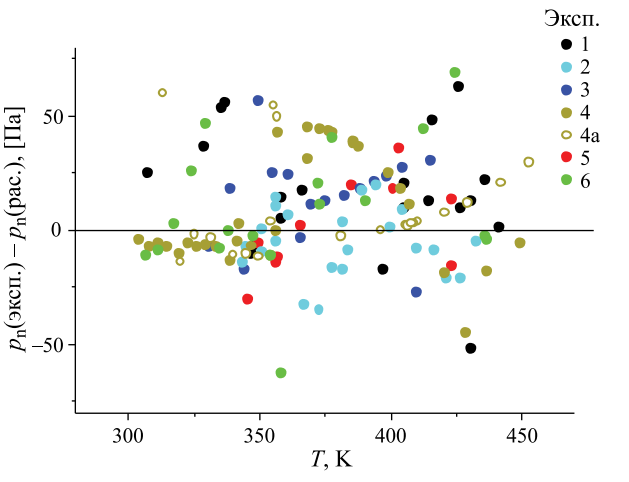


Рис. 4. Отклонения экспериментальных давлений p_n (эксперимент) от рассчитанных по уравнениям из табл. 3 p_n (расчет).

Таблица 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара $\ln(p/p^\circ) \pm 2\sigma = A - B/T$, где p° – стандартное давление 101325 Па, σ^2 – дисперсия рассчитанного давления, энтальпии ($\Delta_{\text{пр}}H^\circ_{\text{Тср}}$) и энтропии ($\Delta_{\text{пр}}S^\circ_{\text{Тср}}$) процессов I, II и испарение ДМФА при средних температурах из исследуемых интервалов (ΔT)

Процесс	ΔT , К	$\ln(p/p^\circ) = f(T)$, $\sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{\text{пр}}H^\circ_{\text{Тср}}$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{пр}}S^\circ_{\text{Тср}}$, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
I	296–373	$9.184 - 5349.76/T$ $8137.71/T^2 - 28.182/T + 0.02445$	44.5 ± 1.5	76.4 ± 2.6
II	373–453	$3.535 - 3270.09/T$ $394.70/T^2 - 1.8896/T + 0.00227$	27.2 ± 0.3	29.4 ± 0.8
Испарение ДМФА [18]	318–423	$12.017 - 5108.55/T$	42.5 ± 0.5	99.9 ± 1.3

правдоподобия, подробно описанной в нашей работе [16, 17]. Искомými значениями были энтальпии и энтропии процессов при средних температурах в исследуемых интервалах, поскольку данные о теплоемкостях неизвестны.

Результаты обработки с погрешностями для 95% доверительного интервала представлены в табл. 3. Здесь же даны литературные данные по испарению ДМФА [18]. Как видно из таблицы, они существенно отличаются от термодинамических характеристик процессов I и II.

Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям из табл. 3 приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что для процессов I и II разброс точек носит случайный характер, а отклонения не превышают предельно допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры, давления и концентрации, что указывает на отсутствие систематических ошибок в экспериментах.

С привлечением ранее полученных данных проведено сравнение давлений для процесса перехода гостей (ДМФА, бензола, воды и ферроцена) из каркаса хозяина (I) в газовую фазу. Графическое изображение в координатах $\ln(p/p^\circ) - 1000/T$ показано на рис. 5 (сплошные линии), здесь же приведены литературные данные по сублимации ферроцена [19], испарению бензола, воды [20] и ДМФА [18] (пунктирные линии).

В процессах десорбции из металлоорганического каркаса (I) летучесть гостей возрастает в последовательности $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} < \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{H}_2\text{O}$ и, следовательно, в этой же последовательности уменьшается сила связи (I) с молекулами гостей. Количественные величины для этой последовательности рассчитаны ниже.

Предполагая, что энергия связи – это изменение энергии Гиббса в процессе связывания одного моля гостя одним молем каркаса (процесс обратный изученному нами):

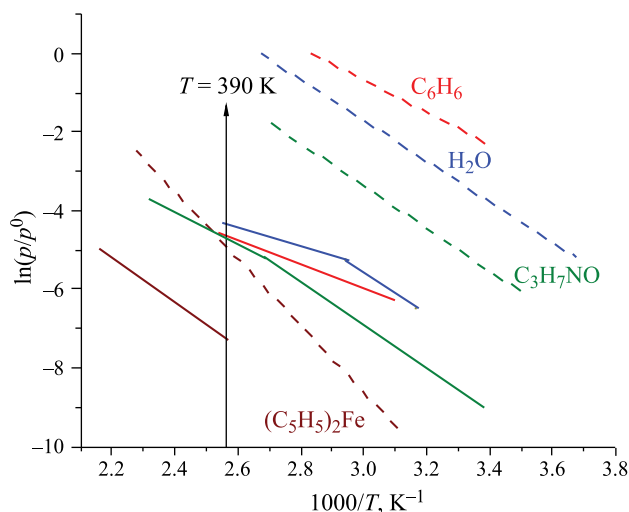


Рис. 5. Температурные зависимости давления насыщенного пара Гостя над комплексами (I)*Гость (сплошные линии) по сравнению с чистыми соединениями (пунктирные линии).

$$(I)_{\text{ТВ}} + (\text{Гость})_{\text{ГАЗ}} = [(I) * \text{Гость}]_{\text{ТВ}},$$

$$\Delta_{\text{пр2}} G^{\circ}_T = -RT \ln(p/p^{\circ}),$$

были рассчитаны $\Delta_{\text{пр2}} G^{\circ}_T$ при $T = 390$ К, поскольку эта температура входит во все исследованные интервалы (рис. 5). Результаты расчета приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, процесс образования соединений $[(I) * \text{Гость}]_{\text{ТВ}}$ является термодинамически выгодным, а его величина указывает на физическую адсорбцию гостей на полимере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс перехода диметилформамида в газовую фазу из комплекса состава $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2] * 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ подробно изучен методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами. Синтез исходного соединения в сухой камере и методика заполнения нуль-манометров исключили содержание воды в исследуемом образце. Полученные результаты подтверждают, что изученное соединение является твердым раствором и десорбция ДМФА из координационного полимера $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ndc})_4(\text{ur})_2] * 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ происходит двумя энергетически разными путями. Из экспериментальных данных рассчитана летучесть диметилформамида ($\ln(p/p^{\circ})$) и термодинамические параметры изученных процессов ($\Delta_{\text{пр}} H^{\circ}_{\text{Тср}}$, $\Delta_{\text{пр}} S^{\circ}_{\text{Тср}}$). Проведено сравнение полученной информации с изученными ранее процессами сорбции на $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ воды, бензола и ферроцена, рассчитана энергия связи гостей с данным

Таблица 4. Изменения энергии Гиббса в процессе связывания газообразного гостя металлоорганическим каркасом (I) при $T = 390$ К

Гость	H ₂ O	C ₆ H ₆	(C ₅ H ₅) ₂ Fe	C ₃ H ₇ NO
$-\Delta_{\text{пр2}} G^{\circ}$	14.2 ± 1.3	15.1 ± 1.1	26.5 ± 1.5	15.7 ± 0.4

координационным полимером. Количественная данные о процессах сорбции гостей на $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$, полученные в работе, могут быть использованы для синтеза функциональных материалов с заданными свойствами.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Heravi M., Ghavidel M., Mohammadkhani L. // RSC Adv. 2018. V. 8, P. 27832
<https://doi.org/10.1039/C8RA04985H>.
- Bipp H., Kieczka H. // Formamides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2011. V. 16.
https://doi.org/10.1002/14356007.a12_001.pub2.
- Kleiner D. // Drugs and Toxins. Macsween's Pathology of the Liver (Seventh edition). Elsevier. 2018. V. 673–779. 1043 p.
- Senoh H, Katagiri T, Arito H, et al. // J. Occup Health. 2003. V. 45. № 6. P. 365
<https://doi.org/10.1539/joh.45.365>.
- Wang J.D., Lai M.Y., Chen J.S., et al. // Arch Environ Health. 1991. V. 46. № 3. P. 161
<https://doi.org/10.1080/00039896.1991.9937444>.
- Ye C.-S., Lin C., Fang X.-L. // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 278. P. 85
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.01.006>.
- Ye C.-S., Wang H.-X., Huang G.-Q., Qiu T. // Chemical Engineering Research and Design. 2013. V. 91. P. 2713
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.025>.
- Tsai W.-T., Chang C.-Y., Lee H.-C. // Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology. 1996. V. 31. P. 995
<https://doi.org/10.1080/10934529609376402>.
- Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 2196.
<https://doi.org/10.1039/C0DT00999G>.
- Zelenina L.N., Chusova T.P., Sapchenko S.A., et al. // JCT. 2013. V. 67. P. 128.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.021>.

11. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Сапченко С.А. и др. // ЖНХ. 2023. Т. 68. № 2. С. 174. (*Zelenina L.N., Chusova T.P., Sapchenko S.A., Gelfond N.V.* // *Rus. J. of Inorg. Chem.* 2023. V. 68. p. 140.) doi: 10.31857/S0044457X22601274.
12. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970, С. 46.
13. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.* // *JCT.* 2013. V. 57. P. 101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>.
14. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V., et al.* // *JCT.* 2020. 141. P. 105958. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>.
15. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V., et al.* // *JCT.* 2021. V. 158. P. 106424 <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106424>.
16. Титов В.А., Коковин Г.А. в сб. Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 98.
17. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 10. С. 1541 (*Zelenina L.N., Chusova T.P.* // *Rus. J. of General Chem.* 2021. V. 91. P. 1984.) doi: 10.31857/S0044460X21100097.
18. Блудилина В.И., Баев А.К., Матвеев В.К., и др. // *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53. С. 1052.
19. *Fulem M., Růžička K., Červinka C., et al.* // *JCT.* 2013. V. 57 P. 530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.07.023>.
20. Гурвич Л.В. // *Вест. АН СССР.* 1983. 3. С. 54. [*L.V. Gurvich. IVTANTHERMO Automated data system on thermodynamic properties of substances, Nauka, Moscow, 1983 (in Russian).*]

ОБ ОЦЕНКЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО СМЕЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

© 2024 г. Г. Х. Мисиков^а, М. А. Тойкка^а, А. М. Тойкка^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Представлен краткий обзор возможностей термодинамической оценки температурного смещения химического равновесия. На основе уравнений Гиббса–Гельмгольца исследованы вклады различных термодинамических потенциалов в величины указанного смещения. Проведен сравнительный анализ возможностей и необходимости учета температурного изменения термодинамических функций. В качестве примеров рассмотрены системы с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров.

Ключевые слова: химическое равновесие, температурное смещение, этилацетат, н-бутилацетат, уравнения Гиббса–Гельмгольца

DOI: 10.31857/S0044453724090157, **EDN:** ONESBE

Анализ и расчет смещения равновесия, взаимосвязь между изменениями термодинамических параметров, является одной из основных задач химической термодинамики. Очевидно, что любое фундаментальное уравнение или их модификации дают возможность характеризовать изменения в величинах термодинамических параметров в ходе равновесного процесса, их различие для разных состояний системы. Конечно, в этом случае необходимо знать значения всех переменных состояния. В то же время, смещение равновесия может быть оценено на основе условий устойчивости: в этом случае для качественной оценки изменения состояния не требуется указанного полного набора термодинамических переменных. Классическим примером являются соотношения, являющиеся формулировками принципа Ле Шателье–Брауна. Для иллюстрации приведем простое соотношение, связывающее взаимное изменение одной и той же пары термодинамических параметров при различном закреплении других переменных:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} \geq \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Y_2} \geq 0, \quad (1)$$

где Y_i – экстенсивный параметр (обобщенная координата), X_k – сопряженный интенсивный параметр (обобщенная сила). Знаку равенства в (1) отвечает граница устойчивости. Неравенство (1) было выведено Эренфестом [1] и достаточно широко обсуждалось в литературе, например, в [2–5].

В частном случае, если Y_1 – энтропия (S), X_1 – абсолютная температура (T), Y_2 – объем (V), X_2 – давление, из неравенств (1) следует, что энтропия всегда растет с увеличением температуры, но при закреплении давления этот рост выше, в сравнении с условием постоянства объема. Очевидно, что из этого следует классический результат: теплоемкость при постоянном давлении (C_p) выше, чем теплоемкость при постоянном объеме (C_v). Аналогичные выводы можно сделать не только для теплоемкости, но и для других термодинамических величин, вторых производных термодинамических потенциалов, например, для сжимаемости. В дальнейшем были получены модификации условия (1) для произвольного числа параметров, в том числе, для цепочки (последовательности) подобных неравенств (см., например, [5–9]).

Если в системе возможен равновесный процесс, например химическая реакция, то можно получить другие термодинамические неравенства, близкие по смыслу соотношению (1). В частности, теплоемкость при постоянном составе всегда меньше теплоемкости при равновесном превращении [10]. Для химического равновесия это условие можно представить следующим образом [11–13]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \geq \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\xi \geq 0 \text{ или } C_{P,A} \geq C_{P,\xi} \geq 0, \quad (2)$$

где символ А (химическое сродство) указывает на сохранение химического равновесия с изменением

температуры, а символ ξ (химическая переменная) на то, что реакция заторможена, состав не меняется. Этот вывод распространяется на случай нескольких химических реакций: в этом случае также рассматривается цепочка соответствующих термодинамических неравенств [8].

В целом, анализ смещения равновесия может быть проведен на основе многих термодинамических уравнений и неравенств, в зависимости от решаемых задач [2, 4–17]. Одним из других классических результатов, например, являются законы Вревского, характеризующие изменение параметров фазового равновесия с изменением температуры [5, 18, 19]. Наиболее общий анализ проводится на основе системы дифференциальных уравнений Сторонкина – Ван-дер-Ваальса [5], из которой следуют известные термодинамические закономерности, например, те же законы Вревского или законы Коновалова. Другой известный подход основывается на соотношениях связи между различными термодинамическими потенциалами, например, в следующей форме [2]:

$$\Psi_k = \Psi_{k-1} + X_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k}, \quad (3)$$

где Ψ_k и Ψ_{k-1} – термодинамические потенциалы, определяемые дифференциальным соотношением:

$$d\Psi_k = -\sum_{i=1}^k Y_i dX_i + \sum_{j=k+1}^{n+2} X_j dY_j. \quad (4)$$

Суммируя до $n+2$, мы подразумеваем, что рассматривается конкретный случай, когда внутренняя энергия U является функцией $n+2$ экстенсивных параметров $S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$ (m_n – число молей вещества i). Если Ψ_k и Ψ_{k-1} являются однородными функциями первой степени, то приходим к интегральной форме этих термодинамических потенциалов, а именно

$$\Psi_k = \sum_{j=k+1}^{n+2} X_j Y_j, \quad (5)$$

что позволяет получить (3). Уравнения (3) для разных значений k являются уравнениями Гиббса–Гельмгольца, хотя они были сначала выведены для энергии Гельмгольца, $F(\Psi_k = F)$ [20]. Для анализа температурного смещения равновесия обычно рассматривается связь энергии Гиббса и энтальпии, уравнения

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (6)$$

или

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = H, \quad (7)$$

непосредственно вытекающие из (3).

Таким образом, существует достаточно много возможностей термодинамической оценки температурного смещения равновесия, включая химическое равновесие. Тем не менее, в современной литературе эта оценка проводится все реже, заменяемая модельными расчетами, при этом в некоторых случаях коэффициенты уравнений той или иной модели, например, NRTL, предполагаются независимыми от температуры. Такое игнорирование термодинамических соотношений может приводить к существенным ошибкам. Поэтому далее мы приводим пример расчетов температурного смещения химического равновесия по уравнениям Гиббса–Гельмгольца, который может является одной из схем термодинамического анализа указанного смещения. Предварительно напомним некоторые известные соотношения и приведем их преобразования для практических целей.

ТЕОРИЯ РАСЧЕТОВ

Основные соотношения

При оценке величины смещения химического равновесия должны рассматриваться изменения энергии Гиббса всех участников реакции, причем как чистых веществ. Поэтому уравнение Гиббса–Гельмгольца для функций, описывающих химическую реакцию, имеет следующий вид [14]:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G(T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H(T)}{T^2}, \quad (8)$$

или

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G(T)}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = \Delta_r H(T), \quad (9)$$

где $\Delta_r G(T)$ и $\Delta_r H(T)$ – энергия Гиббса и энтальпия химической реакции при постоянном P , зависящие только от температуры. Поэтому мы вновь не указываем индекс состава, а основная проблема расчета связана именно с температурной зависимостью. Для этого воспользуемся соотношением

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H(T)}{\partial T} \right)_P = \Delta_r C_p(T), \quad (10)$$

где $\Delta_r C_p(T)$ — изменение C_p с температурой. Для реакции $\sum_{i=1}^n \nu_i R_i = 0$ (ν_i — стехиометрические коэффициенты веществ R_i)

$$\Delta_r C_p(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i C_{pi}(T), \quad (11)$$

Для температурной зависимости теплоемкости чистых веществ $C_{pi}(T)$ предлагается много соотношений, но для жидкостей, и в достаточно узком температурном интервале смещения равновесия, вполне корректной является зависимость [21]:

$$C_{pi}(T) = a_i T + b_i, \quad (12)$$

где коэффициенты a_i и b_i , не зависят от T ; их значения для многих веществ приводятся в справочной литературе [21]. Соответственно для (11) получим:

$$\Delta_r C_p(T) = AT + B, \quad (13)$$

где $A = \sum_{i=1}^n \nu_i a_i$, $B = \sum_{i=1}^n \nu_i b_i$. Изменение $\Delta_r H(T)$ в интервале (T_0, T) может быть представлено формулой

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p(T) dT, \quad (14)$$

где нижние индексы T_0 и T указывают, какой температуре отвечает $\Delta_r H$. С учетом (13) определенный интеграл в уравнении (13) легко вычисляется:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_0} + \frac{A}{2}(T^2 - T_0^2) + B(T - T_0). \quad (15)$$

Обозначая символом h_0 алгебраическую сумму слагаемых, относящихся к “исходной” температуре T_0 ,

$$h_0 = \Delta_r H_{T_0} - \frac{A}{2}T_0^2 - BT_0, \quad (16)$$

соотношение (15) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta_r H_T = \frac{A}{2}T^2 + BT + h_0. \quad (17)$$

Подставив (17) в уравнение (9) и проинтегрировав в интервале (T_0, T) , получим:

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G(T)}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = \frac{A}{2}T^2 + BT + h_0, \quad (18)$$

$$\frac{\Delta_r G_T}{T} = \frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} + \int_{\frac{1}{T_0}}^{\frac{1}{T}} \left(\frac{A}{2}T^2 + BT + h_0 \right) d\frac{1}{T}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_r G_T}{T} &= \frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} - \frac{A}{2}(T - T_0) - \\ &- B \ln \frac{T}{T_0} + h_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= -\frac{A}{2}T^2 + \\ &+ \left(\frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} + \frac{A}{2}T_0 \right) T - BT \ln \frac{T}{T_0} + h_0, \end{aligned} \quad (21)$$

где $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r G_{T_0}$ — значения энергии Гиббса реакции при температурах T_0 и T , соответственно. Обозначив величину в круглых скобках в (21), постоянную для “исходного состояния”, как g_0 , преобразуем (21) к более удобному виду:

$$g_0 = \frac{\Delta_r G_{T_0} - h_0}{T_0} + \frac{A}{2}T_0, \quad (22)$$

$$\Delta_r G_T = -\frac{A}{2}T^2 + g_0 T - BT \ln \frac{T}{T_0} + h_0. \quad (23)$$

В дальнейших вычислениях (приводимых ниже примерах) будут рассмотрены не только изменения энергии Гиббса, но и вклады в это изменение энтальпии и энтропии реакции. Для этого воспользуемся известным соотношением [2, 10, 14, 16, 21]:

$$\Delta_r G_{T_0} = \Delta_r H_{T_0} - T_0 \Delta_r S_{T_0}, \quad (24)$$

где $\Delta_r S_{T_0}$ — значение энтропии реакции при температуре T_0 . Изменение энтропии прямо связано с изменением теплоемкости, поэтому, используя (13) и интегрируя, получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r C_p(T)}{T}, \quad (25)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + \int_{T'}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p(T)}{T} dT, \quad (26)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + \int_{T'}^{T_0} \left(A + \frac{B}{T} \right) dT, \quad (27)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + A(T_0 - T') + B \ln \frac{T_0}{T'}. \quad (28)$$

Как известно, в практических расчетах часто, или как правило, пренебрегают указанными

Таблица 1. Значения энтальпии реакций этерификации при разных температурах

Система	T , К	$\Delta_r H_T$, кДж/моль	Литература
Уксусная кислота — этанол — этилацетат — вода	313.15	–3.6	[22]
	298.15	–3.9	[24]
	298.15	–3.7 ^a	[25]
Уксусная кислота — <i>n</i> -бутанол — <i>n</i> -бутилацетат — вода	313.15	–4.7	[23]
	298.15	–4.2 ^b	[26–30]
	298.15	–3.3 ^a	[25]

^aПересчет экспериментальных данных по энтальпии гидролиза.

^bРасчет по данным об энтальпиях образования.

температурными зависимостями энтропии и энтальпии [10, 16, 21] и они принимаются постоянными:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{T_0} - T \Delta_r S_{T_0}. \quad (29)$$

Это вполне оправдано для узких температурных интервалов и/или малых значений теплоты реакции. К сожалению, это приводило и к “аргументированным”, но не вполне корректным выводам о независимости химического равновесия от температуры при малых значениях теплоты реакции. Далее мы рассмотрим конкретные примеры для таких реакций, а именно для двух реакций синтеза сложных эфиров карбоновых кислот. Также очевидно, что для широких диапазонов температур не следует ожидать линейного изменения теплоемкости. Предлагаемые в литературе аппроксимационные уравнения (см., например [21])

$$C_{pi}(T) = b_{i0} + b_{i1}T + b_{i2}T^2, \quad (30)$$

$$C_{pi}(T) = c_{i0} + c_{i1}T + \frac{c_{i2}}{T^2}, \quad (31)$$

$$C_{pi}(T) = d_{i0} + d_{i1}T + d_{i2}T \ln T, \quad (32)$$

где b_{ik} , c_{ik} , d_{ik} — постоянные коэффициенты, также не являются универсальными, и их выбор зависит от природы веществ и температурных интервалов [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможно, одним из практически важных направлений применения соотношений, определяющих смещение химического равновесия, является корреляция экспериментальных данных. В качестве примера рассмотрим температурные смещения химического равновесия в системах уксусная кислота — этанол — этилацетат — вода и уксусная

кислота — *n*-бутанол — *n*-бутилацетат — вода. Как указано выше, выбор этих систем связан, в частности, с небольшими значениями теплот реакций этерификации, которые часто принимают не зависящими от температуры. Вместе с тем, теплоемкости имеют определенные значения и они, в соответствии с формулой (10), должны отразиться на температурном изменении энтальпии. Эти и некоторые другие вопросы обсуждаются далее на основе экспериментальных данных.

Ранее мы получили экспериментальные данные о тепловых эффектах реакции этерификации в этих системах при 313.13 К [22, 23]. Сравнение этих величин с литературными данными для других температур (табл. 1), на первый взгляд, приводит к противоречивому заключению: температурные изменения $\Delta_r H_T$ для двух эфиров носят противоположный характер. Однако, эти изменения незначительно превышают обычные экспериментальные погрешности определения энтальпии реакции, ~0.3 кДж/моль [22]. Кроме того, отметим, что некоторые данные получены не вполне прямым способом. В частности, в работе 1958 года [25], выполненной в известной термохимической группе проф. Wadsö Лундского университета, исследовались процессы гидролиза эфиров: как известно скорость этой реакции мала в сравнении со скоростью этерификации, что также может приводить к существенным погрешностям.

Корреляция данных может быть проведена с привлечением данных о теплоемкостях. Для этого были проанализированы литературные данные [31–80] о теплоемкости чистых веществ при разных температурах. Представленные на рис. 1 графики $C_p(T)$ показывают, что эти зависимости в интервале 298.15 К — 328.15 К близки линейным и, соответственно, для их описания может быть применено уравнение (11). Отметим, что разброс значений C_p для воды (рис. 1е) в рассматриваемом температурном интервале примерно сравним с разбросом C_p для других веществ, то есть невелик. Соответственно, по данным [31–51] значение C_p

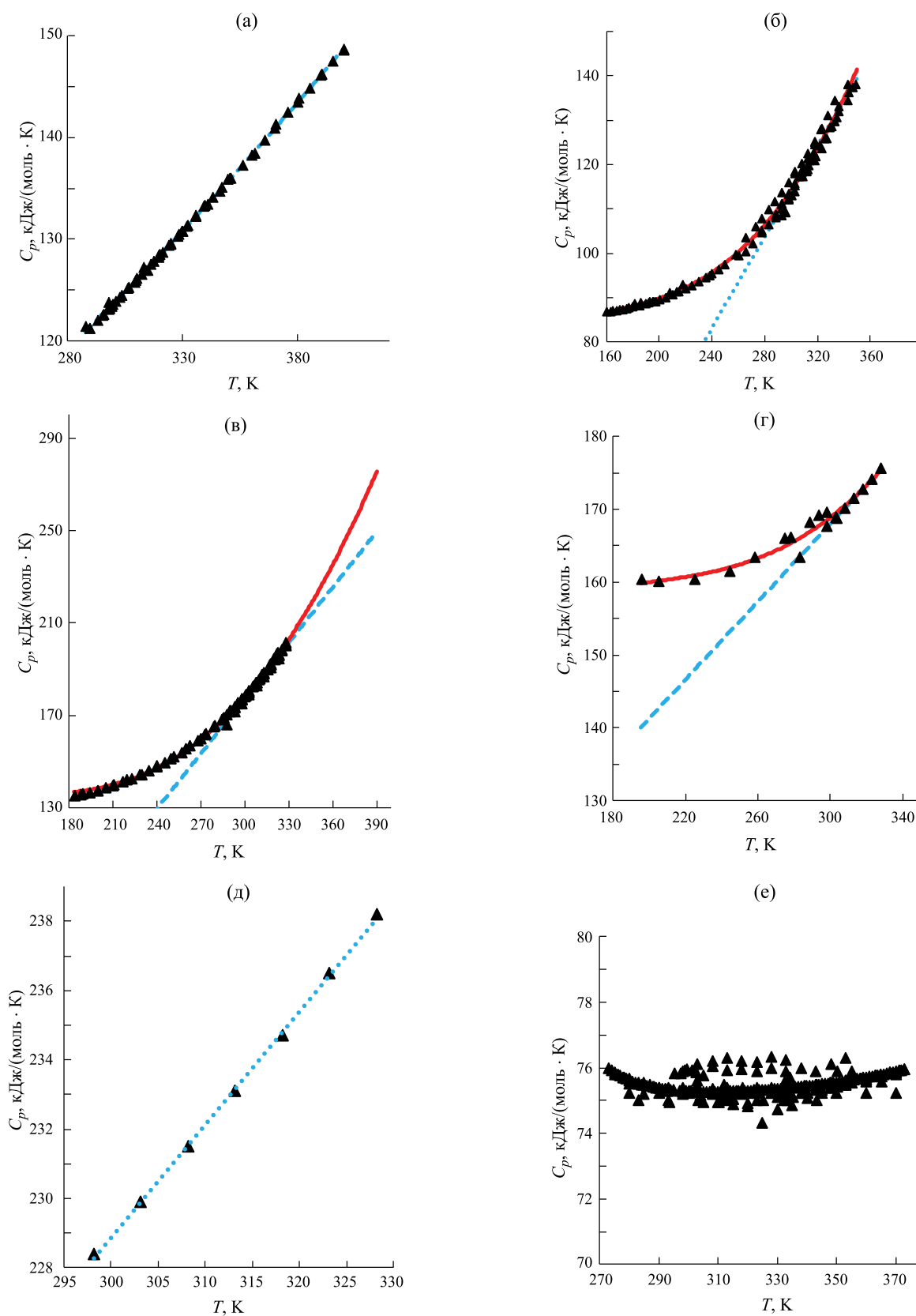


Рис. 1. Зависимости теплоемкости веществ от температуры, $C_p(T)$: а – для уксусной кислоты, б – для этанола, в – для *n*-бутанола, г – для этилацетата, д – для *n*-бутилацетата, е – для воды: (--) – линейная аппроксимация в диапазоне 298.15 К – 328.15 К, (–) – аппроксимация по уравнению (33).

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (12) и (33)

Соединение	a_0		a_1		Источники
$C_p(T) = a_0 + a_1 T$ (12)					
Уксусная кислота	0.24		52.47		[53–59]
<i>n</i> -Бутилацетат	0.33		130.74		[60]
Соединение	f_0	f_1	f_2	f_3	Источники
$C_p(T) = f_0 + f_1 T + f_2 T \ln T + f_3 T^2 \ln T$ (33)					
Этанол	−43.14	7.14	−1.35	0.0006	[61–72]
<i>n</i> -Бутанол	1.33	8.80	−1.71	0.0009	[65, 70, 73–77]
Этилацетат	130.74	7.76	−1.42	0.0005	[60, 78–80]

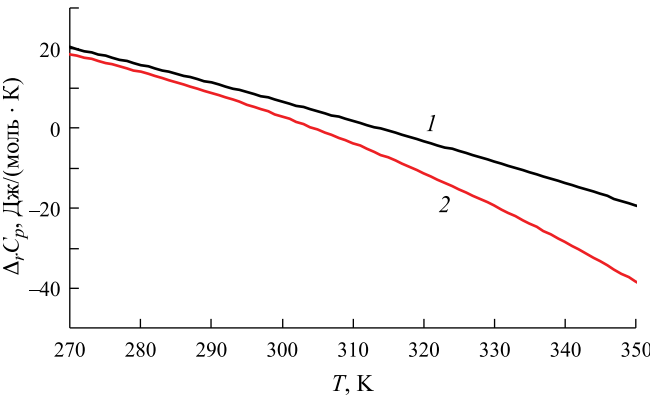


Рис. 2. Зависимости изменения изобарной теплоемкости в ходе реакций синтеза этилацетата (1) и *n*-бутилацетата (2-) от температуры.

для воды (рис. 1е) в интервале 298.15 К – 328.15 К можно считать постоянной величиной. Отметим, что аномальное поведение теплоемкости воды достаточно известно, см. например, [16, 52], но конкретные исследования температурной зависимости [31–51] несколько отличаются, поэтому мы привлекли к оценке C_p для воды указанный большой объем данных.

Для более широкого диапазона, от температуры плавления до температуры кипения, эта тенденция для воды сохраняется: C_p меняется незначительно, в пределах разброса данных разных авторов и имеет значение около 75.5 Дж/(К моль), с погрешностью менее 1%.

Для уксусной кислоты линейная зависимость сохраняется и в широком интервале температур (рис. 1а), поэтому для ее описания достаточно корректно применение уравнения (12); отметим, что более сложные зависимости, уравнения (31) и (32)), приводят к таким же результатам. Имеющиеся литературные данные о C_p *n*-бутилацетата включают только линейный интервал 298.15 К – 328.15 К

(рис. 1д), поэтому мы сочли возможным и в этом случае применять зависимость (12).

Зависимости C_p для этанола, *n*-бутанола и этилацетата от температуры имеют более сложную форму: при более низких температурах наблюдаются существенные отклонения от линейного поведения (рис. 1б–г). Аппроксимация на основе соотношений (30)–(32), в частности, приводит к появлению минимума на кривой $C_p(T)$ для этанола. Это известная проблема применения полиномиальных зависимостей $C_p(T)$: как указывается в литературе (см., например [21]), подобные экстремумы, по-видимому, не имеют физического смысла. Поэтому нами было модифицировано соотношение (32) путем введения дополнительного слагаемого:

$$C_{pi}(T) = f_{i0} + f_{i1}T + f_{i2}T \ln T + f_{i3}T^2 \ln T, \quad (33)$$

где $f_{i0}, f_{i1}, f_{i2}, f_{i3}$, – постоянные коэффициенты. С помощью уравнения (33) удалось достаточно адекватно представить зависимости $C_p(T)$ для указанных веществ как гладкие монотонные функции. Коэффициенты уравнений, описывающих температурную зависимость теплоемкостей всех веществ приведены в табл. 2. Рассчитанные по этим уравнениям и уравнению (11) температурные зависимости изменений изобарной теплоемкости в ходе реакций, $\Delta_r C_p(T)$, приведены на рис. 2.

Далее по уравнению (14), с учетом полученных соотношений для теплоемкостей (табл. 2) были рассчитаны изменения энтальпии реакций в диапазоне 273.15–350.15 К. Пропуская достаточно простые, но громоздкие преобразования, приведем конечные формулы, описывающие зависимости $\Delta_r H(T)$ (Дж/моль)

$$\Delta_r H_T = -1.1 \times 10^{-5} T^3 + 0.21 T^2 + 67.47 T - 0.035 T^2 \ln T - 3.3 \times 10^{-5} T^3 \ln T - 19249, \quad (34)$$

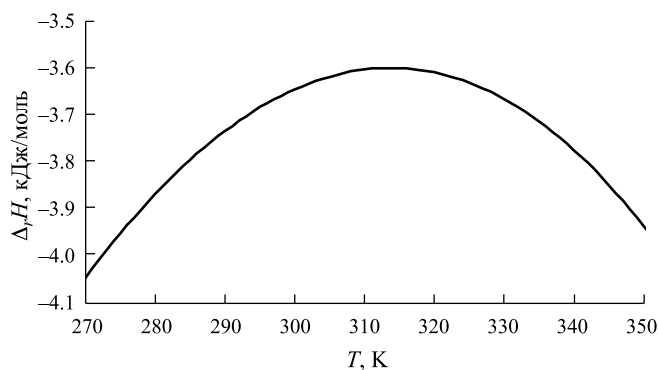


Рис. 3. Зависимость энтальпии реакции этерификации в системе уксусная кислота — этанол — этилацетат — вода от температуры.

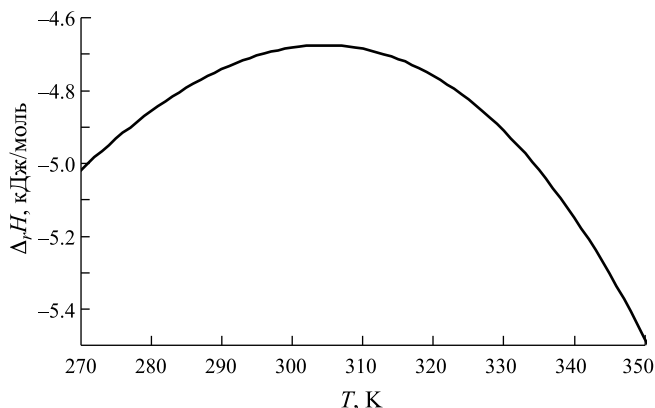


Рис. 4. Зависимость энтальпии реакции этерификации в системе уксусная кислота — *n*-бутанол — *n*-бутилацетат — вода от температуры.

для реакции синтеза этилацетата, в интервале температур от 273.15 К до 350.15 К;

$$\Delta_r H_T = -10^{-4} T^3 - 4.78 T^2 + 152.44 T + 0.86 T^2 \ln T - 3 \times 10^{-4} T^3 \ln T - 15963, \quad (35)$$

для реакции синтеза *n*-бутилацетата, в интервале температур от 273.15 до 350.15 К. Обе зависимости представлены на рис. 3, 4.

Экстремумы на обеих зависимостях не являются исключительным явлением. Это обосновывается как некоторыми экспериментальными данными, например [81], так и непосредственно видом аналитических зависимостей, используемых для представления температурного изменения энтальпии реакций [16, 21, 82]. Кроме того, если ограничиться указанным выше линейным температурным интервалом 298.15–328.15 К, то, с учетом погрешности калориметрического анализа (~ 0.3 кДж/моль), $\Delta_r H$ для обеих систем можно считать постоянной величиной. Сравнение расчетных данных с экспериментальными [22, 24, 25] и [23, 25, 26–30] при 298.15 К подтверждает их согласованность, с учетом экспериментальной погрешности. Таким образом, в данных случаях, определение величины энергии Гиббса реакций, соответственно, констант химического равновесия для разных температур, может проводиться по уравнениям Гиббса–Гельмгольца при условии $\Delta_r H = \text{const}$.

Вернемся вновь к широкому интервалу температур и сравним результаты расчета энергии Гиббса с учетом зависимости энтальпии веществ от температуры и при пренебрежении этой зависимостью. В первом случае подставим соотношения (34) и (35) для энтальпии в уравнение Гиббса–Гельмгольца (8). Для определения константы интегрирования использовали литературные данные

об энтальпии химической реакции [22, 23], энтропии чистых веществ [32, 60, 83–86] и корреляцию температурной зависимости константы равновесия реакции синтеза *n*-бутилацетата [87], так как непосредственная информация об энтропии *n*-бутилацетата в литературе, по нашим сведениям, отсутствует. Полученные, после интегрирования и преобразований, зависимости для реакции синтеза этилацетата и *n*-бутилацетата представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Там же приведены кривые $\Delta_r G(T)$, рассчитанные по уравнению (8) в предположении о независимости величин энтальпии веществ от температуры.

Эти результаты показывают, что зависимость энергии Гиббса рассматриваемых реакций этерификации в интервале температур 298.15–328.15 К (т.е. и в интервале линейности теплоемкостей) близка к линейной, и допущение о независимости от температуры энтальпии выполняется с хорошей точностью. Кроме того, линейный характер зависимости энергии Гиббса при наличии максимума на кривой энтальпии может указывать на весомый вклад энтропийного фактора ($T\Delta_r S$) в энергию Гиббса при данных температурах.

Вклад энтропии в температурное смещение химического равновесия можно определить по уравнению (24). В то же время, изменение энтропии можно вычислить независимо, с учетом полученных соотношений для теплоемкости. Для иллюстрации ограничимся реакцией синтеза этилацетата. Энтропия этой реакции при 298.15 К ($\Delta_r S_{298.15 \text{ К}}^{\circ} = 10.8$ Дж/К·моль) была рассчитана по формуле (24) и данным [32, 83–86]. Далее, после подстановки соотношений (12) и (33) для теплоемкостей (см. табл. 2) в уравнение (26), некоторых преобразований и интегрирования, получили формулу для температурного изменения энтропии данной реакции

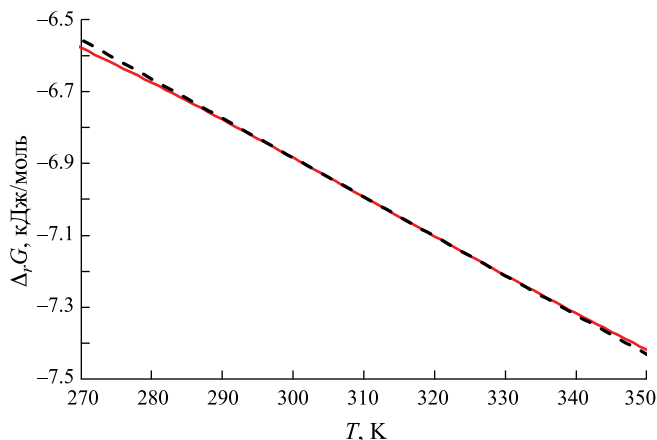


Рис. 5. Зависимости энергии Гиббса реакции синтеза этилацетата от температуры: — с учетом температурной зависимости энтальпии, -- пренебрегая температурной зависимостью энтальпии.

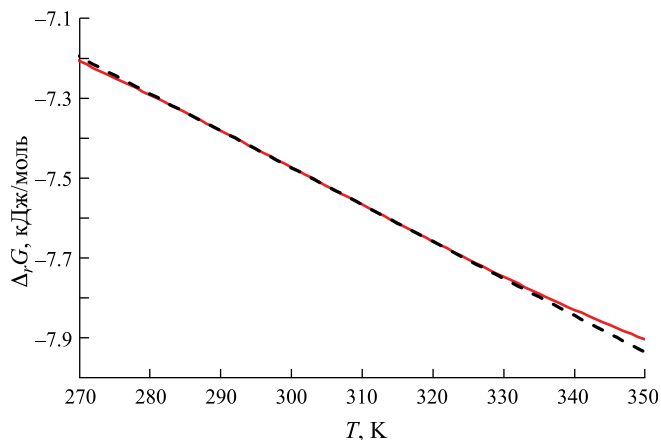


Рис. 6. Зависимости энергии Гиббса реакции синтеза *n*-бутилацетата от температуры: — с учетом температурной зависимости энтальпии, -- пренебрегая температурной зависимостью.

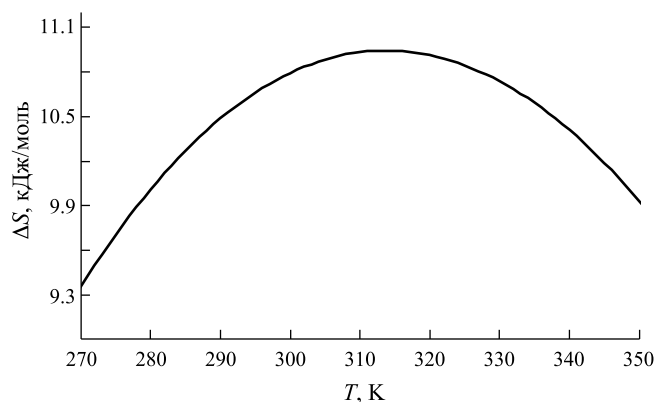


Рис. 7. Зависимость энтропии реакции синтеза этилацетата от температуры.

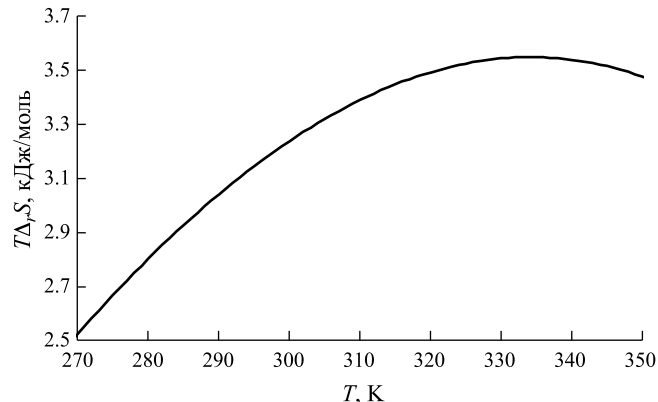


Рис. 8. Зависимость энтропийного вклада $T\Delta_r S$ в энергию Гиббса реакции синтеза этилацетата от температуры.

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T = \Delta_r S_{T'} + 67.47 \ln \frac{T}{T'} + 0.45(T - T') + \\ + 2.5 \times 10^{-5}(T^2 - T'^2) - 0.07(T \ln T - T' \ln T') - \\ - 5 \times 10^{-5}(T^2 \ln T - T'^2 \ln T'). \end{aligned} \quad (36)$$

Зависимость $\Delta_r S(T)$ иллюстрируется рис. 7, зависимость энтропийного вклада $T\Delta_r S$ в энергию Гиббса рис. 8. Расчет по уравнению (36) для 313.15 К дает следующее значение энтропии реакции синтеза этилацетата: $\Delta_r S_{313.15 \text{ К}} = 10.9 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Незначительное изменение энтропии реакции также, как и в случае энтальпии, позволяет считать ее примерно постоянной в интервале 298.15 К – 328.15 К.

В целом значения энтропийного фактора $T\Delta_r S$ сопоставимы с величиной энтальпии реакции

(рис. 8). Однако в более широком температурном диапазоне становятся заметными отклонения от линейной зависимости (рис. 6). Аналогичные результаты (здесь не приводятся) получены для реакции синтеза *n*-бутилацетата.

В заключение приведем найденные значения энергии Гиббса и энтальпии для обеих реакций. Для реакции синтеза этилацетата значения энергии Гиббса составили: –6.8 кДж/моль (298.15 К); –7.0 кДж/моль (313.15 К); –7.2 кДж/моль (328.15 К). Для реакции синтеза *n*-бутилацетата: –7.5 кДж/моль (298.15 К); –7.6 кДж/моль (313.15 К); –7.7 кДж/моль (328.15 К). Значения энтальпии для реакции синтеза этилацетата составили –3.66 кДж/моль (298.15 К) и –3.65 кДж/моль (328.15 К); для реакции синтеза *n*-бутилацетата: –4.69 кДж/моль (298.15 К); –4.87 кДж/моль (328.15 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен анализ возможностей оценки смещения химического равновесия на основе термодинамических соотношений. Исследованы варианты учета температурного смещения равновесия на основе уравнений Гиббса–Гельмгольца, включая возможные схемы расчета. В частности, проанализированы значения энтальпийных и энтропийных вкладов в величину температурного смещения химического равновесия. Конкретные расчеты проведены для двух систем с реакциями синтеза сложного эфира, этилацетата и н-бутилацетата. Предложено интерполяционное уравнение (33), более адекватно описывающее изменение теплоемкости сложных эфиров с температурой. Для этих систем, в определенном диапазоне температур, оказывается возможным применять линейное приближение для оценки температурного смещения энергии Гиббса. Для энтальпии реакции зависимость от температуры незначительна, практически в пределах точности обычного эксперимента. Тем не менее, расчеты показывают определенную и измеримую зависимость энергии Гиббса реакции, соответственно, константы химического равновесия, от температуры. Полученные данные, в целом, согласуются с результатами экспериментов. Результаты могут быть полезны для практической организации процессов синтеза эфиров карбоновых кислот и других соединений в химической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: результаты анализа смещения химического равновесия реакций синтеза сложных эфиров – в рамках проекта РНФ №№ 20-73-10007 (<https://rscf.ru/project/20-73-10007/>). Теоретическая часть поддержана грантом РНФ № 21-13-00038.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эренфест П. // Журн. Русск. физ.-хим. об-ва (часть физич.). 1909. Т. 41. С. 347.
2. Münster A. Classical Thermodynamics. London, New York, Sydney, Toronto: Wiley Interscience, 1970. 387 p.
3. Plank M. // Ann. Phys. 1934. V. 19. P. 759.
4. Epstein P.S. Text book of Thermodynamics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1937. 406 p.
5. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1–2. Л.: изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
6. Русанов А.И., Шульц М.М. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1960. № 4. С. 60.
7. Тойкка А.М. Принцип Ле Шателье – Брауна и некоторые вопросы теории устойчивости. В кн. “Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений”. Вып. 7. Под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. Л.: изд-во ЛГУ, 1985. С. 31.
8. Toikka A.M. Stability of Chemical and Phase Equilibrium: Alternative forms of Equations for Thermodynamic Analysis. In Mathematical Chemistry; Hong, W.I., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: Singapore. 2010. P. 509.
9. Gromov D., Toikka A. // Entropy. 2020. V. 22. P. 1113. DOI: 10.3390/e22101113.
10. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
11. Gitterman M., Steinberg V. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 847. DOI: 10.1063/1.433076.
12. Toikka A.M. // Вестн. Санкт-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1994. Вып. 3 (№ 18). С. 62.
13. Toikka A.M., Toikka M.A., Trofimova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. No. 4. P. 741. DOI: 10.1007/s11172-012-0106-6.
14. Kondepudi D., Prigogine I. Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 523 p.
15. Toikka A.M., Jenkins J.D. // Chem. Eng. J. 2022. V. 89. P. 1. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00310-2.
16. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: “Химия”, 1970. 519 с.
17. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: изд-во МГУ, 1987. 192 с.
18. Вревский М.С. Работы по теории растворов. М.: изд-во АН СССР, 1953. 336 с.
19. Сторонкин А.В. О выводах и границах применимости законов М.С. Вревского. В кн.: Вревский М.С. Работы по теории растворов. М.: изд-во АН СССР, 1953. С. 311.
20. Gibbs J.W. The Collected Works. V. 1. Thermodynamics. London: Longmans and Green, 1931. 461 p.
21. Каранетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
22. Golikova A., Tsvetov N., Samarov A., et al. // J. Therm. Anal. & Calorim. 2020. V. 139. P. 1301. DOI: 10.1007/s10973-019-08488-y.
23. Golikova A., Anufrikov Y., Shasherina A., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. (In press).
24. Wiberg K.B., Waldron R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 7697.
25. Wadsö I., Bjerrum J., Trætteberg M., et al. // Acta Chem. Scand. 1958. V. 12. P. 630.
26. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. New York: Chapman and Hall, 1986. 792 p.

27. *Wadso I.* // *Acta Chem. Scand.* 1966. V. 20. P. 544.
28. *Steele W.V., Chirico R.D., Cowell A.B., et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. V. 42. P. 1066.
29. *Chase M.W. Jr.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* Monograph 9. 1998. P. 1.
30. *Mosselman C., Dekker H.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1975. V. 1. P. 417.
31. *Osborne N.S., Stimson H.F., Ginnings D.C.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)* 1939. V. 23. P. 197.
32. *Сирота А.М.* // *Инж.-физ. журн.* 1963. Т. 6. № 11. С. 52.
33. *Nan Z., Liu B., Tan Z.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 915.
34. *Nan Z.D., Tan Z.C.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 76. P. 955.
35. *Ficke L.E., Rodriguez H., Brennecke J.F.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. P. 2112.
36. *Yang C., Ma P., Jing F., Tang D.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2003. V. 48. P. 836.
37. *Yang C., Ma P., Xia S.* // *J. Chem. Eng. Chinese Universities.* 2002. V. 16. P. 479.
38. *Garcia-Miaja G., Troncoso J., Romani L.J.* *Chem. Thermodyn.* 2009. V. 41. P. 161.
39. *Zhao X., Lu S., Gu Z., Liu Z.-G.* // *J. Xi'an Jiaotong Univ.* 2005. V. 39 № 9. P. 958.
40. *Olson J.D.* // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 185. P. 209.
41. *Li W., Xue F., Cheng R.-S.* // *Chem. J. Chinese Universities.* 2005. V. 26. № 12. P. 2310.
42. *Castagnolo M., Inglese A., Petrella G., et al.* // *Thermoch. Acta.* 1981. V. 44. P. 67.
43. *Burgdorf R., Zocholl A., Arlt W., et al.* // *Fluid Phase Equilib.* 1999. V. 164 № 2. P. 225.
44. *Lourenco M.J. V., Santos F.J. V., Ramires M.L. V., Nieto de Castro C.A.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2006. V. 38. № 8. P. 970.
45. *Harris F., Kurnia K.A., Mutalib M.I.A., Murugesan T.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. № 1. P. 547.
46. *Diedrichs A., Gmehling J.* // *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 244. № 1. P. 68.
47. *Archer D.G., Carter R.W.* // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104. P. 8563.
48. *Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J.* // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 998.
49. *Egan E.P., Luff B.B.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1966. V. 11. P. 192.
50. *Egan E.P., Luff B.B.* // *Ibid.* 1966. V. 11. P. 194.
51. *Rodante F., Marrosu G.* // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 136. P. 209.
52. *Фен Дж.* “Машины, энергия, энтропия”, Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. С. 336.
53. *Comelli F., Righetti M.C., Francesconi R.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 306. P. 37.
54. *Martin J.F., Andon R.J. L.* // *J. Chem. Thermod.* 1982. V. 14. P. 679.
55. *Yang C., Ma P., Tang D., et al.* // *Chin J. Chem. Eng.* 2002. V. 10(5). P. 604.
56. *Dai L.-Y., Li Q., Lei, M., Chen, Y.-Q.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55(4). P. 1704.
57. *Radulescu D., Jula O.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1934. V. 26. P. 390.
58. *Timofeev W.* // *Izv. Kiewer Polytech. Inst.* 1905. V. 20. P. 1.
59. *Casanova C., Wilhelm E., Grolier J.-P.E., Kehiaian H.V.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. P. 241.
60. *Oswal S.L., Oswal P., Modi P.S., et al.* // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 410. P. 1.
61. *Альпер Г.А., Пешеходов П.Б., Нукифоров М.Ю., Крестов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. С. № 3. С. 652.
62. *Stephens M., Olson J.D.* // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 76. P. 79.
63. *Peleteiro J., Troncoso J., Gonzalez-Salgado D., Valencia J.L., Souto-Caride M.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. V. 37. P. 935.
64. *Benson G.C., D'Arcy P. J.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1982. V. 27. P. 439.
65. *Rubini K., Francesconi R., Bigi A., et al.* // *Thermochim. Acta.* 2007. V. 452. № 2. P. 124.
66. *Kauer E., Bittrich H.-J.* // *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. “Carl Schorlemmer” Leuna-Merseburg.* 1965. V. 7. № 2. P. 73.
67. *Garcia-Miaja G., Troncoso J., Romani L.* // *Fluid Phase Equilib.* 2008. V. 274. P. 59.
68. *Fortier J.-L., Benson G.C.* // *J. Chem. Thermod.* 1976. V. 8. P. 411.
69. *Pedersen M.J., Kay W.B., Hershey H.C.* // *Ibid.* 1975. V. 7. P. 1107.
70. *Williams J.W., Daniels F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1924. V. 46. P. 903.
71. *Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. V. 51. P. 779.
72. *Николаев П.Н., Рабинович И.Б., Лебедев Б.В.* // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41. С. 1294.
73. *Counsell J.F., Hales J.L., Martin J.F.* // *Trans. Faraday Soc.* 1965. V. 61. P. 1869.
74. *Zorebski E., Chorazewski M., Tkaczyk M.* // *J. Chem. Thermod.* 2005. V. 37. P. 281.
75. *Zorebski E., Goralski P.* // *Ibid.* 2007. V. 39. P. 1601.
76. *Gates J.A., Wood R.H., Cobos J.C., et al.* // *Fluid Phase Equilib.* 1986. V. 27. P. 137.
77. *Fulem M., Ruzicka K., Ruzicka V.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 382. P. 119.
78. *Жданов А.К.* // *Журн. общ. химии.* 1945. Т. 15. С. 895.
79. *Costas M., Patterson D.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1985. V. 81. P. 2381.

80. *Parks G.S., Huffman H.M., Barmore M.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 2733.
81. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Чуркина А.Ю., Шабанова А.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1027.
82. *Карякин Н.В.* Основы химической термодинамики: Учеб. пособие для вузов. М.: Издательский центр "Академия", 2003. С. 464.
83. *Haida O., Suga H., Seki S.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 1133.
84. *Parks G.S., Huffman H.M., Barmore M.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 2733.
85. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984, 1.
86. *Chase M.W.* NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1–1951.
87. *Grob S., Hasse H.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. № 1. P. 92.

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 661.857.7:547.442:661.715.4:536.42

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ (ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТО) (ЦИКЛООКТАДИЕН-1,5) СЕРЕБРА (I)

© 2024 г. К. В. Жерикова^{a, *}, Е. С. Викулова^a, Д. П. Пищур^a, Н. Б. Морозова^a

^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.12.2023 г.

После доработки 09.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Получены новые данные о термическом поведении и процессах парообразования и плавления (гексафторацетилацетонато)(циклооктадиен-1,5) серебра, $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_n$ ($n = 1, 2$). Синтезированная и охарактеризована димерная форма комплекса. Конденсированная фаза исследована методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии, проведена оценка его термической устойчивости и качественной летучести, определены температура, энтальпия и энтропия плавления комплекса. Показано, что соединение сверхчувствительно к нагреванию, что делает невозможным определение надежных термодинамических характеристик экспериментальным путем. С использованием стандартизованных величин энтальпий и энтропий процессов сублимации и плавления подобных разнолигандных комплексов меди(I) и иридия(I) вычислены термодинамические характеристики по процессам испарения этих хелатов. Последние использованы при построении корреляций “структура–летучесть”, которые позволили оценить необходимые величины фазовых переходов целевого комплекса серебра. Предложен подход к оценке термодинамических свойств комплексов состава $[\text{M}(\text{cod})(\beta\text{-dik})]_n$ с целью определения оптимальных условий осаждения металлосодержащих покрытий.

Ключевые слова: энтальпия и энтропия парообразования и плавления, комплексы серебра(I), меди(I) и иридия(I), β -дикетонат, циклооктадиен

DOI: 10.31857/S0044453724090163, EDN: ONEGMH

Комплекс (гексафторацетилацетонато)(циклооктадиен-1,5) серебра $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ [1] является одним из немногих эффективных прекурсоров, который может быть использован в газофазных процессах формирования покрытий и наночастиц серебра [2–4], например, на материалах современных имплантатов как компонентов гетероструктур с активной антибактериальной поверхностью [5]. Однако, необходимые для успешной реализации газофазных экспериментов количественные данные о процессах парообразования (температурные зависимости давления насыщенных паров, энтальпия, энтропия) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) по этому соединению отсутствуют. В литературе представлена весьма скудная информация о физико-химических свойствах соединения: доказано его димерное строение в кристаллической фазе [6] и определена точка плавления [4]. Одной из причин сложившейся ситуации является невозможность проведения каких-либо экспериментальных исследований из-за

термической нестабильности комплекса и его чувствительности к свету. Решением проблемы может стать разработка и использование подхода, базирующегося на корреляциях и обобщениях, который позволит проводить оценку свойств комплекса.

Ранее нами были изучены два аналога комплекса — $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [7] и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [8]. Сравнение их термических свойств показало, что полученные данные могут быть перенесены на изолигандные соединения других металлов(I) [7].

В фокусе настоящей работы находится исследование комплекса $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ и оценка термодинамических параметров (сублимация и испарение) этого соединения с привлечением данных по его ближайшим аналогам, $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ (CAS No. 152337-99-0) проводили по реакции 10%-ного избытка Ag_2O с циклооктадиеном (cod) и β -дикетоном

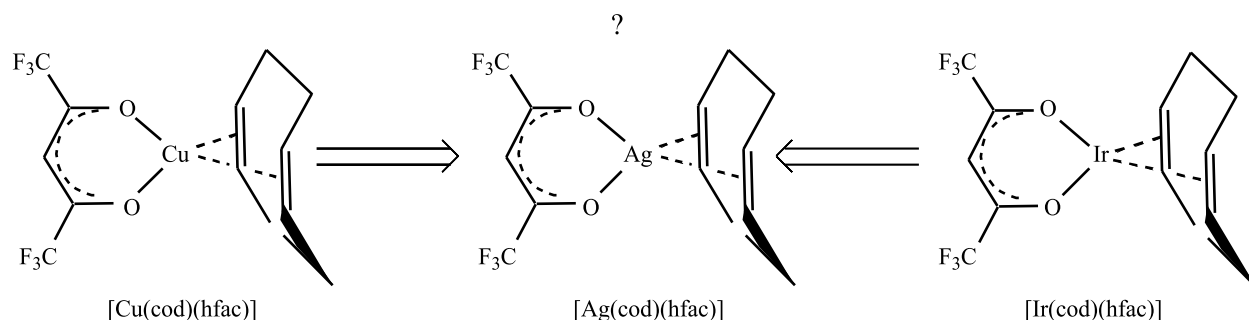


Рис. 1. β -Дикетонатные комплексы металлов(I).

(Hhfac) в дихлорметане согласно методике [6]. После отделения непрореагировавшего оксида, целевой комплекс очищали кристаллизацией из CH_2Cl_2 при 200 К. Выход 40%. Соединение является кристаллическим веществом белого цвета.

Чистоту полученного продукта подтверждали с помощью ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Спектр ПМР зарегистрирован на спектрометре Bruker Avance 500 Plus (^1H 500.129 МГц) в растворе CDCl_3 при 298 К (δ , м.д.): 6.09 с., 4H (CH, cod), 5.81 с., 1H (CH, hfac), 2.53 с., 8H (CH_2 , cod). Элементный анализ на содержание С, Н, F выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН, НИОХ СО РАН, на элементном анализаторе Euro EA3000 и спектрофотометре Agilent Cary-60 [9, 10]. Для $\text{Ag}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{O}_4$ (мас. %) найдено: С, 36.8; Н, 3.2; F, 27.0; вычислено: С, 36.9; Н, 3.1; F, 26.9. По совокупности чистота образца составила не ниже 99.5%.

Комплексный термический анализ (ТГ/ДТА), включающий одновременное проведение термогравиметрического и дифференциального термического анализа, выполнен на приборе Iris Netzsch TG 209 F1. Эксперименты осуществляли в условиях, аналогичных тем, в которых проводилась съемка образцов $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [7] и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [11] – в атмосфере гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 303–540 К (скорость нагрева 10 К/мин) в тиглях (Al) открытого типа, масса образца составляла 11.004 мг (погрешность взвешивания 0.001 мг).

Калориметрические измерения проведены в дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока NETZSCH DSC204 F1 Phoenix. Навески вещества составляли 9–11 мг (погрешность взвешивания 0.01 мг) и при проведении опытов находились в открытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Образец нагревали со скоростью 9 К/мин в атмосфере аргона. Процедура и техника эксперимента подробно описаны ранее [12]. Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (Hg, In, Sn, Bi, Zn), составила

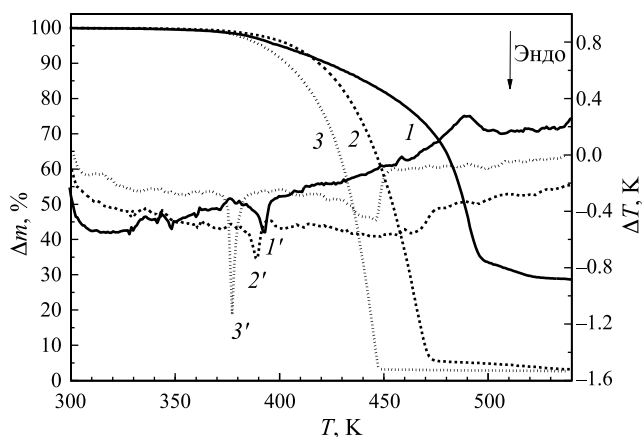


Рис. 2. ТГ/ДТА-кривые $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ (1/1'), $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (2/2') [7], $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (3/3') [11].

менее 3% (Свидетельство о поверке № С-С/02-02-2022/129404261).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое исследование

Образец $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ сохраняет первоначальную массу примерно до 360 К, при дальнейшем повышении температуры начинается паробразование вещества, сопровождающееся его значительным разложением, которое завершается к 500 К (рис. 2). Масса нелетучего остатка составляет ~ 29%. Потеря массы образца начинается после плавления. Обнаруженный на ДТА-кривой единственный эндоэффект при температуре 392 К относится к плавлению, значение прекрасно согласуется с результатами ДСК.

С целью сравнения на график нанесены ТГ/ДТА-кривые для медного [7] и иридиевого [11] аналогов комплекса (рис. 2). В отличие от целевого соединения, эти хелаты термически стабильны и имеют более низкие температуры плавления – 375 К ($[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$) и 389 К ($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$). Комплекс с тяжелым атомом иридия $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$

Таблица 1. Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$), стандартные энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ$) плавления разнолигандных комплексов Ag(I), Cu(I) и Ir(I), полученные методом ДСК

Комплекс	M, г/моль	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(T_{\text{пл}})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ(T_{\text{пл}})$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ$ (298.15 К), кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ$ (298.15 К), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
[Ag(cod)(hfac)] ₂	846.20	393.0 ± 0.5	50.6 ± 1.5	128.8 ± 3.8	50.4 ± 1.5	128.1 ± 3.8
[Cu(cod)(hfac)]	378.78	375.2 ± 0.5 [7]	32.7 ± 1.0 [7]	87.2 ± 2.6 [7]	28.1 ± 1.7	73.4 ± 4.5
[Ir(cod)(hfac)]	507.45	390.3 ± 0.5 [8]	20.0 ± 0.3 [8]	51.2 ± 0.6 [8]	14.5 ± 1.7	35.0 ± 4.1

Примечание. К значениям температур плавления, энтальпий и энтропий плавления приведены комбинированные расширенные неопределенности (доверительный интервал 95%); энтальпия и энтропия плавления при температуре плавления отнесена к 298.15 К по уравнениям (6), (7), погрешности от температурного отнесения оценены в 30% от общей величины отнесения [13].

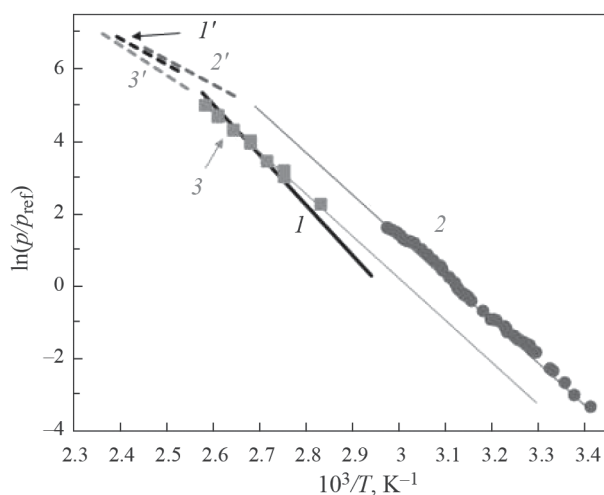


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенных паров над веществами в кристаллической, [Ag(cod)(hfac)]₂ (1, линия — эта работа), [Cu(cod)(hfac)] (2, • — [7]), [Ir(cod)(hfac)] (3, ■ — [8]), и жидкой фазах, [Ag(cod)(hfac)] (1', пунктир — эта работа), [Cu(cod)(hfac)] (2', пунктир — эта работа), [Ir(cod)(hfac)] (3', пунктир — эта работа), $p_{\text{ref}} = 1$ Па.

обладает лишь незначительно меньшей летучестью по сравнению с [Cu(cod)(hfac)] (454 К vs 435 К при 50% потере массы). Адекватное сравнение летучести с серебряным комплексом невозможно из-за крайней нестабильности последнего.

Калориметрическое исследование комплекса [Ag(cod)(hfac)]₂ проведено с разными навесками образца; в обработку включали данные только первого нагрева. Полученные значения температуры ($T_{\text{пл}}$) и термодинамических величин энтальпии ($\Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(T_{\text{пл}})$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}}S_m^\circ(T_{\text{пл}})$) плавления с погрешностями для 95% доверительного интервала представлены в табл. 1.

Оценка термодинамических характеристик парообразования

Поскольку получить экспериментальные данные по летучести комплекса [Ag(cod)(hfac)]₂ крайне затруднительно ввиду его нестабильности, мы воспользовались информацией о процессах парообразования аналогичных комплексов меди и иридия. Данные по давлению насыщенных паров над кристаллическими [Cu(cod)(hfac)] и [Cu(cod)(hfac)] и соответствующие термодинамические характеристики, опубликованные нами ранее [7, 8], приведены на рис. 3 и в табл. 2. Сравнение показало, что летучесть комплекса с медью, имеющей атомную массу в три раза меньшую, чем иридий, отличается не более чем на 0.5 порядка. Такое незначительное влияние центрального атома на термические свойства данного класса соединений позволяет переносить полученные данные на изолигандные соединения других металлов(I).

Однако, целевой комплекс серебра является димером [Ag(cod)(hfac)]₂ в твердой фазе [6], что, безусловно, должно быть учтено. Поскольку сохранение димерной формы соединения в жидкой фазе маловероятно, и плавление вещества, скорее всего, сопровождается его мономеризацией, целесообразно проводить сравнение термодинамических величин, относящихся к процессу испарения [M(cod)(hfac)] (M=Cu, Ir). С этой целью, используя фундаментальные соотношения 1, 2, мы рассчитали значения стандартных молярных энтальпий, $\Delta_{\text{исп}}H_m^\circ(T)$, и энтропий, $\Delta_{\text{исп}}S_m^\circ(T)$, испарения комплексов [Cu(cod)(hfac)] и [Ir(cod)(hfac)] (табл. 2):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{исп}}H_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_{\text{субл}}H_m^\circ(298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{пл}}H_m^\circ(298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 2. Стандартная молярная энтальпия $\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(T_{\text{ср}})$ и стандартная молярная энтропия $\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(T_{\text{ср}})$ сублимации или испарения $[M(\text{cod})(\text{hfac})]_n$ при средней температуре ($T_{\text{ср}}$) экспериментального интервала ΔT и при 298.15 К

Соединение	Метод	$\Delta T (T_{\text{ср}}), \text{ К}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(T_{\text{ср}}), \text{ кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(T_{\text{ср}}), \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} H_m^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ кДж моль}^{-1}$	$\Delta_{\text{субл/исп}} S_m^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$
[Cu(cod)(hfac)] сублимация [7]	К	293–337 (314.6)	94.8 ± 1.5	200.9 ± 3.2	95.8 ± 3.1	203.5 ± 6.6
[Cu(cod)(hfac)] испарение	КР	—	—	—	67.7 ± 3.5	130.1 ± 8.0
[Ir(cod)(hfac)] сублимация [7, 8]	П	353–387 (370.2)	91.7 ± 2.0	182.7 ± 4.0	96.0 ± 2.6	196.0 ± 5.0
[Ir(cod)(hfac)] испарение	КР	—	—	—	81.5 ± 3.1	161.0 ± 6.5
[Ag(cod)(hfac)] ₂ сублимация	СС	—	—	—	122.9 ± 5.0	± 11
[Ag(cod)(hfac)] испарение	СС	—	—	—	72.5 ± 4.8	± 10

Примечание. К значениям энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределённости (доверительный интервал 95%); К – эффузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы; П – метод потока; КР – косвенный расчет по уравнениям (1), (2) с использованием экспериментальных значений энтальпий плавления из табл. 1; СС – оценка с использованием корреляций “структура-свойство” (см. текст).

$$\Delta_{\text{исп}} S_m^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_{\text{субл}} S_m^\circ(298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(298.15 \text{ К}), \quad (2)$$

Термодинамические характеристики процесса сублимации при 298.15 К (табл. 2) были опубликованы нами ранее [7, 8]. Статистическую обработку экспериментальных данных по давлению насыщенных паров над этими двумя хелатами проводили в соответствии с трехпараметрическим уравнением [14, 15]:

$$R \ln(p/p_{\text{ref}}) = a + b/T + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ \ln(T/T_o), \quad (3)$$

где a и b – подгоночные параметры, $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ$ – разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и кристаллической фаз, T_o – произвольная температура, выбранная нами равной 298.15 К, $p_{\text{ref}} = 1$ Па. Стандартная молярная энтальпия, $\Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T)$ и энтропия, $\Delta_{\text{субл}} S_m^\circ(T)$, сублимации при температуре T получены из уравнения (3) следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T) = -b + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ T, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{субл}} H_m^\circ(T)/T + R \ln(p/10^5 p_{\text{ref}}). \quad (5)$$

Термодинамические характеристики процесса плавления при температуре плавления были

отнесены к 298.15 К с помощью уравнений Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{пл}} H_m^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{пл}} H_m^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ [T_{\text{пл}} - 298.15] - \Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ [T_{\text{пл}} - 298.15], \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{пл}} S_m^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ \ln(T_{\text{пл}}/298.15) - \Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ \ln(T_{\text{пл}}/298.15). \quad (7)$$

Результаты отнесения приведены в табл. 1.

Необходимые величины $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ(298.15 \text{ К})$ и $\Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^\circ(298.15 \text{ К})$ (разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и жидкой фаз) мы оценили с помощью эмпирических уравнений, предложенных в работе Чикоса и Акри [16]:

$$-\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ = 0.75 + 0.15 C_{p,m}^\circ(\text{кр.}), \quad (8)$$

$$-\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^\circ = 10.58 + 0.26 C_{p,m}^\circ(\text{ж.}). \quad (9)$$

Значения молярных изобарных теплоемкостей кристаллической и жидкой фаз, $C_{p,m}^\circ(\text{кр./ж.}, 298.15 \text{ К})$, мы приняли одинаковыми для всех трех соединений в мономерной форме, равными соответствующим теплоемкостям иридиевого хелата

$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})] - 384.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $415.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [8], поскольку, как уже было показано нами [17], экспериментальные значения теплотемкостей изолигандных β -дикетонатных комплексов металлов мало зависят от типа металла. В случае димера $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ мы удвоили значение, получив $C_{p,m}^{\circ}$ (кр., 298.15 K) = $796.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$. Оцененные с помощью этих значений и эмпирических уравнений (8), (9) величины $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ}$ (298.15 K) = $-58.4 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для $[\text{M}(\text{cod})(\text{hfac})]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ir}$), $\Delta_{\text{исп}} C_{p,m}^{\circ}$ (298.15 K) = $-118.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для $[\text{M}(\text{cod})(\text{hfac})]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ir}$) и $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ}$ (298.15 K) = $-116.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ использовали при отнесении к стандартной температуре необходимых термодинамических величин, описывающих процессы плавления, испарения и сублимации (табл. 1, 2).

На примере *трис*-ацетилацетонатов металлов нами было показано, что значения энтальпий и энтропий испарения при 298.15 K связаны линейной зависимостью с молярной массой комплексов [17]. В отсутствии каких-либо данных по парообразованию комплексов серебра, мы предположили, что линейная корреляция сохранится и для обсуждаемых комплексов (I). По линейной зависимости между энтальпиями и энтропиями испарения $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ и молярными массами комплексов мы оценили соответствующие величины по целевому $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (табл. 2). С использованием оцененных значений, данных по процессу плавления (табл. 1) и фундаментальных соотношений (1), (2) также были рассчитаны энтальпия и энтропия сублимации димера $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ (табл. 2). Кроме того, воспользовавшись уравнениями (3)–(5) и полученными в рамках данной работы термодинамическими величинами, путем решения обратной задачи мы получили рабочие уравнения, описывающие температурные зависимости давления паров над кристаллическими и жидкими комплексами $[\text{M}(\text{cod})(\text{hfac})]_n$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ir}$):

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{480.9}{R} - \frac{157520}{RT} - \frac{116.1}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$, (10)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{355.4}{R} - \frac{107840}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]$, (11)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{358.5}{R} - \frac{113250}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [7], (12)

$$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{344.52}{R} - \frac{103060}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$, (13)

$$\ln \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) = \frac{349.7}{R} - \frac{113360}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для кристаллического $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [7], (14)

$$\ln \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) = \frac{375.4}{R} - \frac{116860}{RT} - \frac{118.6}{R} \ln \frac{T}{298.15}$$

для жидкого $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$. (15)

Таким образом, предложен подход к оценке термодинамических параметров парообразования, которые могут использоваться при проведении прецизионных газодиффузионных процессов осаждения покрытий из комплексов состава $[\text{M}(\text{cod})(\text{hfac})]_n$. Результаты исследования термодинамических свойств комплексов меди (I) и иридия (I) позволили оценить термодинамические параметры процессов парообразования $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_n$, который является одним из немногих эффективных прекурсоров для осаждения Ag наночастиц и пленочных структур. Алгоритм может быть усовершенствован посредством проведения дополнительных термодинамических экспериментов, обработки имеющихся данных по M(I)-содержащим комплексам, а также *бис*-комплексам других металлов.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за возможность получения первичных калориметрических и спектроскопических данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-15-00222-П).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Golrokhi Z., Chalker S., Sutcliffe Ch.J., Potter R.J. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 789. doi 10.1016/j.apsusc.2015.12.127.
2. Piszczek P., Radtke A. // Noble and Precious Metals – Properties, Nanoscale Effects and Applications / Eds. Seehra M.S., Bristow A.D. London: IntechOpen, 2018. P. 187. doi 10.5772/intechopen.71571
3. Baum Th.H., Larson C.E., Reynolds S.K. Ligand Stabilized +1 Metal Beta-diketonate Coordination Complexes and Their Use in Chemical Vapor Deposition of Metal Thin Films: Patent US-5096737-A. Publication Date: 1992–03–16. Assignee: International Business Machines Corp.

4. Gao L., Härter P., Linsmeier Ch., et al. // *Microelectron. Eng.* 2005. V. 82. № 3–4. P. 296. doi 10.1016/j.mee.2005.07.078.
5. Sergeevichev D.S., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. V. 25. № 2. P. 1100. doi 10.3390/ijms25021100.
6. Bailey A., Corbitt T.S., Hampden-Smith M.J., et al. // *Polyhedron*. 1993. V. 12. № 14. P. 1785. doi 10.1016/S0277-5387(00)84613-6.
7. Жерикова К.В., Трубин С.В., Пищур Д.П., Морозова Н.Б. // *Журн. физ. химии*. 2024. Т. 98. № 1. С. 57. (Zherikova K.V., Trubin S.V., Pishchur D.P., Morozova N.B. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2024. V. 98. № 1. P. 57. doi 10.1134/S0036024424010321).
8. Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y., et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 16. P. 9889 doi 10.1039/D1CP00464F
9. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Дерябина Ю.М., Никуличева О.Н. // *ЖСХ*. 2014. Т. 55. № 5. С. 1017 (Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Deryabina Y.M. et al. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. № 5. P. 972. doi 10.1134/S0022476614050278).
10. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н., и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. С. 660. (Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N., et al. // *Chem. Sustain Dev.* 2022. V. 30. P. 640. doi 10.15372/CSD2022427).
11. Vikulova, E.S., Ilyin, I.Y., Karakovskaya, K.I., et al. // *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. № 15. P. 2281. doi 10.1080/00958972.2016.1198955.
12. Макаренко А.М., Куратьева Н.В., Пищур Д.П., Жерикова К.В. // *ЖНХ*. 2023. Т. 68. № 2. С. 221. (Makarenko A.M., Kuratieva N.V., Pischur D.P. Zherikova K.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 2. P. 183. doi 10.1134/S0036023622602215).
13. Gobble C., Chickos J., Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data*. 2014. V. 59. № 4. P. 1353. doi 10.1021/je500110d
14. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // *Ibid.* 2001. V. 46. № 6. P. 1593. doi 10.1021/je010187p
15. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 192. № 1–2. P. 187. doi 10.1016/S0378-3812(01)00633-1
16. Acree W., Chickos J.S. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2016. V. 45. № 3. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363.
17. Makarenko A.M., Trubin S.V., Zherikova K.V. // *Coatings*. 2023. V. 13. № 8. P. C. 1458. doi 10.3390/coatings13081458.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ УГЛЕВОДОРОД–ВОДА–ПАВ: ОТ РАЗРЕЖЕННОГО МОНОСЛОЯ ПАВ ДО СВЕРХПЛОТНОГО

© 2024 г. А. А. Ванин^а, Н. А. Волков^{а, *}, Е. Н. Бродская^а, А. К. Щёкин^а, Е. А. Турнаева^б,
М. С. Половинкин^а, Ю. А. Ерошкин^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия

^бТюменский государственный университет, Тюмень, 625003, Россия

* e-mail: nikolay.volkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 19.12.2023 г.

Предложен способ вычисления низких значений межфазного натяжения (МФН) на основе молекулярно-динамического моделирования систем со сверхплотной упаковкой молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на межфазной границе вода – жидкий углеводород. Методом молекулярной динамики с использованием полноатомных и грубозернистых моделей выполнены расчеты межфазного натяжения в двухфазных системах вода–алкан (декан, додекан) в присутствии различных индивидуальных ПАВ. Были рассмотрены следующие ионные и неионные ПАВ: додецилсульфат натрия (ДСН), хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ), додецилбензолсульфонат натрия (ДБСН), децет-6 сульфат натрия $C_{10}E_6SO_4Na$, монодециловый эфир гексаэтиленгликоля ($C_{10}E_6$), монононадециловый эфир триэтиленгликоля ($C_{19}E_3$), монододециловый эфир октапропоксипентаэтиленгликоля ($C_{12}P_8E_5$). Показано, что увеличение адсорбции ПАВ до предельных значений снижает межфазное натяжение вплоть до нуля.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, метод молекулярной динамики, ПАВ, жидкие углеводороды, межфазное натяжение, грубозернистая модель, полноатомная модель

DOI: 10.31857/S0044453724090179, **EDN:** ОМТРОЕ

Водные растворы, содержащие поверхностно-активные вещества, находят широкое промышленное применение. Такие растворы являются ключевым компонентом химических методов увеличения нефтеотдачи (ХМУН) по технологиям ПАВ-полимерного и щелочно-ПАВ-полимерного заводнений, используемых на зрелых месторождениях. Процесс подбора состава ПАВ для ХМУН достаточно долгий и реализуется индивидуально для каждого месторождения. Сократить количество лабораторных синтезов и исследований может стадия молекулярного моделирования, позволяющая определить базовые характеристики поверхностного слоя углеводород/водный раствор ПАВ [1–5].

Эффективные нефтевытесняющие составы ПАВ должны формировать с нефтью микроэмульсии типа WI или WIII с достаточно низкими значениями межфазного натяжения ($10^{-2} - 10^{-4}$ мН/м) [6]. Получение надежных низких значений межфазного

натяжения методом молекулярной динамики требует решения многих методических вопросов: влияния геометрии ячейки моделирования, формы межфазной границы, отсутствия интенсивного обмена молекулами ПАВ между поверхностным слоем и объемными фазами в течение времени моделирования, выбора алгоритма поддержания постоянного давления (напряженного состояния неоднородной системы). В данной работе предложена вычислительная процедура, позволяющая получить за интервал времени моделирования в десятки или сотни наносекунд необходимые положительные сверхнизкие значения МФН.

При помощи метода молекулярной динамики в работе было получено МФН как функция адсорбции ПАВ на границе раздела жидкий углеводород–вода. Используемая нами процедура расчета позволяет найти МФН во всем диапазоне адсорбций, в том числе для сильно сжатого монослоя были получены близкие к нулю значения МФН.

При изучении таких сложных молекулярных систем, как углеводородно-водные смеси с поверхностно-активными веществами ПАВ и микроэмульсии, мы имеем ситуацию, когда молекулярное моделирование во многих случаях может успешно дополнять лабораторные исследования и даже давать такую информацию на молекулярном уровне, которую трудно получить из эксперимента. Результаты теоретических расчетов можно использовать для прогноза, подтверждения или объяснения соответствующих экспериментальных явлений.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Любая модель вещества, используемая в молекулярном моделировании, является упрощенным представлением реальной физико-химической системы. Мы рассматривали ПАВ с линейными молекулами, как и в предыдущих наших работах [7, 8, 9, 10]. Моделирование проводилось с использованием двух разных подходов в описании молекул ПАВ — полноатомного и грубозернистого. Традиционно полноатомными называют модели, в которых явным образом учитываются все атомы рассматриваемого вещества. На рис. 1 приведены полноатомные модели ионных и неионных ПАВ, исследовавшиеся в работе. С использованием этих моделей проведено вычисление межфазного натяжения на границе декан—вода. Для построения полноатомных моделей использовалось силовое поле CGenFF [11,12] (для большинства молекул была использована версия 4.4 поля CGenFF), являющееся представителем семейства силовых полей CHARMM36 [13]. При моделировании была использована трехцентровая модель воды TIP3P [14], которая часто используется совместно с силовым полем CHARMM. Для визуального анализа молекулярно-динамических траекторий применялась программа VMD [15], для получения изображений молекул и мгновенных снимков молекулярных систем — программы VMD и Avogadro [16].

В системах вода — жидкий углеводород — ПАВ методы молекулярного моделирования позволяют получить зависимость МФН γ от адсорбции ПАВ на межфазной границе [3, 4, 17]. Под адсорбцией Γ понимается отношение числа молекул/ионов ПАВ в монослое к площади монослоя (см. рис. 2). В случае небольшого различия в числе молекул ПАВ на двух монослоях использовалось усредненное значение адсорбции.

Программный пакет GROMACS, используемый в данной работе, позволяет производить вычисление межфазного натяжения на границе раздела сред, используя механическое определение МФН [18]:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right), \quad (1)$$

где P_{zz} , P_{xx} , P_{yy} — усредненные значения диагональных элементов тензора давления, а L_z — это линейный размер ячейки моделирования в направлении, перпендикулярном границе раздела сред. Выражение для тензора давления может быть записано следующим образом:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right),$$

где индексы α и β могут принимать значения x , y , z ; V — объем системы; N — число атомов в системе; m_i — масса i -го атома; $v_{i\alpha}$ и $v_{i\beta}$ — проекции скорости i -го атома на оси α и β соответственно; $F_{ij\alpha}$ — проекция на ось α силы, действующей на частицу с номером i со стороны частицы с номером j ; $r_{ij\beta}$ — проекция на ось β вектора, соединяющего положения частиц с номерами i и j ($r_{ij} = r_i - r_j$). При вычислении межфазного натяжения по указанным выше формулам граница раздела сред должна быть ориентирована перпендикулярно оси Z .

Полноатомные молекулярно-динамические расчеты проводились с использованием пакета GROMACS2020.1 с шагом интегрирования, равным 2 фс. В большинстве случаев длина молекулярно-динамической траектории, по которой вычислялось МФН для каждого значения адсорбции, составляла порядка 50 нс. Постоянство температуры $T=300$ К (27°C) поддерживалось при помощи термостата v-rescale [19]. Для учета электростатических взаимодействий использовался метод SPME [20] с обрезанием в реальном пространстве на расстоянии 1 нм. Обрезание леннард-джонсовских взаимодействий производилось на расстоянии 1 нм с использованием схемы Верле. При моделировании использовались периодические граничные условия [21, 22], наложенные на ячейку моделирования в трех пространственных направлениях. Количество молекул воды, углеводорода и ПАВ в ячейке моделирования для исследованных систем приведены в таблице 1. Увеличение числа молекул декана и воды при моделировании $C_{12}P_8E_5$ диктовалось существенно большей длиной молекулы $C_{12}P_8E_5$ по сравнению с остальными ПАВ (см. рис. 1).

Ускорение молекулярно-динамических расчетов можно осуществить уменьшением числа степеней свободы системы, например, заменяя группу соседних атомов одним силовым центром, что делают в грубозернистом подходе. Широко распространенным вариантом такого подхода является силовое поле MARTINI [23,24], последняя версия которого — MARTINI 3 вышла в апреле 2021 года [25]. MARTINI успешно использовалось при исследовании свойств конденсированных многокомпонентных фаз, включая межфазные слои в системах жидкость—жидкость, как, например, [5,26].

В третьей версии силового поля MARTINI были введены новые силовые центры, пересмотрена

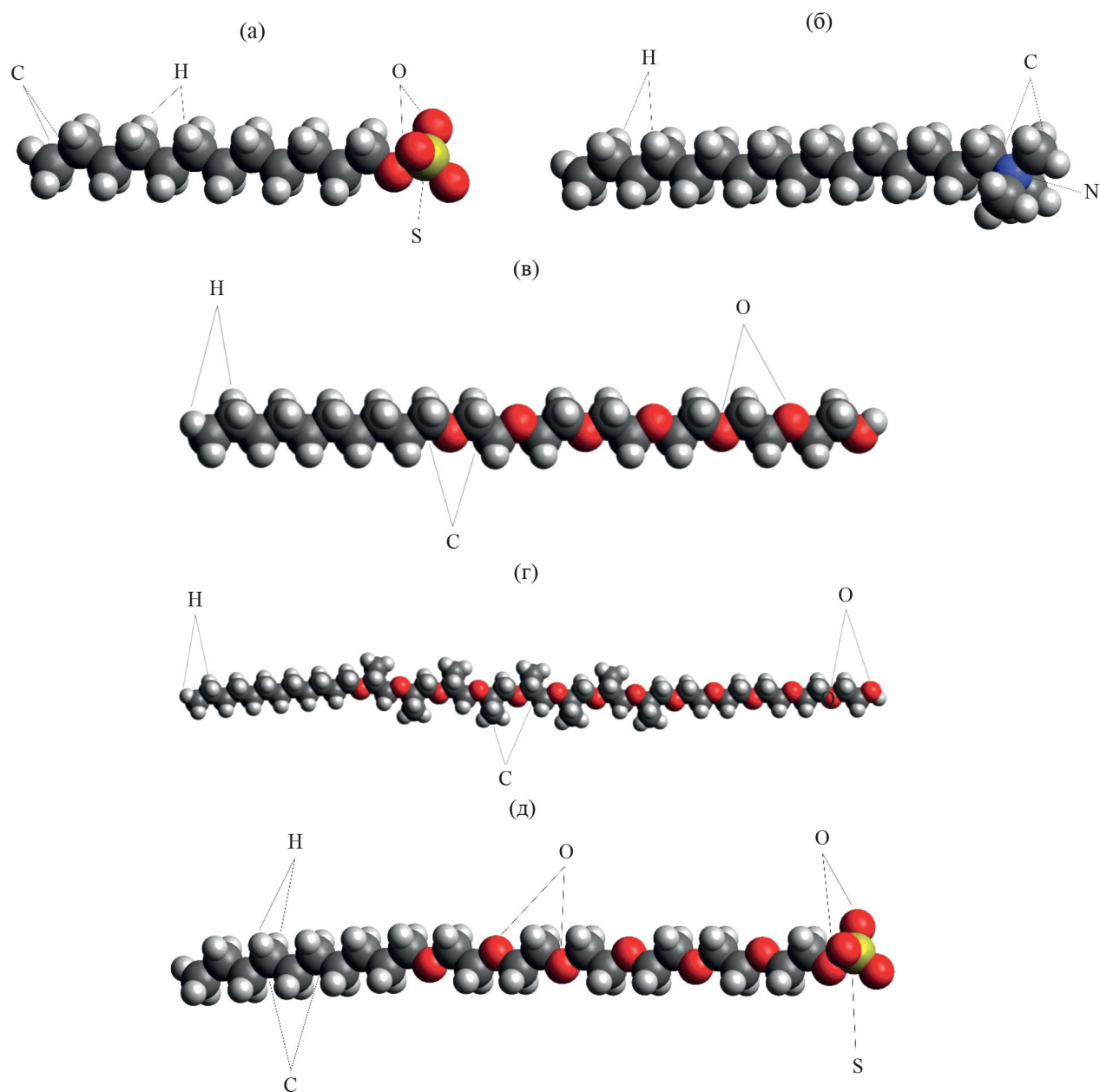


Рис. 1. Полноатомные модели поверхностно-активных веществ и ионов: додецилсульфат анион $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ (а), катион цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ (б), дециловый эфир гексаэтиленгликоля $C_{10}E_6$ (в), молекула $C_{12}P_8E_5$ (г), анион $C_{10}E_6SO_4^-$ (д).

таблица взаимодействий, что значительно расширило возможности в описании химической структуры молекул. Также были предложены частные модели ряда растворителей, в том числе *n*-додекана $C_{12}H_{26}$ [25]. Эта грубозернистая частная модель додекана была использована для моделирования неполярной углеводородной фазы. Молекула додекана представлена трехзвенной открытой цепью А-В-С (модель “бусины на пружинках”), ближайшие в цепи пары грубозернистых центров А-В и В-С соединены упругими пружинами (вклад

в потенциальную энергию системы, связанный с изменением длины связи между центрами, дается формулой энергии упругой деформации). Каждый грубозернистый центр в модели додекана представляет четыре метиленовых/метильных группы (стандартная схема компактизации).

Одно из существенных улучшений, появившихся в третьей версии силового поля MARTINI, состоит в пересмотре параметров, описывающих взаимодействие грубозернистых силовых центров

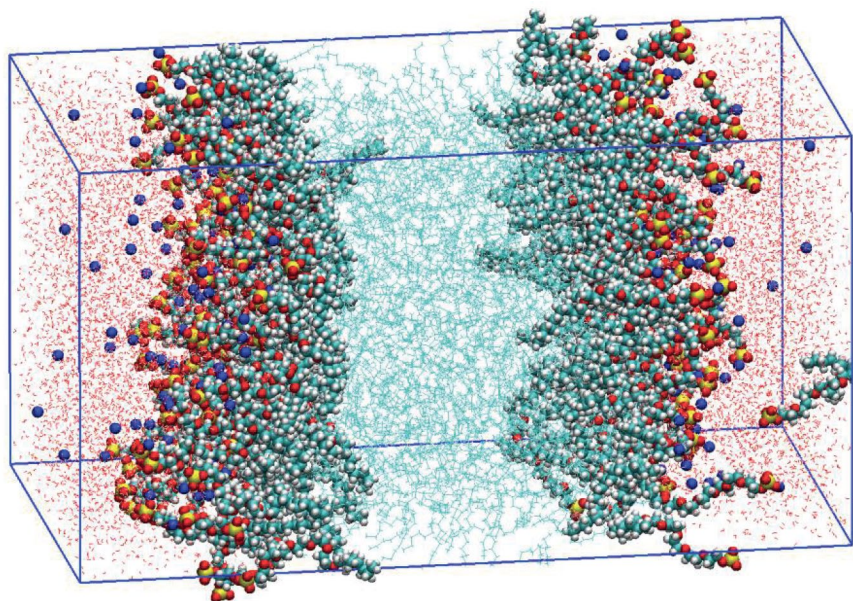


Рис. 2. Ячейка моделирования, содержащая 170 молекул $C_{10}E_6SO_4Na$, 700 молекул декана и 10000 молекул воды. Ось Z перпендикулярна обоим монослоям ПАВ.

Таблица 1. Число молекул воды, декана и ПАВ в ячейке моделирования для исследованных в полноатомном представлении систем

Система	$N(H_2O)$	$N(C_{10}H_{22})$	$N(ПАВ)$
$H_2O - C_{10}H_{22}$	10000	1000	—
$H_2O - C_{10}H_{22} - ДСН$	10000	700	30, 60, 100, 170
$H_2O - C_{10}H_{22} - ЦТАХ$	10000	700	10, 20, 50, 100, 170
$H_2O - C_{10}H_{22} - C_{10}E_6$	10000	700	50, 100, 170
$H_2O - C_{10}H_{22} - C_{10}E_6SO_4Na$	10000	700	170
$H_2O - C_{10}H_{22} - C_{12}P_8E_5$	15000	1500	100, 150, 200

воды. Новая параметризация позволила преодолеть проблему предыдущих версий — высокую температуру кристаллизации грубозернистой воды, в особенности упорядочение по типу кристаллизации вблизи поверхностей.

В работе для грубозернистого моделирования используется силовое поле MARTINI 3. Грубозернистые модели рассмотренных в работе ПАВ представлены на рис. 3. Молекулы использованных поверхностно-активных веществ имеют форму линейной цепи, состоящей из 10 (моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля) или семи (додецилбензолсульфонат натрия) силовых центров (на рисунке различные типы центров обозначены различными цветами).

В процессе молекулярно-динамического моделирования равновесное термодинамическое состояние двухфазной системы с плоской межфазной

границей может быть задано по-разному. Рассмотрим несколько подходов, с помощью которых это может быть реализовано, при этом во всех рассмотренных случаях используется термостатирующий алгоритм, поддерживающий заданную температуру в системе.

а) Баростат выключен (канонический статистический ансамбль)

В исходной конфигурации должны быть исходно заданы равновесные размеры ячейки и величина адсорбции ПАВ на межфазной границе. В противном случае система может находиться в механически напряженном состоянии, не соответствующем реально существующему/возможному.

б) Полуизотропный баростат (не изменяются линейные размеры ячейки вдоль осей, параллельных межфазной границе; фиксируется нормальная компонента тензора давления P_N)

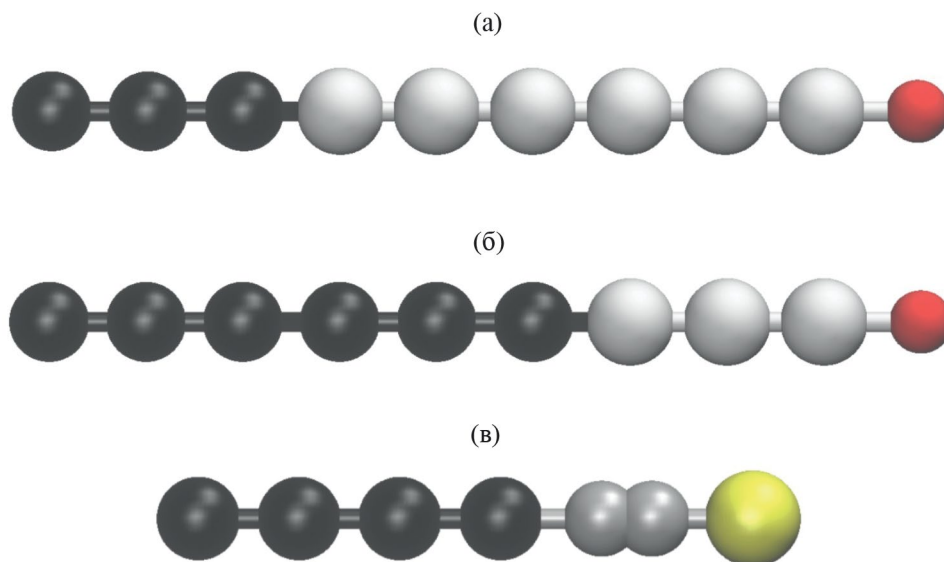


Рис. 3. Грубозернистые модели поверхностно-активных веществ и ионов, использованные в расчетах: (а) монодециловый эфир гексаэтиленгликоля $C_{10}E_6$, (б) монононадециловый эфир триэтиленгликоля $C_{19}E_3$ и (в) додецилбензолсульфонат анион ДБС. Грубозернистые силовые центры $\{CH_3 - (CH_2)_2 -\}$ и $\{-(CH_2)_3 -\}$ изображены черными шарами, бензольное кольцо — двумя близко расположенными серыми шарами, силовые центры $\{ -CH_2 - O - CH_2 -\}$, $\{ -OH \}$ и $\{ -SO_3^- \}$ — белыми, красными и желтыми шарами соответственно.

Этот подход позволяет моделировать систему, находящуюся в механическом равновесии с внешней средой под давлением $P = P_N$. В процессе релаксации системы площадь межфазной поверхности не изменяется. В системах, содержащих молекулы ПАВ, величина адсорбции не меняется, если отсутствует обмен ПАВ между межфазным слоем и объемными фазами. В системах, в которых происходит интенсивный быстрый обмен веществом между этими областями, величина адсорбции может измениться.

в) Баростат, фиксирующий значение поверхностного или межфазного натяжения (Surface-tension barostat)

Этот вариант может быть использован для создания исходной конфигурации двухфазной системы с плоской межфазной поверхностью. Для реализации этого подхода задаются значения МФН и нормальной компоненты тензора давления. Для систем с интенсивным обменом вещества между межфазным слоем и объемными фазами моделирование может оказаться крайне затруднительным.

В полноатомных расчетах по вычислению МФН нами была использована следующая схема.

Создание начальной конфигурации молекулярной системы, состоящей из двух граничащих друг с другом объемных фаз (воды и смеси декана с молекулами ПАВ или с поверхностно-активными ионами), производилось при помощи программы Packmol [27]. Молекулы воды и декана занимали, приблизительно, по половине объема ячейки

моделирования, а молекулы неионного ПАВ были распределены случайным образом в области, занятой молекулами декана. Такое начальное расположение молекул способствует более быстрому уходу молекул ПАВ на границу раздела углеводород— вода. В случае с ионным ПАВ поверхностно-активные ионы размещались в углеводородной фазе, а противоионы — в водной фазе.

Далее следовало уравнивание системы в NPT -ансамбле. На этой стадии средний объем системы принимал значение, характерное для заданного давления (для этого обычно было достаточно несколько сотен пикосекунд), затем в течение нескольких десятков наносекунд все молекулы ПАВ уходили на границу раздела углеводород — вода.

Для вычисления МФН необходимо наличие достаточной толщины углеводородного и водного слоев, т.е. наличие объемных водной и углеводородной фаз в ячейке моделирования. Достичь достаточной протяженности водной и углеводородной фаз, разумеется, можно при увеличении числа молекул воды и углеводорода, однако, это существенно увеличило бы время расчетов. Поэтому при вычислении МФН часто используется ячейка, вытянутая вдоль оси, перпендикулярной границе раздела сред (в нашем случае это ось Z), т.е. $L_x = L_y < L_z$, где L_x , L_y , L_z — это линейные размеры ячейки моделирования вдоль осей X , Y и Z соответственно. Вытянутая вдоль оси Z ячейка моделирования создавалась с помощью алгоритма,

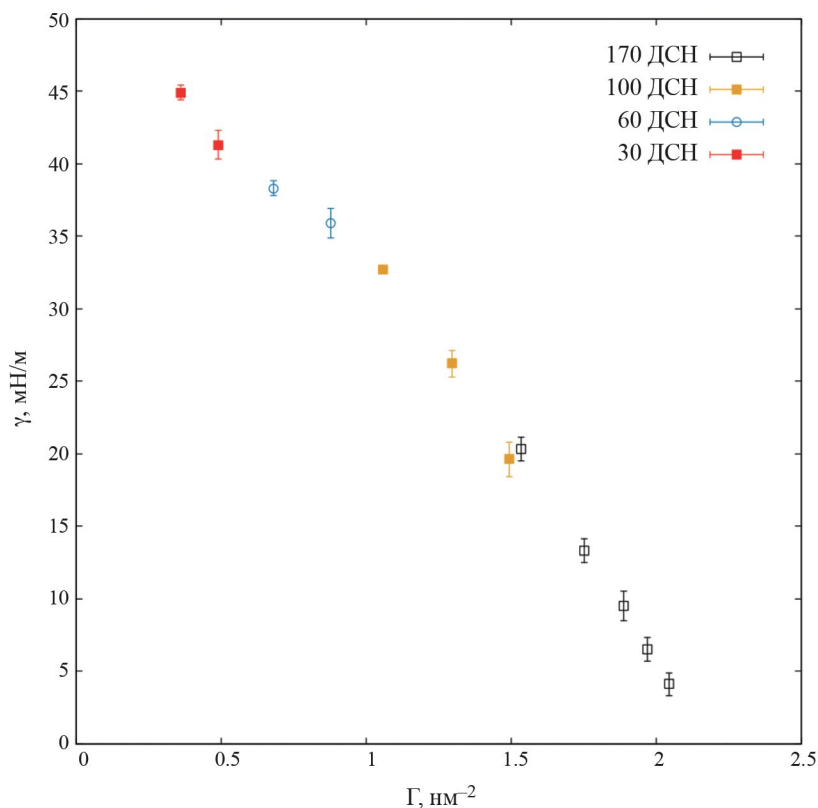


Рис. 4. Зависимости МФН от адсорбции ДСН на границе раздела декан—вода, полученные при температуре 300 К, при различном числе молекул ПАВ в ячейке моделирования.

задающего разные давления в тангенциальном и нормальном направлениях по отношению к границе раздела сред. В большинстве наших расчетов относительная разность давлений составляла 10%, моделирование проводилось в течение 1 нс и при необходимости повторялось для достижения необходимой толщины углеводородного и водного слоев. На данном шаге за счет уменьшения площади поперечного сечения ячейки увеличивалось значение адсорбции ПАВ на границе раздела фаз.

На следующем шаге происходило моделирование системы в каноническом (NVT) статистическом ансамбле. Объем и форма ячейки оставались такими же, как и в конце предыдущего шага, т.е. ячейка была вытянута вдоль оси Z. Полученная на данном шаге молекулярно-динамическая траектория, использовалась для вычисления МФН при заданном значении адсорбции ПАВ.

Для получения зависимости МФН от адсорбции ПАВ в широком интервале значений адсорбций этот диапазон разбивался на участки (см. рис. 4), а зависимости МФН от адсорбции, полученные на разных участках, «сшивались». Для расчета МФН при нулевом значении адсорбции проводилось моделирование двухфазной системы, содержащей только молекулы углеводорода и воды.

Для каждого участка с ненулевым значением адсорбции число молекул ПАВ сохранялось постоянным, а при переходе от одного участка к другому постепенно увеличивалось. Адсорбция при этом также увеличивалась, поскольку мы уравнивали систему до тех пор, пока все молекулы ПАВ не окажутся на межфазной границе. Для получения зависимости МФН от адсорбции для каждого из участков мы чередовали описанные выше шаги (вытягивание ячейки вдоль оси Z, сопровождающееся увеличением адсорбции за счет уменьшения площади межфазной границы, и моделирование при заданном значении адсорбции).

На рис. 4 представлен пример использования описанной выше схемы расчета МФН в широком диапазоне адсорбций для двухфазной системы «декан—вода» в присутствии молекул додецилсульфата натрия. Красными квадратами, синими кругами, желтыми квадратами и черными квадратами показаны результаты, полученные на основе описанной выше схемы для 30, 60, 100 и 170 молекул ДСН в ячейке моделирования.

Теоретически, можно проводить моделирование с постоянным числом молекул в ячейке моделирования во всем диапазоне адсорбций, однако при этом значения МФН могут оказаться

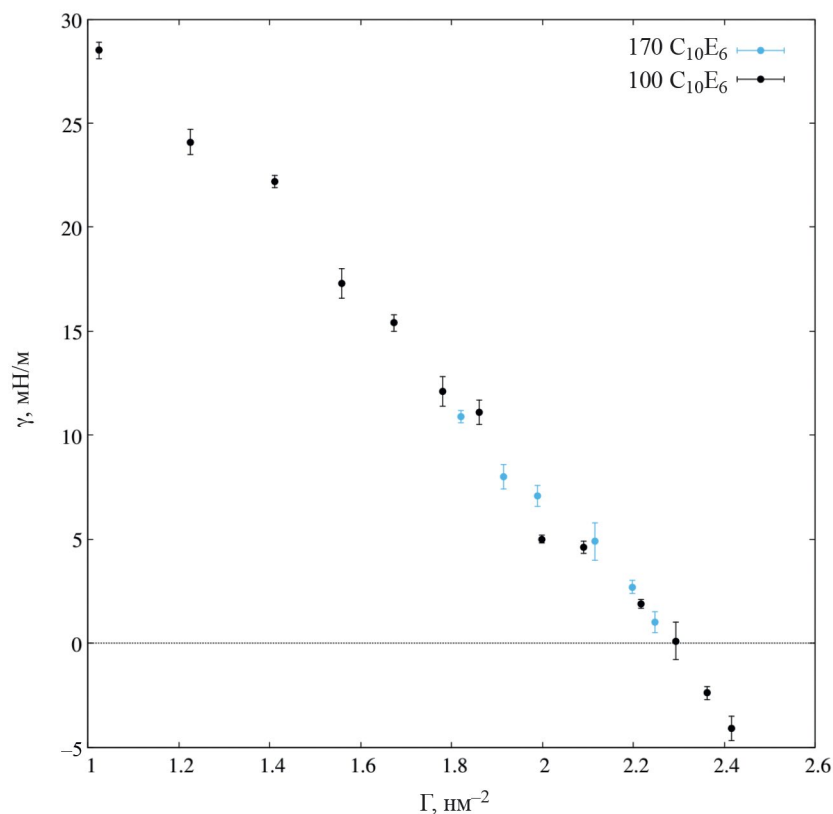


Рис. 5. Зависимости МФН от адсорбции для неионного ПАВ ($C_{10}E_6$) на границе раздела декан–вода, полученные в полноатомном моделировании при температуре 300 К и различном числе молекул ПАВ (100 и 170 молекул) в ячейке моделирования.

отрицательными, что, по-видимому, соответствует метастабильному состоянию системы. На рис. 5 представлены графики зависимости МФН от адсорбции, полученные в системах содержащих 700 молекул декана, 10000 молекул воды и 100 или 170 молекул неионного ПАВ $C_{10}E_6$. Кривая, полученная для системы со 100 молекулами ПАВ, при повышении адсорбции доходит до нулевого значения межфазного натяжения и далее уходит в область отрицательных значений. При этом соотношение сторон ячейки моделирования $L_z/L_x = L_z/L_y$ для системы со 100 молекулами ПАВ оказывается достаточно большим: для трех точек с наибольшими значениями адсорбции оно варьируется от 6 до 6.4. Значения МФН в области высоких адсорбций, полученные в системе со 170 молекулами ПАВ, где соотношение $L_z/L_x = L_z/L_y$ не превышало 2.8, остаются в области положительных значений. В полноатомных молекулярно-динамических расчетах мы следили, чтобы соотношение сторон ячейки моделирования $L_z/L_x = L_z/L_y$ не превышало 3, чтобы не допускать ухода МФН в область отрицательных значений. Вопрос о связи соотношения сторон ячейки моделирования со знаком МФН, по-видимому, требует дополнительного изучения.

Молекулярно-динамические расчеты в рамках грубозернистых моделей проводились с использованием пакета GROMACS2019.2 [28,29,—30]. Шаг интегрирования составлял 10 фс. Моделирование проводилось при постоянных значениях числа молекул компонентов (вода, углеводород, ПАВ) в ячейке моделирования, температуры $T = 353$ К и полного импульса системы $P = 0$. Число частиц в ячейке моделирования составило: 8100 грубозернистых частиц воды, 2700 молекул додекана, а в случае трехкомпонентных систем в ячейку было добавлено также 100 молекул ПАВ (“обычный размер системы”). В случае моделирования систем с высокой адсорбцией ПАВ на межфазных границах число частиц было увеличено в четыре раза: 32400 грубозернистых частиц воды, 10800 молекул додекана, 400 молекул ПАВ (“увеличенная система”). Постоянство температуры поддерживалось пересчетом скоростей с помощью метода v-rescale [19], аналогичного термостатирующему алгоритму Берендсена, но с использованием случайного члена, что гарантирует корректную выборку конфигураций из статистико-термодинамического ансамбля; внутренний параметр алгоритма термостатирования “время релаксации” был выбран

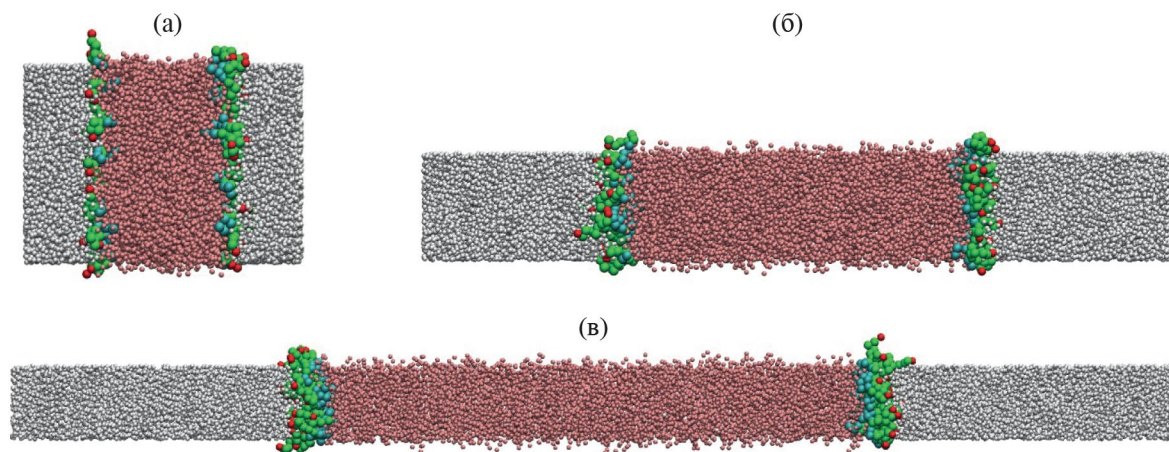


Рис. 6. Двухфазная трехкомпонентная система: вода—додекан— $C_{10}E_6$. Форма основной ячейки моделирования при различных заданных значениях межфазного натяжения γ : 50 (а), 30 (б), 0 мН/м (в). Ось X вертикальна, ось Z горизонтальна, а ось Y перпендикулярна плоскости изображения.

равным 1 пс. Радиус прямого леннард-джонсовского взаимодействия составил 2.35 нм (не менее пяти диаметров наименьшего по размеру силового центра). Ячейка моделирования представляла собой прямоугольный параллелепипед; на эту ячейку вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений налагались периодические граничные условия (см. рис. 6). На стационарном участке траектории частицы воды и молекулы углеводорода не смешивались и собирались в области (образовывали отдельные фазы), располагавшиеся в ячейке слоями с плоскими межфазными поверхностями, перпендикулярными оси Z . В ячейке выделяются области, содержащие частицы воды (белые шары), жидкого углеводорода (розовые) и межфазные поверхности раздела с адсорбированными молекулами ПАВ (неполярная часть показана голубыми шарами, полярная часть — зелеными и красными). В случае $\gamma = 0$ мН/м из-за высокой величины адсорбции ПАВ система была увеличена в 2 раза вдоль осей X и Y (количество вещества увеличилось в 4 раза).

В большинстве случаев 100 нс было достаточно для достижения стационарных значений размеров ячейки и стационарного распределения компонентов в пространстве (выход на постоянные величины адсорбции ПАВ на межфазных границах). Однако для ряда систем с медленно протекающими релаксационными процессами (обмен молекул ПАВ между одной из фаз и межфазной поверхностью) приходилось увеличивать длину нестационарного участка до 2300 нс. Время моделирования на стационарном участке траектории составляло не менее 500 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Графики зависимости МФН от адсорбции для пяти различных ПАВ представлены на рис. 7.

В качестве анионных ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия и $C_{10}E_6SO_4Na$, в качестве катионного — хлорид цетилтриметиламмония, также были рассмотрены два неионных ПАВ — $C_{10}E_6$ и $C_{12}P_8E_5$. Для всех ПАВ, кроме $C_{12}P_8E_5$ и $C_{10}E_6SO_4Na$, графики МФН были построены во всем диапазоне адсорбций. Состав моделируемых систем приведен в Таблице. На основании полученных зависимостей МФН от адсорбции можно сделать вывод, что $C_{10}E_6SO_4Na$ позволяет достичь в данной системе наименьшее значение МФН среди пяти рассмотренных одиночных ПАВ.

Результаты расчетов трехкомпонентной двухфазной системы вода — додекан — $C_{10}E_6$ в грубозернистом моделировании представлены на рис. 8 (залитые черным кружки) в координатах межфазное натяжение — адсорбция. Точка с нулевой адсорбцией и максимальным значением межфазного натяжения соответствует системе без ПАВ. Все остальные точки получены для систем, содержащих ПАВ. Финальная конфигурация для системы с более высоким МФН использовалась в качестве начальной конфигурации для расчета системы с более низким межфазным натяжением. В этом случае при выборе баростата, фиксирующего значение межфазного натяжения (задаются $P_N = 1$ бар и конкретное значение γ), на начальном периоде моделирования происходило изменение (увеличение) адсорбции ПАВ на межфазной поверхности — баростатирующий алгоритм изменял (уменьшал) размеры ячейки вдоль осей, параллельных поверхности раздела фаз. Стоит отметить, что в процессе уменьшения размеров ячейки число молекул ПАВ на каждой межфазной поверхности не менялось вплоть до самых высоких величин адсорбции, молекулы $C_{10}E_6$ прочно “держатся” на межфазной границе и не десорбируются

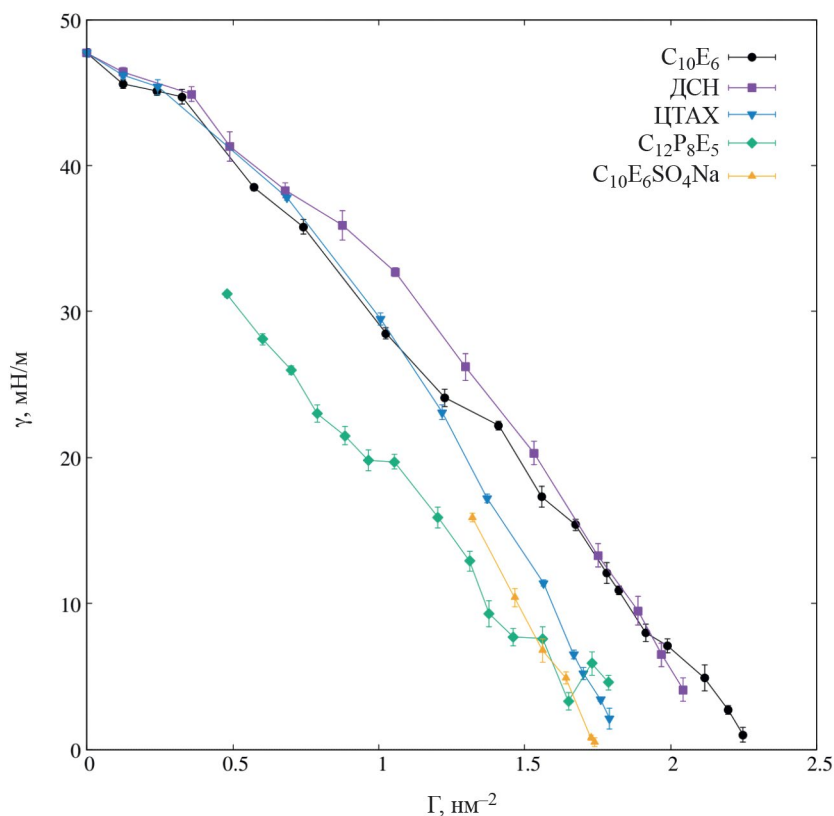


Рис. 7. Зависимости МФН от адсорбции ПАВ на границе декан–вода при температуре 300 К для пяти индивидуальных ПАВ: $C_{10}E_6$, ДСН, ЦТАХ, $C_{12}P_8E_5$ и $C_{10}E_6SO_4Na$.

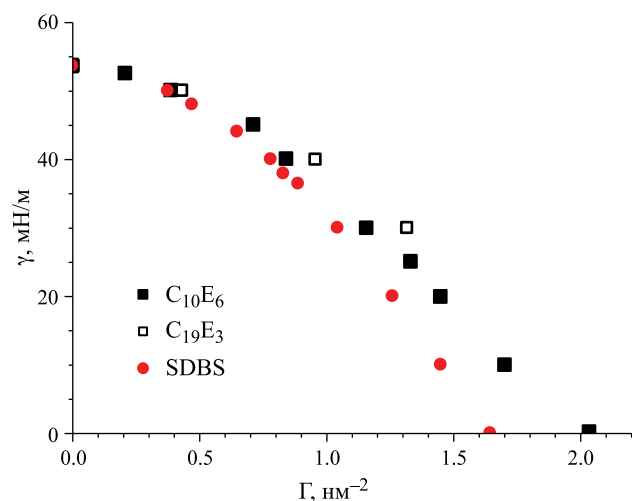


Рис. 8. Зависимость межфазного натяжения от величины адсорбции ПАВ на межфазной границе в системе вода – додекан – ПАВ для трех различных ПАВ ($C_{10}E_6$, $C_{19}E_3$, ДБСН). Температура 353 К, система находится в механическом равновесии с газом под давлением $P_N = 1$ бар. Данные грубозернистого моделирования.

в какую-либо из объемных фаз (вода, углеводород).

С увеличением адсорбции ПАВ межфазное натяжение γ , вычисленное на основе механического определения, см. формулу (1), уменьшается, и при значениях адсорбции больше 0.9 nm^{-2} γ уменьшается линейно с ростом адсорбции, достигая

отрицательных значений при адсорбциях выше 2.05 nm^{-2} .

Качественно аналогичный ход зависимости межфазного натяжения от адсорбции получен в полноатомном моделировании для системы вода – декан – $C_{10}E_6$ при температуре 300 К (см. рис. 5). Однако следует отметить, что при

сравнительно близких по размеру системам в случае грубозернистого моделирования время наблюдения за системой может быть увеличено на порядки. В этих предварительных расчетах оно было не менее 500 нс. В отдельных случаях время наблюдения за системой достигало нескольких микросекунд.

На рис. 8 приведены также данные для систем вода–додекан–ПАВ с двумя другими ПАВ – более гидрофобным (монононадециловый эфир триэтиленгликоля $C_{19}E_3$) и более гидрофильным (додецилбензолсульфонат натрия ДБСН). Линия для более гидрофобного ПАВ лежит относительно графика для $C_{10}E_6$ правее – в области более высоких адсорбций и межфазных натяжений, тогда как для более гидрофильного – левее, ближе к началу координат, в области более низких межфазных натяжений и адсорбций. Стоит также отметить, что молекулы $C_{19}E_3$ в системе с высокими значениями адсорбции ($\Gamma > 1.5 \text{ нм}^{-2}$) “выдавливаются” из межфазного слоя в углеводородную фазу и образуют там небольшие агрегаты. Для системы, содержащей $C_{10}E_6$, такого при моделировании замечено не было, молекулы ПАВ прочно “сидят” в межфазном слое даже при очень высоких значениях адсорбции ($\Gamma \sim 2 \text{ нм}^{-2}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для двухфазных многокомпонентных систем углеводород–вода–ПАВ с плоской межфазной границей был предложен способ молекулярно-динамического расчета межфазного натяжения в полном диапазоне возможных адсорбций ПАВ на границе раздела фаз. Этот подход позволил достичь малых значений межфазного натяжения при плотной упаковке молекул ПАВ на межфазной границе.

Методом молекулярной динамики с использованием полноатомных и грубозернистых моделей выполнен расчет межфазного натяжения в двухфазных системах вода–алкан (декан, додекан) в присутствии различных индивидуальных ПАВ. Зависимость МФН от адсорбции получена для следующих ионных и неионных ПАВ: додецилсульфат натрия (ДСН), хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ), додецилбензолсульфонат натрия (ДБСН), децет-6 сульфат натрия $C_{10}E_6SO_4Na$, монодециловый эфир гексаэтиленгликоля ($C_{10}E_6$), монононадециловый эфир триэтиленгликоля ($C_{19}E_3$), монододециловый эфир октапропокси-пентаэтиленгликоля ($C_{12}P_8E_5$). Получено согласие данных для МНФ при использовании как полноатомного, так и грубозернистого подходов в области умеренных значений адсорбций в случае неионного ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО “ГАЗПРОМНЕФТЬ – Технологические Партнерства”.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Авторы сердечно поздравляют Лабораторию химической термодинамики химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, которая в 2023 году отметила 100-летний юбилей, и Санкт-Петербургский государственный университет, которому в 2024 году исполнится 300 лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А. А., Кольцов И. Н., Громан А. А. и др. // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 4. С. 449. <https://doi.org/10.31857/S0028242123040019> (Ivanova A. A., Koltsov I. N., Groman A. A., et al. // J. Petroleum Chem. 2023. V. 63. No. 8. P. 867.) <https://doi.org/10.1134/S0965544123060142>
2. Shi P., Luo H., Ta X. et al. // RSC Advances. 2022. V.12. № 42. P. 27330. <https://doi.org/10.1039/d2ra04772a>
3. Bui T., Frampton H., Huang Sh. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. N. 44. P. 25075. <https://doi.org/10.1039/D1CP03971G>
4. Müller P., Bonthuis D. J., Miller R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. N. 1. P. 406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08615>
5. Ghoufi A., Malfreyt P., Tildesley D. J. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. N. 5. P. 1387. <https://doi.org/10.1039/C5CS00736D>
6. Negin C., Ali S., Xie Q. // Petroleum. 2017. V.3. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>
7. Belyaeva E. A., Vanin A. A., Victorov A. I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. Is. 36. P. 23747. <https://doi.org/10.1039/C8CP02488J>
8. Belyaeva E. A., Vanin A. A., Anufrikov Yu. A. et al. // Colloids Surf. A. 2016. V. 508. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.022>
9. Волков Н. А., Ерошкин Ю. А., Шекин А. К. и др. // Коллоидн. журн. 2021. Т. 83. № 4. С. 382. <https://doi.org/10.31857/S0023291221040157> (Volkov N. A., Eroshkin Yu. A., Shchekin A. K. et al. // Colloid J. 2021. V. 83. N. 4. P. 406.) <https://doi.org/10.1134/S1061933X21040141>
10. Volkov N. A., Tuzov N. V., Shchekin A. K. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 424. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.015>
11. Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C. et al. // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 671. <https://doi.org/10.1002/jcc.21367>
12. Yu W., He X., Vanommeslaeghe K., Mackerell A. D., Jr. // Ibid. 2012. V. 33. P. 2451. <https://doi.org/10.1002/jcc.23067>
13. Klauda J. B., Venable R. M., Freites J. A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 7830. <https://doi.org/10.1021/jp101759q>

14. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
<https://doi.org/10.1063/1.445869>
15. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
16. *Hanwell M.D., Curtis D. E., Lonie D. C. et al.* // J. Cheminform. 2012. V. 4. P. 17.
<https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
17. *Faria B. F., Vishnyakov A. M.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 157. Article 094706.
<https://doi.org/10.1063/5.0087363>
18. *van Buuren A. R., Marrink S.-J., Berendsen H. J. C.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 9206.
<https://doi.org/10.1021/j100138a023>
19. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 014101.
<https://doi.org/10.1063/1.2408420>
20. *Essmann U., Perera L., Berkowitz M. L. et al.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8577.
<https://doi.org/10.1063/1.470117>
21. *Allen M.P., Tildesley D. J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford University Press, 2017. 2nd ed. 626 p.
22. *Френкель Д., Смит Б.* Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. Пер. с англ. и науч. ред. Иванов В. А., Стукан М. Р. М.: Научный мир, 2013. 559 с.
23. *Marrink S.J., de Vries A. H., Mark A. E.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 750.
<https://doi.org/10.1021/jp036508g>
24. *Marrink S.J., Risselada H. J., Yefimov S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 7812.
<https://doi.org/10.1021/jp071097f>
25. *Souza P.C.T., Alessandri R., Barnoud J. et al.* // Nat Methods. 2021. V. 18. P. 382.
<https://doi.org/10.1038/s41592-021-01098-3>
26. *Ndao M., Devémy J., Ghoufi A., Malfreyt P.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 3818.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00149>
27. *Martínez L., Andrade R., Birgin E. G., Martínez J. M.* // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. № 13. P. 2157.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21224>
28. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91. P. 43.
[https://doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E)
29. *van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // J. Comp. Chem. 2005. V. 26. P. 1701.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
30. *Pronk S., Páll S., Schulz R. et al.* // Bioinformatics. 2013. V. 29. P. 845.
<https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btt055>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. В. А. Шестаков^a, *, М. Л. Косинова^a

^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе системы Ni-O-C-H-(Ar) в интервале температур 100–800°C при давлении 0.1 Торр. Смоделирован процесс получения никельсодержащих пленок из смеси никелогена или ацетилацетоната никеля с кислородом, а также аргоном (в качестве газа-носителя) посредством осаждения из газовой фазы. Построены соответствующие CVD-диаграммы. Показана возможность использования таких смесей для получения композитных пленок разного состава. Исследована зависимость содержания отдельных фаз. Найдено, что при соответствующих условиях в этих системах можно ожидать образование фазовых комплексов Ni + C и Ni + NiO, а также отдельных фаз Ni и NiO. Установлено, что комплекс, содержащий графит, образуется в области сравнительно низких температур. Определены области условия формирования фаз и фазовых комплексов на основе исследованных смесей.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, CVD-диаграммы, система Ni-O-C-H-(Ar), пленки NiO

DOI: 10.31857/S0044453724090182, **EDN:** OMNNER

ВВЕДЕНИЕ

Пленки и наноструктурированные материалы на основе NiO широко изучаются и привлекают все большее внимание в различных технологических приложениях. Интерес к оксиду никеля обусловлен набором его характеристик, таких как электронные свойства (полупроводник p-типа, широкая запрещенная зона, величину которой можно изменять), низкая токсичность и химическая стабильность в окружающей среде [1]. Сочетание такого комплекса свойств делает этот материал весьма перспективным для использования в солнечных элементах, в том числе в перовскитных [2–4], в светодиодах [5], электрохромных панелях [6, 7], в качестве сенсоров [8, 9] и катализаторов в процессах окисления H₂O и CO [10, 11]. В последние годы актуальность изучения пленок NiO как вещества обладающего стабильными характеристиками резистивного переключения возросла в связи с перспективой применения в устройствах резистивной оперативной памяти (RRAM) для реализации нейроморфных вычислений и нейронных сетей [12, 13]. Как отмечалось в обзоре [1], свойства пленок NiO зависят от метода и условий их формирования, поэтому активное использование их в приборах и устройствах требует разработки контролируемых

методик синтеза. В настоящее время пленки оксида никеля получают с использованием различных процессов, среди них метод осаждения из растворов [14, 15], а также физических [16] и химических методов осаждения из газовой фазы (CVD) [2, 9, 17, 18], включая атомно-слоевое осаждение [19].

Большой интерес к процессам CVD объясняется рядом важных их технологических особенностей. К ним относятся сравнительно невысокая температура осаждения пленок, потенциальное масштабирование и возможность получения однородных по составу пленок на больших площадях с высокой воспроизводимостью, использование подложек сложной формы, простота изменения параметров процесса, что дает возможность получать пленки с заданными свойствами, а осаждение при атмосферном давлении позволяет увеличить скорость роста пленок. В последние годы в качестве исходных веществ в процессах CVD приобрели применение металлоорганические и комплексные летучие соединения никеля, которые имеют достаточные давление паров и стабильность [20]. Обзор никельсодержащих прекурсоров дан в работе [1]. Следует подчеркнуть, что даже в случае использования кислородсодержащих реагентов, необходимо в исходную реакционную смесь дополнительно вводить кислород для получения оксидных слоев

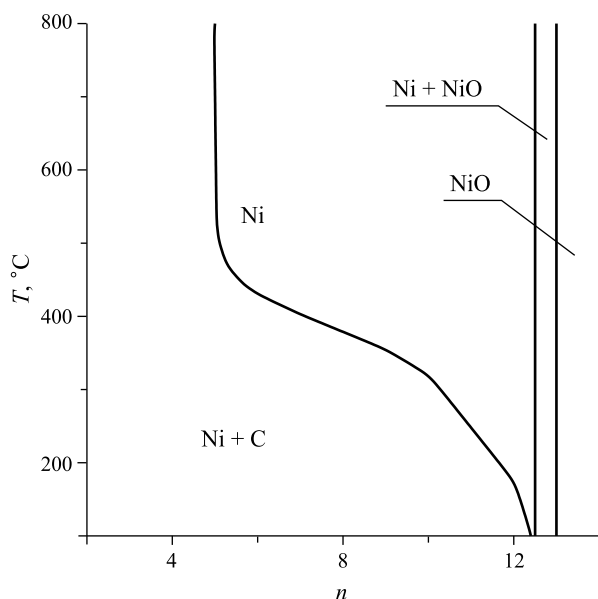


Рис. 1. CVD-диаграмма системы $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$ при $P = 0.1$ Торр.

стехиометрического состава [21]. Используемые технологические режимы процессов CVD, как правило, находят экспериментальным путем. Однако начинать исследование процесса CVD целесообразно с его термодинамического моделирования, поскольку последнее позволяет определить, как влияют задаваемые параметры процесса (температура реактора, общее давление в системе, состав газовой фазы, соотношение парциальных давлений исходных веществ, тип дополнительных газов) на состав получаемого покрытия [22–25]. Хорошим примером эффективности такого подхода может быть работа [25], в которой результаты расчета не только полностью соответствуют экспериментальным данным по фазовому составу полученных пленок, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

Целью настоящей работы является определение возможности получения никельсодержащих пленок из смеси никелюцена или ацетилацетоната никеля с кислородом, а также аргоном (в качестве газа-носителя) посредством осаждения из газовой фазы. Термодинамическое моделирование этого процесса проведено с учетом реальных экспериментальных условий синтеза.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика термодинамического расчета

В данной работе предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ,

образованный из молекулярных форм. В связи с отсутствием данных о термодинамических свойствах твердых соединений переменного состава, возможность их образования не учитывалась. Предполагалось также, что состав системы в зоне осаждения равен элементному составу входной газовой смеси, а процесс CVD протекает в квазиравновесном режиме. При этом считалось, что подложка в условиях процесса является химически инертной, как в отношении реагентов, так и продуктов реакции.

В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^0$ (298 K), S^0 (298 K), $C_p^0 = f(T)$. Расчеты проводились с использованием базы данных и стандартного программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники (БД СМЭТ, ИНХ СО РАН) [26], основу которого составляют данные из [27]. Используемый в этом программном обеспечении алгоритм расчета состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы и описан в [28].

Расчеты проводились для системы Ni-O-C-H-(Ar) в интервале температур 100–800°C при давлении 0.1 Торр. Моделировался процесс осаждения из газовой фазы, состав которой во входном потоке соответствует соотношениям: а) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$, б) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$. Интервал изменения параметра n составлял здесь от 12 до 14. В процессе расчета учитывалась возможность образования в системе молекулярных форм газовой фазы: O_3 , O_2 , NiO , H_2O_2 , H_2O , HO_2 , HO , H_2NiO_2 , HNiO_2 , NiH , H_2 , C_3O_2 , C_2O , CO_2 , CO , $\text{H}_6\text{C}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_3(2)$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2(2)$, $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}(2)$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{CO}(2)$, $\text{H}_2\text{CO}_2(4)$, H_2CO , H_2CO_2 , HCO , C_6H_6 , C_3H_8 , $\text{C}_3\text{H}_6(2)$, C_3H_4 , C_6H_6 , C_3H , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_5 , C_4 , C_3 , C_2 , C , Ar , H , Ni , O и конденсированных фаз: $\text{NiO}(2)$, $\text{Ni}(2)$, H_2NiO_2 , HNiO_2 , H_2O , Ni_3C , C (графит). В скобках указано количество учитываемых фаз или изомеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$

В результате моделирования была получена равновесная CVD диаграмма, показывающая зависимость состава пленок от условий синтеза: температуры реактора и состава газовой фазы. Диаграмма показана на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в результате процесса CVD в данной системе может быть получено два фазовых комплекса: $\text{Ni} + \text{C}$ и $\text{NiO} + \text{Ni}$, а также никель и его оксид. Тенденцию изменения фазового состава пленки, а также содержания и парциального

Таблица 1. Зависимость содержания твердых фаз и молекулярных форм газовой фазы (m , моль), а также величин парциальных давлений последних (P , Торр) в системе от температуры при $n = 8$

T °C	100	200	300	400	500	600	700	800
$m(\text{C})$	4.27	3.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{Ni})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$m(\text{NiO})$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{H}_2\text{O})$	4.73	3.51	1.29	0.46	0.86	1.26	1.63	1.94
$P(\text{H}_2\text{O})$	0.04	0.03	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	0.01	0.01
$m(\text{CO}_2)$	5.63	6.24	7.11	5.54	5.14	4.73	4.37	4.06
$P(\text{CO}_2)$	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
$m(\text{CO})$	$<10^{-4}$	0.01	0.50	4.46	4.86	5.26	5.63	5.04
$P(\text{CO})$	$<10^{-6}$	$<10^{-4}$	$<10^{-2}$	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04
$m(\text{CH}_4)$	0.10	0.13	0.03	$<10^{-2}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
$P(\text{CH}_4)$	$<10^{-3}$	$<10^{-2}$	$<10^{-3}$	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$
$m(\text{H}_2)$	0.07	1.24	3.66	4.54	4.14	3.74	3.37	3.06
$P(\text{H}_2)$	$<10^{-3}$	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
$m(\text{Ar})$	1	1	1	1	1	1	1	1
$P(\text{Ar})$	0.09	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$

Таблица 2. Зависимость содержания твердых фаз и молекулярных форм газовой фазы в молях (m), а также величин парциальных давлений последних в торрах (P) в системе от содержания кислорода во входном газовом потоке $n(\text{O}_2)$ (моль) при 500 °C

$n(\text{O}_2)$	2	4	6	8	10	12	14
$m(\text{C})$	6.06	2.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$m(\text{Ni})$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
$m(\text{NiO})$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
$m(\text{H}_2\text{O})$	0.01	0.02	0.21	0.86	2.11	4.31	5.00
$P(\text{H}_2\text{O})$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	0.01	0.03	0.03
$m(\text{CO}_2)$	0.05	0.14	1.79	5.14	7.89	9.69	10
$P(\text{CO}_2)$	$<10^{-3}$	10^{-3}	0.01	0.03	0.05	0.06	0.06
$m(\text{CO})$	3.89	7.70	8.21	4.86	2.11	0.31	0
$P(\text{CO})$	0.04	0.06	0.05	0.03	0.01	$<10^{-2}$	0
$m(\text{CH}_4)$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$	$<10^{-5}$	0	0	0
$P(\text{CH}_4)$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	$<10^{-7}$	0	0	0
$m(\text{H}_2)$	4.99	4.98	4.79	4.14	2.89	0.69	0
$P(\text{H}_2)$	0.50	0.04	0.03	0.03	0.02	$<10^{-2}$	0
$m(\text{O}_2)$	0	0	0	0	0	0	1
$P(\text{O}_2)$	0	0	0	0	0	0	$<10^{-2}$
$m(\text{Ar})$	1	1	1	1	1	1	1
$P(\text{Ar})$	0.01	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$

давления молекулярных газовой фазы от температуры при $n = 8$ и давлении 0.1 Торр можно видеть в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в области низких температур газовая фаза, кроме аргона содержит

углекислый газ и воду с примесями водорода и метана. Однако по мере увеличения температуры содержание углекислого газа и водорода сначала возрастает, а потом снижается. Вода ведет себя противоположным образом. Монотонно возрастает

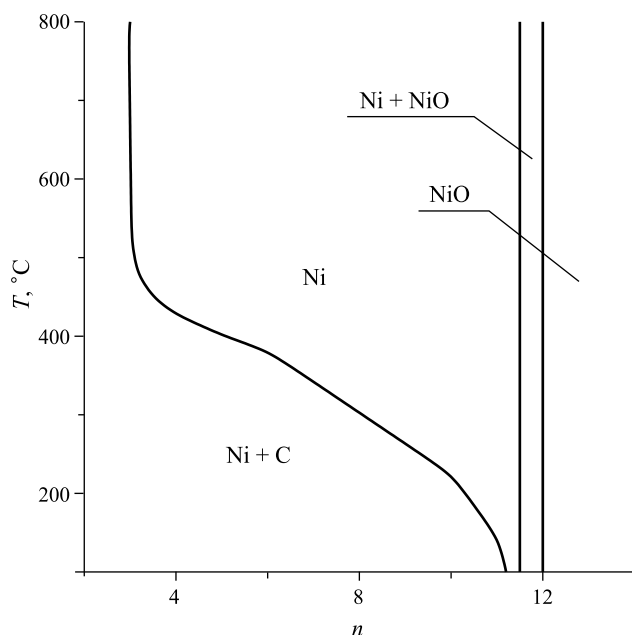


Рис. 2. CVD-диаграмма системы $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$ при $P = 0.1$ Торр.

содержание CO. Содержание никеля в системе не меняется, а графит образуется только в области низких температур.

Тенденцию изменения этих же параметров при изменении содержания во входном газовом потоке кислорода (n) при 500°C и давлении 0.1 Торр можно видеть в табл. 2. По мере увеличения во входном газовом потоке содержания кислорода в интервале n от 10 до 14 углерод переходит в газовую фазу, а никель переходит в оксид. Содержание углекислого газа монотонно возрастает, а водорода падает. Содержание CO в районе $n \approx 6$ проходит через максимум.

Система $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + n\text{O}_2 + \text{Ar}$

Диаграмма, отражающая влияние температуры и содержания кислорода (n) в исходном газовом потоке на результаты процесса осаждения, показана на рис. 2.

Нетрудно заметить сходство этой диаграммы с той, что показана на рис. 1. Небольшое смещение линий по шкале абсцисс вполне ожидаемо, если учесть, что ацетилацетонат никеля имеет собственный кислород. Есть основания полагать, что тенденции изменения фазового состава и содержания молекулярных форм газовой фазы в этой системе будут аналогичны тем, которые отмечены в таблицах.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Napari M., Huq T.N., Hoyer R.L.Z., MacManus-Driscoll J.L. // *InfoMat*. 2021. V. 3. № 5. P. 536. doi: 10.1002/inf2.12146
2. Wilson R.L., Macdonald T.J., Lin C.-T., et al. // *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 22199.
3. Alessa H., Noh M.F.M., Mumthas I.N.N., et al. // *Phys. Status Solidi A*. 2020. V. 217. P. 1900607.
4. Yates H.M., Hodgkinson J.L., Meroni S.M.P., D. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 385. P. 125423.
5. Roffi T.M., Nozaki S., Uchida K. // *J. Cryst. Growth*. 2016. V. 451, P. 57.
6. Sialvi M.Z., Mortimer R.J., Wilcox G.D., et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 5675.
7. Maruyama T., Arai S. // *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1993. V. 30. P. 257.
8. Gagaoudakis E., Michail G., Katerinopoulou D., et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 109. P. 104922.
9. Wilson R.L., Simion C.E., Stanoiu A., et al. // *ACS Sens.* 2020. V. 5. P. 1389.
10. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L., et al. // *Electrocatalysts. Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 10059.
11. Han S.W., Kim I.H., Kim D.H., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 385. P. 597.
12. Yin Y., Xie Y., Chen T., et al. // *Ibid.* 2023. V. 613. P. 155994.
13. Patil A.R., Dongale T.D., Kamat R.K., Rajpure K.Y. // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 34. P. 105356.
14. Xia X.H., Tu J.P., Zhang J., et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5721.
15. Krunks M., Soon J., Unt T., et al. // *Vacuum*. 2014. V. 107. P. 242.
16. Пархоменко Г.П., Солован М.Н., Марьянчук П.Д. // *Физика и техника полупроводников*. 2018. Т. 52. № 7. С. 718.
17. Benedet M., Barreca D., Fois E., et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. DOI: 10.1039/d3dt01282d.
18. Zywitzki D., Taffa D.H., Lamkowski L., et al. // *Electrocatalysts. Inorg. Chem.* 2020. V. 59, P. 10059.
19. Kandpal S., Ezhov I., Tanwar M., et al. // *Optical Materials*. 2023. V. 136. P. 113494.
20. Zharkova G.I., Dorovskikh S.I., Sysoev S.V., et al. // *Surf. Coat. Technol.*, 2013. V. 230. P. 290.
21. Кондратьева А.С., Александров С.Е. // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1108.
22. Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V.65. P. 898. [Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. С.829.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>

23. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 2. С. 283. [*Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. V. 70. № 2. P. 283.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
24. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1585 [*Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1703.]
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>
25. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // Там же. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
26. Kuznetsov F.A., Titov V.A. // Proc. Int. Symp. on Advanced Materials (September 24–30, 1995). Jpn., P. 16–32.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1988. Т. 3. Кн. 2. 395 с.
28. Кузнецов Ф.А., Буждан Я.М., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. № 2. Вып. 1. С. 24.

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 541.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ. I. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. М. Н. Мамонтов^{a,*}, С. В. Курдакова^a, И. А. Успенская^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: mmn@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Проведена частичная реоптимизация параметров модели Wang-Gruszkiewicz, позволившая описать фазовые равновесия в граничных тройных системах, образующих взаимную систему Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O , вблизи температур кипения. Определены области устойчивости жидкой фазы, т.е. составы растворов, при кипении которых не происходит выделение твердой фазы. Показано, что в системе NaNO_3 – KNO_3 – H_2O при определенных соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами будет равно атмосферному при двух различных температурах.

Ключевые слова: модель Wang–Gruszkiewicz, фазовые равновесия, тройные системы, области устойчивости жидкой фазы

DOI: 10.31857/S0044453724090197, **EDN:** OMMLKI

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в многокомпонентных водно-солевых системах представляют интерес для разработки многих химико-технологических и гидрометаллургических процессов, в частности, получения индивидуальных солей, разделения и очистки неорганических веществ, переработки рассолов природного и техногенного происхождения, извлечения солей из высокосолевых сточных вод углехимического производства, прогноза устойчивости металлических контейнеров при хранении ядерных отходов и т.п. [1–4]. Экспериментальные исследования таких систем активно проводились в первой половине XX столетия, затем интерес к ним стал немного спадать. В настоящее время они снова становятся объектом многочисленных публикаций, многие из которых ориентированы на решение реальных проблем региональных экономик [5–9].

Российская Федерация является одним из основных производителей и поставщиков удобрений, поэтому разработка новых или модернизация существующих методов производства комплексных удобрений, несомненно, является актуальной задачей. С точки зрения рассматривания потенциально возможных способов получения нитрата калия интерес представляют сведения о фазовых равновесиях во взаимных системах K^+ , $\text{Me}^{n+}//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O

(где Me – щелочной или щелочноземельный металл). Так, в работе [10] для выяснения возможности создания новой технологии изучены условия кристаллизации твердых фаз системы K^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O в интервале температур 5–115°C.

Целью настоящей работы была валидация и реоптимизация (при необходимости) параметров моделей твердых и жидких фаз для прогноза фазовых равновесий в системе, образованной хлоридами/нитратами натрия/калия с водой. Данная система относится к классу взаимных, поэтому число независимых компонентов равно четырем; валовой состав системы можно представить, как водный раствор трех солей, выбранных определенным образом.

Результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в такой взаимной системе, а также их моделирования с использованием формализма Питцера, приведены в работах [1–4]. По мнению самих авторов, отсутствие в литературе численных значений некоторых параметров не позволяет провести надежный расчет, гарантирующий корректное экстраполяционное поведение модели. В частности, отсутствуют сведения о возможности применения этих параметров при высоких температурах.

В настоящей работе для характеристики поведения системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O при

Таблица 1. Параметры взаимодействия ($b_{k,ij}$, $c_{k,ij}$) ионов в растворе

Ион 'i'	Ион 'j'	Тип	k=0	k=1	k=2	k=3	k=4	Ссылка
Na ⁺	K ⁺	b_{ij}	−93.0411	−0.234488	37002.7	5.62879×10^{-4}	0	[12]
		c_{ij}	−64.633	0.881525	−29428.5	$−12.859 \times 10^{-4}$	0	
Na ⁺	NO ₃ [−]	b_{ij}	252.54	−0.46165	−42982	2.3981×10^{-4}	0	
		c_{ij}	−383.93	0.60763	70566	$−1.9394 \times 10^{-4}$	0	
K ⁺	NO ₃ [−]	b_{ij}	307.869	−0.55685	−53814	3.0259×10^{-4}	0	
		c_{ij}	−384.39	0.55306	78130	$−1.5254 \times 10^{-4}$	0	
Na ⁺	Cl [−]	b_{ij}	15611	7.9642	−357990	$−36.431 \times 10^{-4}$	−2892.7	
		c_{ij}	−30086	−15.010	699850	68.210×10^{-4}	5552.3	
K ⁺	Cl [−]	b_{ij}	15088	7.2361	−354190	$−31.415 \times 10^{-4}$	−2771.6	
		c_{ij}	−26853	−12.857	635046	56.499×10^{-4}	4927.6	
Cl [−]	NO ₃ [−]	b_{ij}	15.696	0	−5055.81	0	0	[наст. раб.]
		c_{ij}	−21.0094	0	7500.53	0	0	
Cl [−]	NO ₃ [−]	b_{ij}	14.061	0	−5307.7	0	0	
		c_{ij}	−21.285	0	8626.7	0	0	

температурах, близких к температурам кипения, использованы параметры модели, представленной в [11, 12]. Первым этапом работы стала проверка возможности описания трехкомпонентных подсистем, образующих указанную взаимную систему.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В работах [11, 12] за основу модели жидкой фазы взят формализм Питцера [13, 14]; соответственно, энергия Гиббса раствора рассчитывается по формуле

$$G = \sum_i RTx_i \ln x_i + G_{DH}^{ex} + G_{MR}^{ex} + G_{SR}^{ex},$$

где два слагаемых, описывающих вклад в избыточную энергию, выражаются через состав и температуру раствора следующим образом:

$$\frac{G_{DH}^{ex}}{RT} = -(\sum_i n_i) \frac{4A_x I_x}{\rho} \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}]} \right),$$

$$\frac{G_{MR}^{ex}}{RT} = -(\sum_i n_i) \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x),$$

где n_i — количества составляющих (Na⁺, K⁺, Cl[−], NO₃[−], H₂O) в растворе, I_x — ионная сила раствора (в шкале мольных долей x_i):

$$I_x = 0.5 \sum_i x_i z_i^2,$$

z_i — зарядовое число i -го составляющего, A_x — постоянная Дебая—Хюккеля:

$$A_x = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \right)^{3/2},$$

при расчете которой в настоящей работе использованы значения плотности воды (d_s , моль/м³) из работы [15], ее диэлектрической проницаемости (ϵ) из работы [16]; $\rho = 14$ согласно [11]. В использованной нами модели принималось, что $G_{SR}^{ex} = 0$.

Оптимизируемыми параметрами модели являются B_{ij} , для описания температурно-концентрационной зависимости которых использованы следующие формулы:

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(-\sqrt{I_x + 0.01}),$$

$$b_{ij} = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + b_{2,ij}/T + b_{3,ij}T^2 + b_{4,ij} \ln(T),$$

$$c_{ij} = c_{0,ij} + c_{1,ij}T + c_{2,ij}/T + c_{3,ij}T^2 + c_{4,ij} \ln(T).$$

Для пересчета коэффициентов активности и химических потенциалов от асимметричной к симметричной системе сравнения применялись общеизвестные соотношения:

$$\ln \gamma_k^* = \ln \gamma_k - \lim_{\substack{x_k \rightarrow 0 \\ x_w \rightarrow 1}} \ln \gamma_k,$$

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса образования, энтропии, теплоемкости твердых хлоридов и нитратов натрия и калия

Фаза	$\Delta_f G^0$ кДж/моль	S^0 , Дж/ (моль К)	A	B	C	$D \times 10^5$	$E \times 10^8$	Ссылка
NaNO ₃	−366.106	119.713	−493.9911	4.577221	0	1196.5	1078.9	[12, 17]
KNO ₃	−393.709	129.141	21.54	0.207936	1.0244×10^6	0	0	[12]
NaNO ₃ ·KNO ₃	−751.853	322.588	180.7488	0	0	0	0	[12]
NaCl	−384.324	70.7640	47.121	0.007219	20900	1.1156	0	[12]
		72.115						[17]
KCl	−409.140	82.57	44.0081	0.033165	-2.0×10^{-8}	−3.5991	2.285	[17]
								[18]

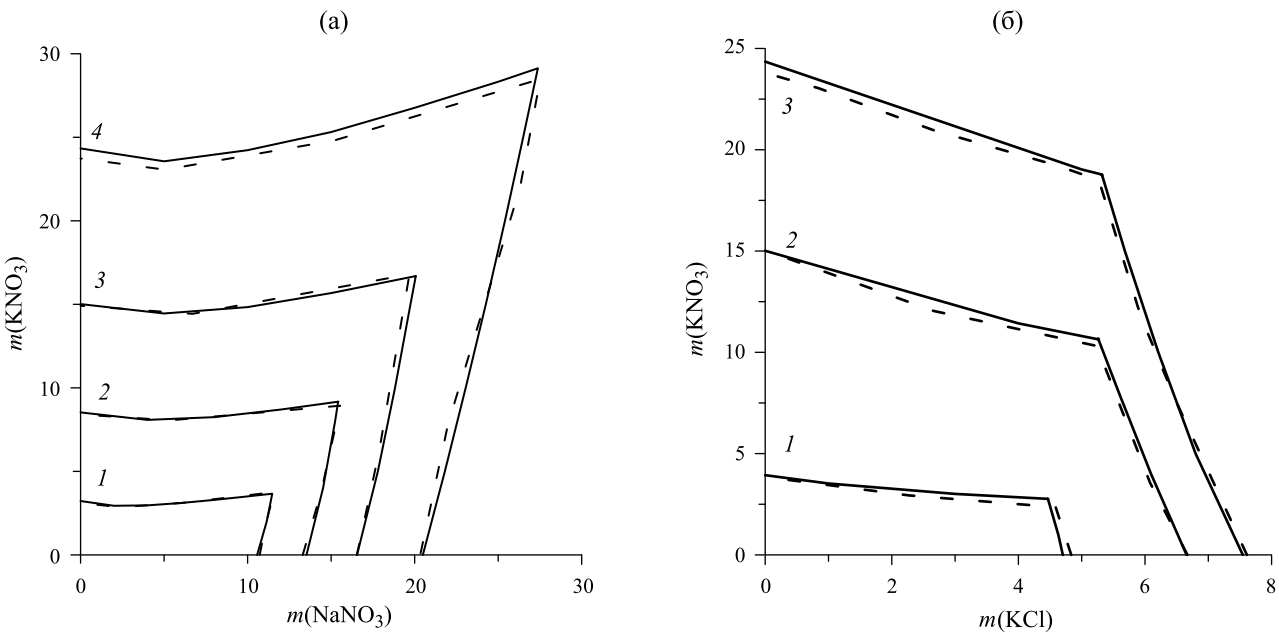


Рис. 1. Результаты расчета растворимости солей в системах: NaNO₃ – KNO₃ – H₂O (а) при 293.15 (1), 323.15 (2), 348.15 (3), 373.15 К (4); KCl – KNO₃ – H₂O (б) при 298.15 (1), 348.15 (2), 373.15 К (3). Пунктир – результат расчета по модели из [12], сплошная линия – настоящая работа с параметрами из табл. 1, 2. На участках, где пунктир не виден, он сливается со сплошной линией.

$$\mu_k^{*,x,0} = \mu_k^{*,m,0} + RT \ln \left(\frac{1000}{18.015} \right).$$

В настоящей работе параметры взаимодействия b_{ij} и c_{ij} взяты из работы [12] за исключением параметра для пары ионов $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$. Для более точного описания ликвидуса была проведена их оптимизация с использованием данных о растворимости в подсистемах NaCl–NaNO₃–H₂O и KCl–KNO₃–H₂O. Значения параметров взаимодействия, использованные в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Авторы модели [11, 12] предполагали существование в рассматриваемой системе индиви-

дуальных твердых фаз NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ и смешанной соли NaNO₃·KNO₃. Их термодинамические свойства представлены в табл. 2. Для описания температурной зависимости термодинамических ($\Delta_f H^0$, S^0 и $\Delta_f G^0$) функций использовано следующее выражения для теплоемкости (Дж/(моль К)):

$$C_p = A + B \cdot T + C/T^2 + DT^2 + ET^3.$$

Для более точного воспроизведения ликвидуса в системе KCl – H₂O в настоящей работе использовался набор данных из двух последних строк табл. 2, а не значения, приведенные в работе [12].

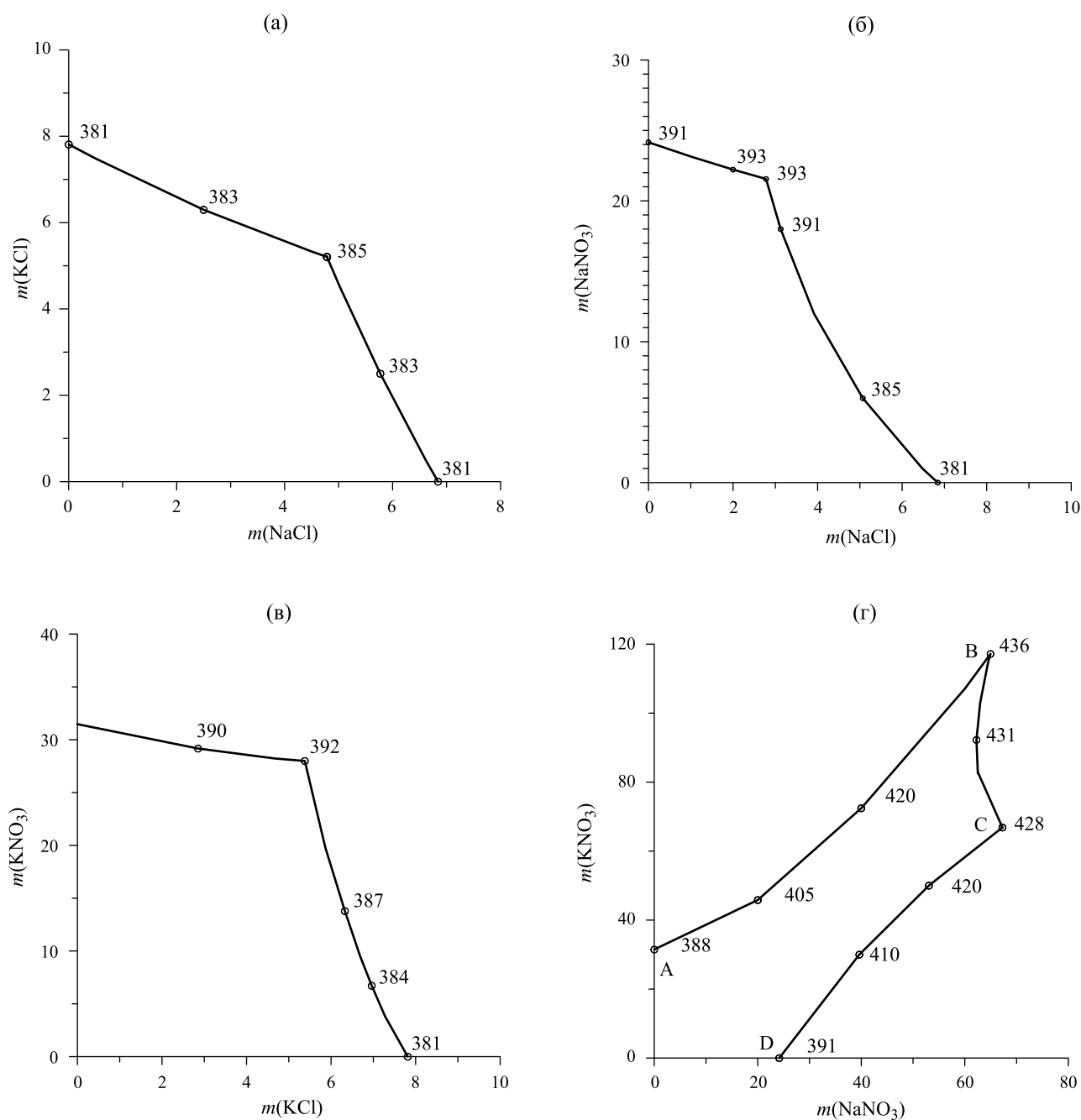


Рис. 2. Результаты расчета составов насыщенных водных растворов при парциальном давлении воды 1 бар в тройных системах, содержащих соли: а – NaCl, KCl, б – NaCl, NaNO₃, в – KCl, KNO₃, г – NaNO₃, KNO₃. Концентрации солей выражены в шкале моляльностей, температура – в К (цифры у точек). На г буквенные обозначения соответствуют следующим составам осадка: АВ – KNO₃, ВС – NaNO₃·KNO₃, CD – NaNO₃.

Расчет равновесного состава смеси для заданного валового состава при выбранной температуре проводился минимизацией энергии Гиббса системы по количествам составляющих в растворе и твердых фаз. При этом в качестве ограничений, налагаемых на переменные, использовались условия постоянства компонентного валового состава. Если целью расчета было определение

равновесного состава системы в условиях кипения жидкости, то минимизация по таким же переменным проводилась при соблюдении постоянства давления пара воды над раствором ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар). В этом случае температура системы была рассчитываемой переменной и в каждой итерации для текущего значения T определялся равновесный состав системы.

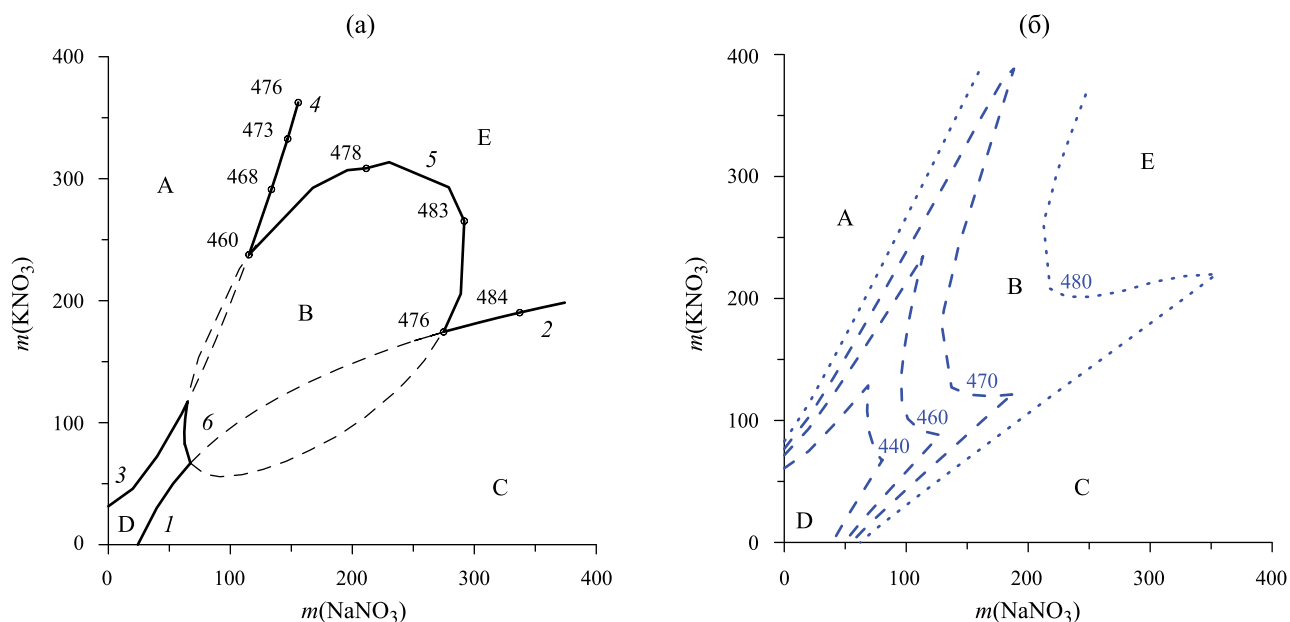


Рис. 3. Результаты расчета составов насыщенных растворов в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при давлении пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар, сплошные линии (а), при давлении насыщенного пара и температурах 440, 460, 470, 480 К (пунктирные линии (б)). Линии (а) соответствуют равновесию насыщенного раствора с солью NaNO_3 (1, 2), с KNO_3 (3, 4), с $\text{NaNO}_3\cdot\text{KNO}_3$ (5, 6). Буквами А, В, С обозначены области сосуществования насыщенного раствора с паром при давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ бар, буквы D, E соответствуют равновесиям с давлением $P_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ бар.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ СОЛЯМИ

Для улучшения описания ликвидуса в тройных системах в области высоких температур в настоящей работе был уточнен параметр межчастичного взаимодействия хлорид/нитрат анионов и использованы другие значения стандартных термодинамических функций KCl (см. табл. 2). Как можно видеть из рис. 1, это не привело к заметным изменениям описания более низкотемпературной области, которая моделировалась в работах [1–4].

На рис. 2 показаны результаты расчета для четырех трехкомпонентных систем “соль I – соль II – вода”, являющихся подсистемами взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Каждая из этих систем помимо воды включает следующие пары солей: NaCl--KCl (рис. 2а), NaCl--NaNO_3 (рис. 2б), KCl--KNO_3 (рис. 2в), $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ (рис. 2г), т.е. эти системы содержат один общий и два разных иона (катиона или аниона). Линии на рисунках соответствуют составам насыщенных растворов при температурах кипения (т.е. при давлении пара воды над ними $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар). У некоторых точек на этих линиях отмечены температуры кипения таких растворов.

Расположение линии составов насыщенных растворов на рис. 2 свидетельствует о следующем. Если валовой состав системы лежит внутри

области, очерченной линией составов с $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар, то при кипении жидкости осадок отсутствует; вне – кипящий раствор сосуществует с твердой фазой. Для взаимных систем (с парами солей KCl/NaNO_3 и NaCl/KNO_3) в осадке может присутствовать соль, отличная от смешиваемых компонентов. Этот вопрос более подробно рассмотрен во второй части работы.

При расчетах фазовых равновесий в системе $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ оказалось, что при некоторых соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами имеет максимум на зависимости от температуры (или от степени их насыщения). По мере увеличения содержания второй соли давление пара воды над насыщенным раствором с ростом температуры сначала растет, а затем убывает. То есть, при заданной пропорции количеств солей давление пара воды будет равно атмосферному при двух различных температурах, что демонстрирует рис. 3.

Изотермы ликвидуса, показанные на рис. 3б, отвечают составам насыщенных растворов, находящихся в равновесии с соответствующими твердыми фазами. Если система $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ находится при постоянном объеме и не обменивается веществом с окружающей средой (смесь в запаянной ампуле), то давление пара воды над ней отвечает равновесному значению. В соответствии с рис. 3, при нагревании и повышении температуры такой смеси ее насыщенный раствор будет становиться

все более концентрированным до тех пор, пока его состав не сравняется с валовым составом смеси и произойдет полное растворение осадка.

Если же нагревание системы производится при атмосферном давлении и валовой состав раствора лежит вне области D на рис. 3, то при достижении температуры, отвечающей ее границе, начнется процесс кипения, при котором температура будет оставаться неизменной. Таким образом, независимо от того, какой из областей А–Е принадлежит валовой состав смеси, состав насыщенного раствора останется на границе области D.

ВЫВОДЫ

Проведена частичная реоптимизация параметров модели, предложенной Wang и Gruszkiewicz на основе формализма Питцера. Показано, что новый набор параметров межчастичных взаимодействий позволяет описать фазовые равновесия в граничных тройных подсистемах, образующих взаимную систему Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и содержащих один общий и два разных иона, в более широком температурном интервале вплоть до температур кипения насыщенных растворов.

Согласно результатам расчетов, в системе $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при определенных соотношениях количеств нитратов натрия и калия давление пара воды над насыщенными растворами будет равно атмосферному при двух различных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-13-00138).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carroll S., Craig L., Wolery T.J. // *Geochem. Trans.* 2005. V.6. № 2. P. 19. doi: 10.1186/1467-4866-6-19.
2. Rard J.A. // Report UCRL-TR-207054 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2004.
3. Rard J.A. Report UCRL-TR-217415 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2005.
4. Rard J.A., Staggs K.J., Day S. Dan, Carroll S.A. // *J. Solution Chem.* 2006. V.35. P. 1187. doi: 10.1007/s10953-006-9049-6
5. Zhu L., Ma Y.L., Ge S.Y., Wang Y.Y. // *J. Chem. Thermod.* 2022. V.165. P. 106658. doi: 10.1016/j.jct.2021.106658
6. Shen W., Ren Y., Sun J. // *Fluid Phase Equilibria.* 2016. V.429. P. 196. doi: 10.1016/j.fluid.2016.09.005
7. Cao J., Ren Y., Yu B., et al // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V.133. P. 181. doi.org/10.1016/j.jct.2019.04.008
8. Румянцев А.В., Гурьева А.А., Герман В.П. // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 8. С. 1111. doi: 10.31857/S0044453723080228
9. Чарыков Н.А., Гурьева А.А., Герман В.П. и др. // *Там же.* 2023. Т. 97. № 7. С. 965. doi: 10.31857/S0044453723070051
10. Danielik V., Fellner P., Jurišová J., Králik M. // *J. Mol. Liquids.* 2014. V.191. P. 111. doi: 10.1016/j.molliq.2013.12.004
11. Wang P., Anderko A., Young R.D. // *Fluid Ph. Eq.* 2002. V.203. P. 141. doi: 10.1016/s0378-3812(02)00178-4
12. Gruszkiewicz M.S., Palmer D.A., Springer R.D., et al. // *J. Sol. Chem.* 2007. V.36. P. 723. doi: 10.1007/s10953-007-9145-2
13. Pitzer K.S. // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 2. P. 268. doi: 10.1021/j100621a026
14. Pitzer K.S., Mayorga G. // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 19. P. 2300. doi: 10.1021/j100638a009
15. Rodriguez C, Prugger K, Millero F.J. // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V.58. P. 1833. doi: 10.1021/je4002398
16. Bradley D.J., Pitzer K.S. // *J. Phys. Chem.* 1979. V.83. № 12. P. 1599. doi: 10.1021/j100475a009
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. издание (ред. Глушко В.П.), М.: Наука, 1978
18. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., et al // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V.11. suppl. 2. doi: 10.1063/1.555845

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 541.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ. II. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ

© 2024 г. М. Н. Мамонтов^{a, *}, С. В. Курдакова^a, И. А. Успенская^a

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: mmn@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.

После доработки 16.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

С помощью набора параметров, представленного в первой части работы, промоделированы фазовые равновесия во взаимной системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 373–573 К. В соответствии с результатами расчета, в этой системе существует область устойчивости жидкости, кипение которой происходит без образования третьей фазы (осадка). Прослежено изменение температуры кипения для отдельных выбранных валовых составов системы при постепенном испарении из нее воды. Показано, что при экспериментальном определении температур кипения или активности воды для насыщенных растворов, образованных растворением солей с разноименными катионами и анионами, следует учитывать тот факт, что состав таких растворов будет изменяться при любых изменениях валовых концентраций образующих систему солей, если в осадке появляется соль, отличная от использованных при смешении.

Ключевые слова: фазовые равновесия, область устойчивости жидкости, температура кипения, активность

DOI: 10.31857/S0044453724090203, **EDN:** OMDMZK

Данная статья является продолжением работы по моделированию равновесий в системах, образованных хлоридами и нитратами натрия и калия. В первой части статьи представлен набор параметров моделей конденсированных фаз, адекватно описывающий равновесия твердой, жидкой и паровой фаз в подсистемах системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, содержащих один общий и два разных иона, в области достаточно высоких температур. Для жидкой фазы использованы параметры из работ [1,2] с уточненным параметром взаимодействия для пары ионов $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$. Учитывая, что термодинамические модели реальных многокомпонентных систем строятся по принципу пирамиды (CALPHAD-метод) [3–6], целью настоящей работы является моделирование свойств фаз и фазовых равновесий на всем поле составов такой взаимной системы. Акцент сделан на область температур, близких к температурам кипения, так как эти условия могут быть интересны с точки зрения разделения компонентов. Термодинамическая модель, численные значения параметров и особенности расчетных процедур описаны в первой части настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы поверхности ликвидуса при равновесном давлении пара воды

Составам насыщенных растворов при фиксированной температуре отвечает поверхность, проекция которой на плоскость составов дает общее представление о форме и кривизне этой поверхности.

На рис. 1 представлены рассчитанные изотермы ликвидуса в системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при давлении насыщенного пара (равновесия $\text{L} + \text{S}_1 + \text{S}_2$) при двух температурах 385 и 460 К. Диаграммы относятся к условиям, когда изучаемая система находится в замкнутом объеме, общее давление определяется давлением насыщенного пара воды — единственного летучего компонента системы. На графиках изображены поля кристаллизации, разделенные линиями равновесия трех конденсированных фаз. В табл. 1 перечислены эти равновесные фазовые поля ($\text{L} + \text{S}_1 + \text{S}_2$) при давлении насыщенного пара. Видно, что с ростом температуры одной из равновесных твердых фаз становится смешанная соль $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$. Согласно проведенным расчетам, она начинает появляться в осадке при

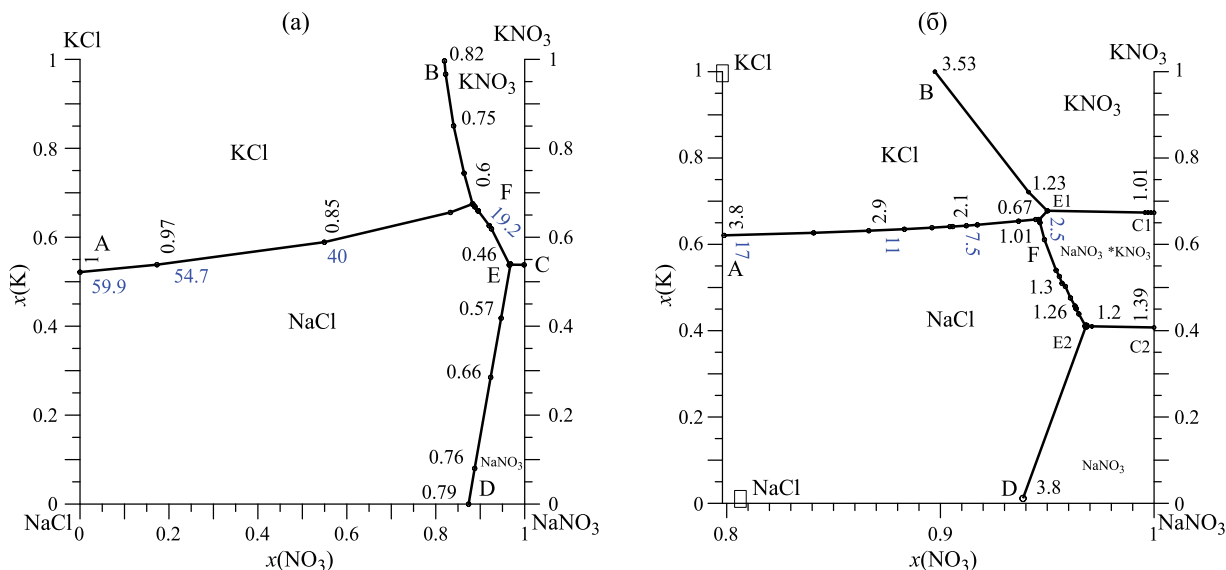


Рис. 1. Рассчитанные изотермы ликвидуса в системе Na^+ , K^+/Cl^- , $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при давлении насыщенного пара (равновесия $\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$); $T = 385$ (а), 460 К(б). По осям отложены мольные доли ионов калия ($x(\text{K}^+)$) и нитрат-ионов $x(\text{NO}_3^-)$ относительно общего количества катионов (K^+ , Na^+) и анионов (Cl^- , NO_3^-) соответственно. Вдоль линий указано давление насыщенного пара H_2O (бар). Синие цифры вдоль линии “AF” показывают весовой процент H_2O в растворе (w). Поля кристаллизации обозначены названиями соответствующих солей.

температуре выше 412 К. Из представленных графиков видно, что при 385 К растворы, насыщенные относительно двух солей, при сообщении с атмосферой не смогут закипеть, так как давление насыщенного пара воды над ними меньше 1 бар.

Если выделить точки на линиях выбранного равновесия $\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$ для двух разных температур и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар, то соединив их линиями, можно построить проекции изобар, проходящие через составы растворов, насыщенных относительно твердых фаз S_1+S_2 .

Фазовые равновесия при давлении насыщенного пара воды 1 бар

Для визуализации результатов расчета фазовых равновесий в изучаемой взаимной системе удобно использовать призму, показанную на рис. 2 (на рисунке она представлена под разными углами поворота). На графике по горизонтальным осям откладываются мольные доли ионов — $x(\text{NO}_3^-)$ и $x(\text{K}^+)$, а по вертикальной оси — содержание воды, выраженное в вес.%, так что нижняя грань призмы соответствует безводным солям. Фигуративные точки, изображающие валовый состав смеси, образующейся при смешении трех различных веществ в разных пропорциях, образуют слегка искривленную поверхность внутри такой призмы, близкую к плоскости. Тонкими линиями на нижней грани призмы показаны проекции составов насыщенных растворов на плоскость составов безводных солей. На рис. 3 эти линии представлены в виде двумерного

графика. В табл. 2 дана расшифровка обозначения линий, ограничивающих поля на диаграмме состояний взаимной системы при давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар.

Нонвариантные точки взаимной системы находятся на пересечении линий, описывающих составы жидкости, равновесной с двумя твердыми фазами ($\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$); при этих условиях с насыщенным раствором равновесно сосуществуют три твердые фазы. Например, в точке F кипящий насыщенный раствор находится в равновесии с осадком, содержащим три соли — NaCl , KCl и KNO_3 .

Все пространство призмы ниже поверхности ликвидуса разбивается на объемные фигуры, которые отображают валовые составы гетерогенных систем, состоящих из конденсированных фаз (их число варьируется от двух до четырех). Любая фигуративная точка валового состава системы, лежащая ниже поверхности насыщенных растворов, принадлежит одной из таких фигур и характеризуется присущим этой фигуре набором фаз, находящихся в равновесии при давлении пара воды 1 бар.

С помощью рис. 2 и 3 можно определить, в каких равновесиях участвует насыщенный раствор заданного состава при определенной температуре. Можно также проследить изменение температуры кипения насыщенного раствора при движении произвольно выбранной фигуративной точки. Рассмотрим, например, изменение свойств смеси исходного состава А при движении к конечному состоянию A_1 (когда система содержит исчезающе малое количество осадка, то есть воды немного меньше, чем

Таблица 1. Фазовый состав системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ в случае реализации моновариантных равновесий $\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$ при давлении насыщенного пара

Линия насыщенного раствора	Наблюдаемое равновесие	Линия насыщенного раствора	Наблюдаемое равновесие
AF	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{KCl}$	FE_2	$\text{L}+\text{NaCl}+(1:1)$
BF, BE_1	$\text{L}+\text{KCl}+\text{KNO}_3$	DE, DE_2	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{NaNO}_3$
CE	$\text{L}+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$	EF	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{KNO}_3$
C_1E_1	$\text{L}+\text{KNO}_3+(1:1)$	FE_1	$\text{L}+\text{KCl}+(1:1)$
C_2E_2	$\text{L}+\text{NaNO}_3+(1:1)$		

Обозначения: S_1 обозначает одну из твердых фаз, (1:1) обозначает фазу $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$.

Таблица 2. Фазовый состав системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ в случае реализации моновариантных равновесий $\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар

Линия насыщенного раствора	Наблюдаемое равновесие	Линия насыщенного раствора	Наблюдаемое равновесие
AF, A_1F_1	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{KCl}$	C_1E_1 , C_2E_2 ,	$\text{L}+\text{NaNO}_3+(1:1)$
BF, B_1F_1	$\text{L}+\text{KCl}+\text{KNO}_3$	E_1E_2	$\text{L}+\text{NaCl}+(1:1)$
FF_2F_1	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{KNO}_3$	DE_2 , D_1E_1	$\text{L}+\text{NaCl}+\text{NaNO}_3$
C_3C_4	$\text{L}+\text{KNO}_3+(1:1)$		

Обозначения: S_1 обозначает одну из твердых фаз, (1:1) обозначает фазу $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$.

присутствует в насыщенном растворе). В точке А при температуре 397 К раствор сосуществует с кристаллическими NaCl и KCl. При изменении валового состава вдоль линии AF и постепенном повышении температуры до 413 К состав осадка изменяться не будет. В точке F полностью растворяется KCl, но начинает выделяться KNO_3 . Вдоль траектории $\text{F}-\text{F}_2-\text{F}_1$ температура кипящего раствора повышается до 446 К при наличии в осадке NaCl и KNO_3 . При переходе от фигуративной точки F_1 к A_1 и росте температуры до 552 К в равновесии с кипящим раствором снова будут находиться NaCl и KCl. По мере движения от А к A_1 насыщенный раствор будет становиться все более концентрированным.

Составы насыщенных растворов при давлении пара воды 1 бар и фиксированной температуре

Линии равновесий $\text{L}+\text{S}_1+\text{S}_2$ с участием двух твердых фаз на рис. 2, 3 образуются при пересечении поверхностей, отвечающих составам кипящих растворов, насыщенных по отношению к одной из солей — S_1 или S_2 . Равновесия $\text{L}+\text{S}$ при давлении пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар могут существовать в довольно широких областях составов насыщенных растворов при различных температурах. Некоторое представление о протяженности поверхностей кристаллизации солей можно получить при рассмотрении их изотермических сечений. На рис. 4 изображены

проекции линий составов кипящих насыщенных растворов на плоскость безводных солей в температурном интервале 420–470 К.

По результатам проведенных расчетов, максимальные растворимости каждой из трех солей NaCl, KNO_3 , $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$ при давлении пара воды 1 бар достигаются при температурах 440, 430, 454 К соответственно. Проекции соответствующих изотерм на плоскость безводных солей ограничивают треугольник, заштрихованный на рис. 4б. Если соотношение количеств солей таково, что значения ($x(\text{K}^+)$, $x(\text{NO}_3^-)$) попадают в эту область, то при кипении таких растворов осадок не образуется примерно до 573 К. Геометрический центр такого треугольника отвечает составу X_6 на рис. 4а; координаты точки X_6 приведены в табл. 3.

Для оценки плотности d раствора X_6 , кипящего без образования осадка, в настоящей работе использована модель, предложенная в работе [7]:

$$d = \frac{1}{w_w v_w^0 + \sum_{i=1}^n w_i v_{app,i}},$$

$$v_{app,i} = \frac{w_{2,i} + c_2 + c_3 t}{(c_0 w_{2,i} + c_1) e^{(1e-6(t+c_4)^2)}},$$

где w_w , w_i — весовые доли воды и i -го растворенного вещества соответственно, v_w^0 — удельный объем

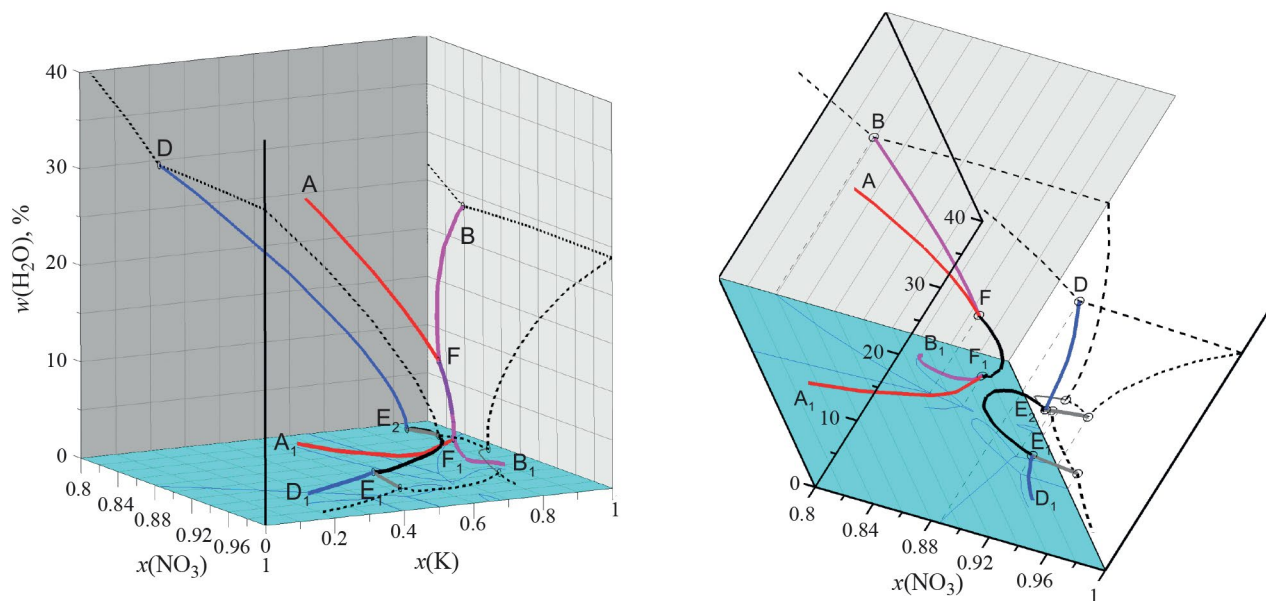


Рис. 2. Границы трехфазных равновесий $L+S_1+S_2$ взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар. По осям отложены молярные доли ионов калия ($x(\text{K}^+)$) и нитрат-ионов $x(\text{NO}_3^-)$ относительно общего количества катионов (K^+, Na^+) и анионов ($\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$), соответственно; $w(\text{H}_2\text{O})$ — содержание воды в вес. %. Пунктирная линия соответствует равновесию $L+S$ для тройных систем соль I — соль II — вода (подробнее см. табл. 2).

воды, c_k ($k = 0-4$) — известный набор параметров, свой для каждой соли, t — температура ($^\circ\text{C}$), $w_{2,i}$ — весовая доля соли в i -м бинарном растворе, выбранная по определенному правилу. Рассчитанная плотность раствора возрастает от 1.241 до 3.415 г/см³ при нагревании от 378 до 572 К, так как насыщенный раствор становится все более концентрированным. Граничные значения температур, для которых в [7] получены параметры модели, составляют 398, 373, 368 К для водных подсистем с KCl, NaNO₃ и KNO₃ соответственно. Поэтому приведенная выше формула представляет собой экстраполяцию оригинальных модельных зависимостей на более высокие температуры.

На рис. 5 показано изменение плотности кипящего раствора с изменением содержания воды для состава X_6 (см. табл. 3).

Температуры кипения насыщенных растворов при удалении воды из системы

Разработанная в [1, 2] термодинамическая модель жидкой фазы изучаемой взаимной системы с уточненными нами значениями параметров моделей конденсированных фаз позволяет охарактеризовать процессы, происходящие с осадком при удалении воды при кипении насыщенного раствора. Качественное представление о составе осадка в этом случае можно получить из рис. 2 и 4. При постепенном удалении воды из кипящего раствора валовой состав системы будет изменяться вдоль

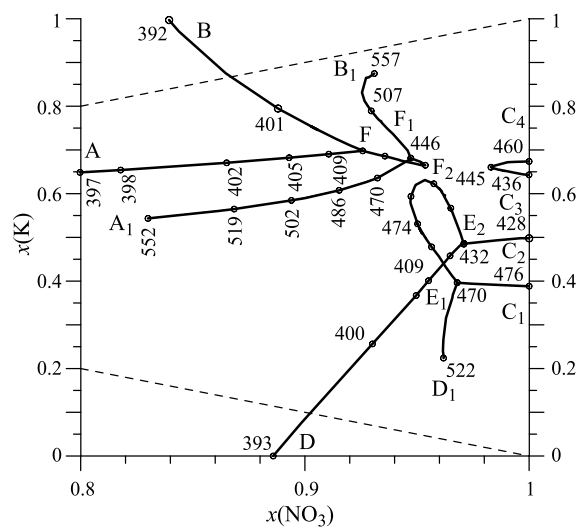


Рис. 3. Проекция линий составов жидкости (L), равновесных с двумя твердыми фазами ($L+S_1+S_2$) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар на плоскость составов безводных солей. Вдоль линий указаны соответствующие температуры. Пунктирные линии изображают составы подсистем NaCl–KNO₃–H₂O, KCl–NaNO₃–H₂O (подробнее см. табл. 2). Обозначение составов аналогично рис. 1 и 2.

некоторой вертикальной линии на рис. 2; положение этой линии определяется соотношением количеств солей в системе. Перемещая выбранную фигуративную точку вниз вдоль вертикальной линии, можно определить, через какие области она

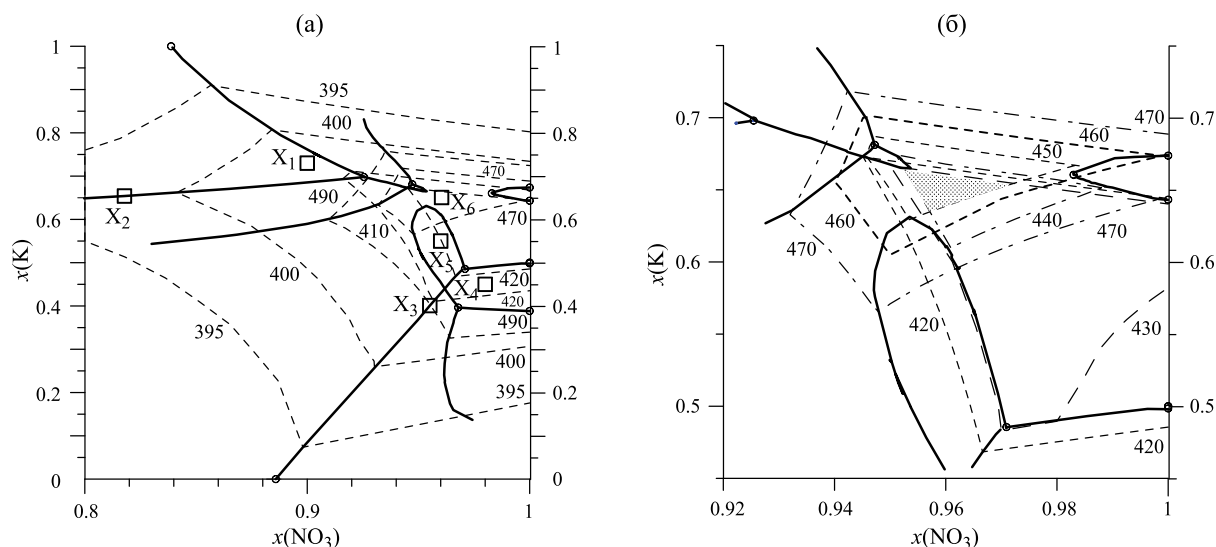


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса взаимной системы на плоскость безводных солей (а) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар (сплошные линии $L+S_1+S_2$) и проекции изотермических сечений (пунктирные линии). Изотермы построены для интервалов $T = 395\text{--}420$ К и $470\text{--}490$ К. Квадратные символы соответствуют валовым составам системы из табл. 3. Изотермы для диапазона $420\text{--}470$ К в увеличенном масштабе (б). Заштрихованная область соответствует валовым составам смесей, не образующих осадка при кипении в интервале $T = 373\text{--}573$ К.

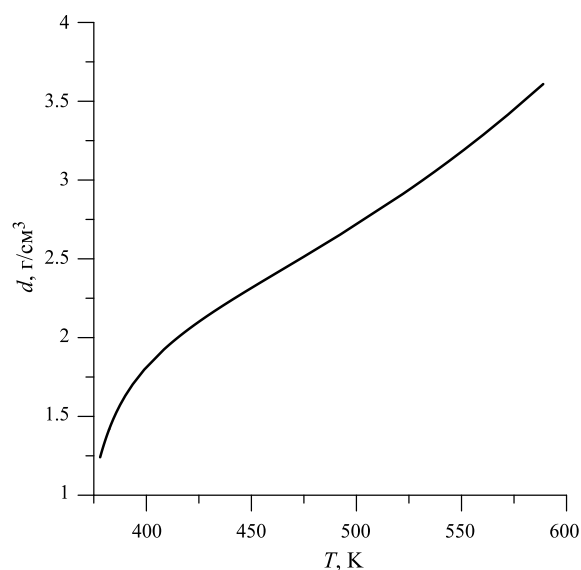


Рис. 5. Результаты оценки плотности кипящего раствора состава X_6 (см. табл. 3) при удалении воды в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. При расчетах использованы параметры модели из работы [7].

проходит и, соответственно, идентифицировать фазовый состав осадка.

Для иллюстрации такой возможности в настоящей работе проведен расчет для шести составов системы, отмеченных квадратными символами на рис. 4а. Результаты расчета представлены в табл. 3 и выборочно на рис. 6 (для точек X_1 и X_3).

При удалении воды набор солей в осадке может изменяться, при этом, если раствор насыщен по отношению к двум солям, то его температура кипения растет по мере испарения воды. Растворы над тремя солями в осадке кипят при постоянной температуре, что соответствует правилу фаз, так как такая система находится в состоянии инвариантного равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка возможностей модели

В литературе представлен ряд работ, посвященных экспериментальному исследованию фазовых равновесий с участием водных растворов хлоридов/нитратов натрия/калия в условиях, близких к кипению [8–11].

Авторами [8] проводились опыты по определению способности солевых систем $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$, NaCl--NaNO_3 , NaCl--KNO_3 поглощать влагу из атмосферы при температуре выше 373 К (изучалась гигроскопичность смесей при высоких температурах). Для этого были измерены давления пара воды над насыщенными не кипящими растворами в зависимости от их состава в интервале температур 90–120°С. По результатам этих измерений можно рассчитать активности воды, которые представлены в виде символов на рис. 7. Для сопоставления с экспериментом на графиках линиями изображены активности, рассчитанные в настоящей работе с помощью предложенной модели. Видно, что для систем $\text{H}_2\text{O--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O--NaCl--NaNO}_3$

Таблица 3. Состав осадка, равновесный с кипящим раствором валового состава X_i ($i=1-6$) при различном содержании воды в системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 4а)

Фигуративная точка (рис. 4а)	Валовой состав в долях катионов и анионов ^{а)}		Последовательность пересечения фазовых областей ^{б)}					
	$x(\text{K}^+)$	$x(\text{NO}_3^-)$	“1”	“2”	“3”	“4”	“5”	“6”
X_1	073	0.90	L ^{в)}	KNO_3	NaCl , KNO_3	KCl , KNO_3	L	—
X_2	0.6540	0.8178	L	NaCl , KCl	NaCl , KCl , KNO_3	NaCl , KNO_3	NaCl , KCl	KCl
X_3	0,4009	0,9551	L	NaCl , NaNO_3	NaCl , NaNO_3 , (1:1) ^{г)}	—	—	—
X_4	0.45	0.98	L	NaNO_3	NaNO_3 , (1:1) ^{г)}	NaCl , NaNO_3 , (1:1)	—	—
X_5	0.55	0.96	L	NaCl	NaCl , (1:1)	L	—	—
X_6	0.6506	0.9604	L	—	—	—	—	—

^{а)} $x(\text{K}^+) = m\text{K}^+/(m\text{Na}^+ + m\text{K}^+)$, $x(\text{NO}_3^-) = m\text{NO}_3^-/(m\text{Cl}^- + m\text{NO}_3^-)$, m_i – моляльность.
^{б)} Нумерация областей соответствует последовательности их прохождения при удалении из системы воды с ростом температуры, для точек X_1 и X_3 нумерация соответствует цифрам на рис. 6.
^{в)} L – раствор без осадка.
^{г)} (1:1) – фаза $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$.

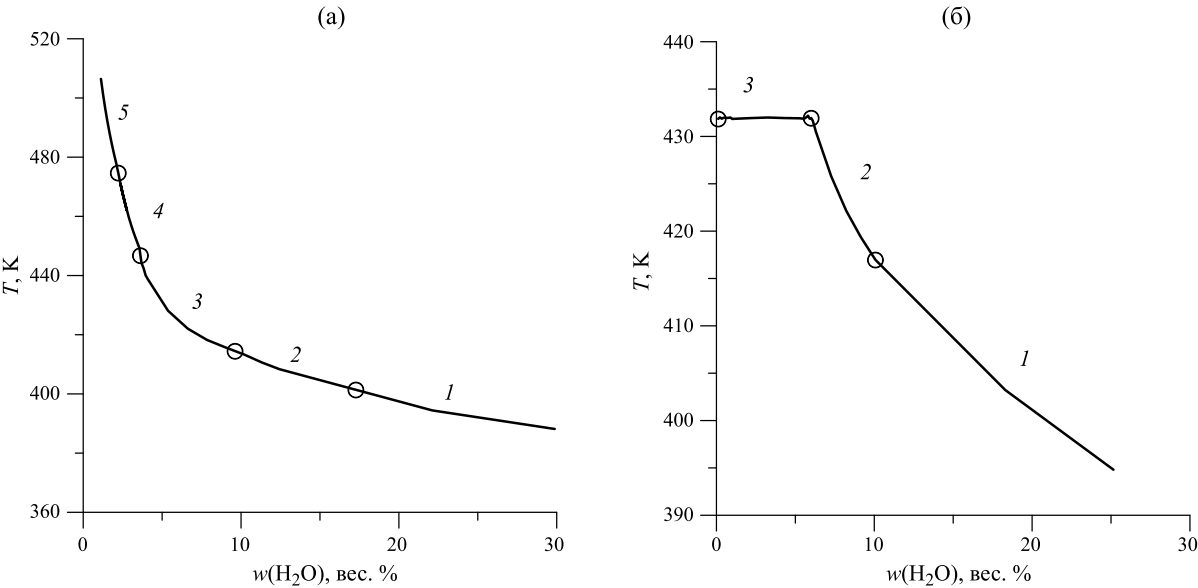


Рис. 6. Температура кипения насыщенных растворов взаимной системы Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ валового состава X_1 и X_3 (см. табл. 3 и рис. 4а) при различном содержании воды в системе (вес. %). Нумерация сегментов соответствует различным фазовым областям.

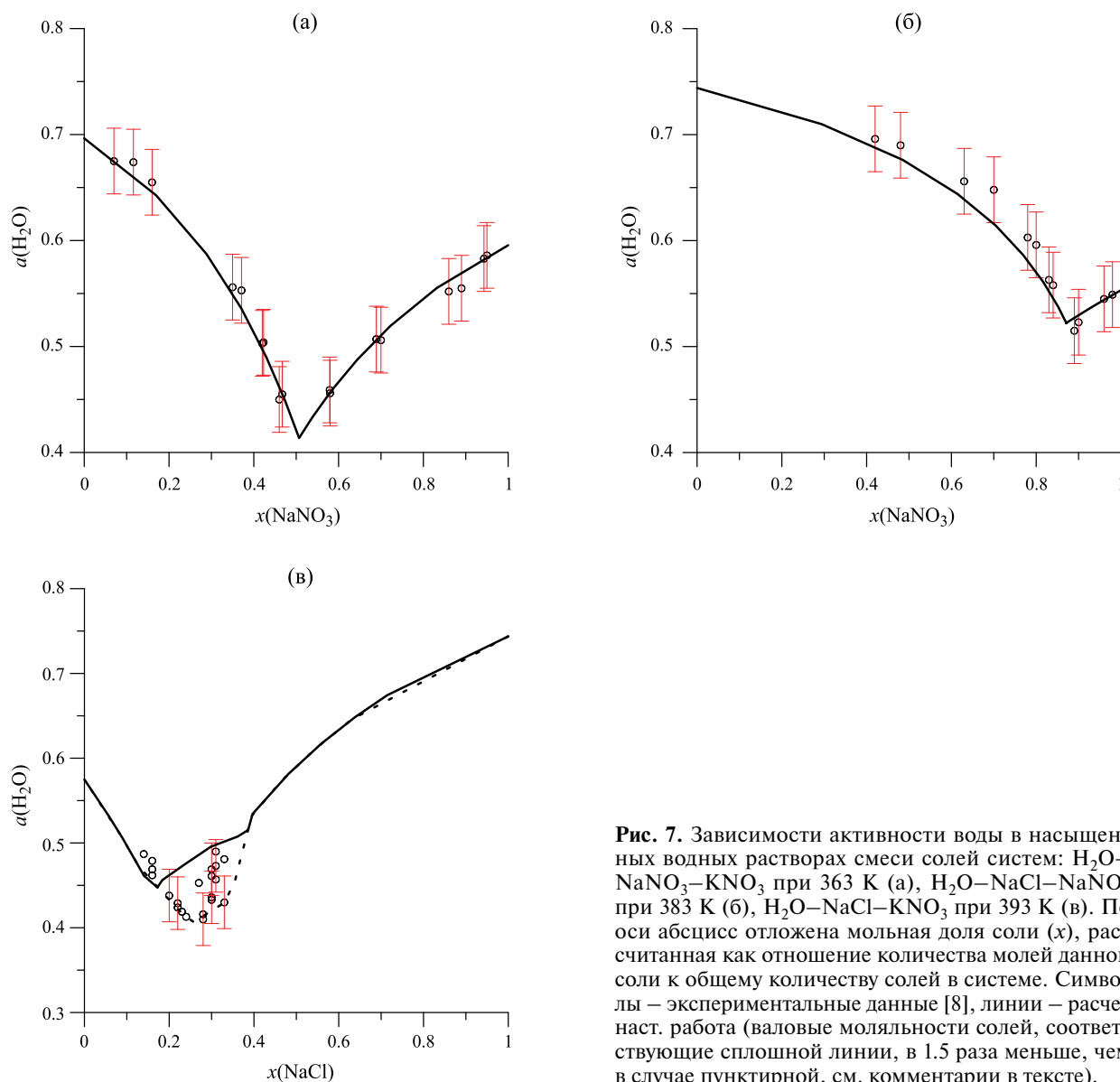


Рис. 7. Зависимости активности воды в насыщенных водных растворах смеси солей систем: H_2O – NaNO_3 – KNO_3 при 363 К (а), H_2O – NaCl – NaNO_3 при 383 К (б), H_2O – NaCl – KNO_3 при 393 К (в). По оси абсцисс отложена молярная доля соли (x), рассчитанная как отношение количества молей данной соли к общему количеству солей в системе. Символы – экспериментальные данные [8], линии – расчет наст. работа (валовые молярности солей, соответствующие сплошной линии, в 1.5 раза меньше, чем в случае пунктирной, см. комментарии в тексте).

(систем с одной общей ионной формой – NO_3^- или Na^+) рассчитанные значения попадают в доверительные интервалы экспериментальных значений активности.

Более сложная ситуация с системой H_2O – NaCl – KNO_3 . Как видно из рис. 7в, точки имеют заметно больший разброс, чем на графиках а и б, и не подчиняются явно выраженным закономерностям. Мы предполагаем, что причиной этого является наличие в системе области составов, где раствор насыщен по отношению к KCl . Из-за дефицита KCl в насыщенных растворах их состав оказывается смещен относительно плоскости NaCl – KNO_3 – H_2O исходных составов в направлении к NaNO_3 . Тогда положение коноды, проведенной из вершины KCl через точку валового состава смеси, лежащей на этой плоскости, будет зависеть

от доли воды в системе (т.е., состав насыщенного раствора будет изменяться при добавлении/удалении воды). В этом случае насыщенный раствор будет характеризоваться разными значениями $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и температурами кипения при постоянной массе солей, но разным содержании воды. Эту гипотезу подтверждают как данные работы [8], так и проведенные нами расчеты.

В работе [8] авторы приводят результаты химического анализа насыщенных растворов, согласно которым в таких растворах ионов Na^+ больше, чем ионов Cl^- примерно на столько же, на сколько ионов NO_3^- больше, чем ионов K^+ , что возможно только при наличии в осадке KCl . При этом авторы [6] не ставили перед собой задачи точно определить количество воды во взаимной системе Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, NO_3^- – H_2O ; их интересовал только

состав насыщенного раствора и давление пара над гетерогенной смесью. С учетом этого в настоящей работе были оценены значения активностей для двух разных пар значений валовых моляльностей по NaCl и KNO_3 . Результаты расчета представлены на рис. 7в сплошной и пунктирной линиями; валовые моляльности образцов, активность которых описывается этими линиями, различаются в 1.5 раза. Видно, что экспериментальные точки лежат между этими расчетными линиями.

В пользу высказанной гипотезы свидетельствует и сопоставление температур кипения насыщенных растворов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KNO}_3$, измеренных в работах [9–11] и рассчитанных в настоящей работе (см. рис. 8). Авторы работ [9–11] также не ставили задачу точного определения количества воды при заданных соотношениях солевых компонентов в системе. При этом, как видно из рис. 8, по нашим расчетам получается, что при изменении количества воды в системе $\text{NaCl}-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ в 9 раз, максимальная температура кипения насыщенного раствора в ней может различаться примерно на 19°C . По данным [9–11] максимальная температура кипения составила $\approx 134.9^\circ\text{C}$ и была получена для валового состава с $x(\text{NaCl}) \sim 0.32$ (соответственно, $x(\text{KNO}_3) \sim 0.68$). Авторы сообщают, что по усредненным данным из справочника [12] максимальной температурой кипения должна обладать смесь другого валового состава – с $x(\text{NaCl}) \sim 0.14$ (соответственно, $x(\text{KNO}_3) \sim 0.86$). Для объяснения этого расхождения авторы [9] предполагают, что при $x(\text{NaCl}) > 0.32$ насыщенный раствор находится в равновесии только с твердым NaCl , а при $x(\text{NaCl}) < 0.32$ – только с KNO_3 , т.е. в осадке не должно быть хлорида калия.

Согласно проведенным нами расчетам (см. рис. 8), максимальная температура кипения насыщенного раствора, как и следовало ожидать, растет по мере увеличения содержания солей в системе. При переходе от кривой № 3 к № 1 валовая моляльность солей в системе возрастает, т.е. уменьшается количество воды при сохранении количеств солей. Состав насыщенного раствора смещается с плоскости $\text{NaCl}-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ в сторону KNO_3 (см. рис. 4а). Для определенных диапазонов составов, изображенных на рис. 8, в осадке присутствует или NaCl , или KNO_3 . При появлении в осадке одновременно трех солей, рост температуры кипения прекращается и насыщенный раствор кипит при 140°C . Такой ситуации соответствует линия № 2 на рис. 8. Температурный максимум достигается при валовом составе по солям $x(\text{NaCl}) \sim 0.22$ (соответственно, $x(\text{KNO}_3) \sim 0.78$) и $w(\text{H}_2\text{O}) = 9\%$. При дальнейшем удалении воды из системы происходит переход фигуративной точки системы на линию № 1. Как видно из рис. 8, система с насыщенным раствором, кипящим при максимальной температуре,

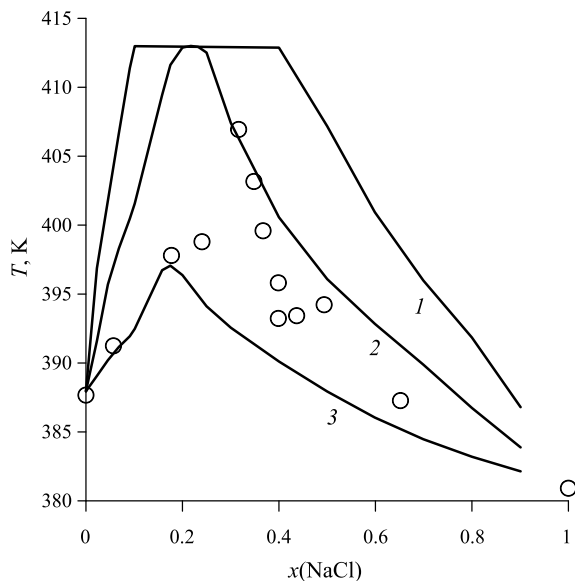


Рис. 8. Температуры кипения насыщенных водных растворов в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KNO}_3$ при атмосферном давлении. По оси абсцисс отложена молярная доля соли NaCl (x), рассчитанная как отношение количества молей данной соли к общему количеству солей в системе. Символы – экспериментальные данные [9], линии – рассчитано в наст. работе (валовые моляльности солей в образцах № 2, 3 меньше, чем в № 1 примерно в 2.3 и 7.2 раза соответственно).

может иметь некоторый протяженный диапазон валовых составов.

На рис. 9 показаны результаты расчета равновесий “твердая фаза – жидкость” при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар и $T = 380-400$ К для двух подсистем взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Каждая из этих подсистем образована веществами, не имеющими общих ионов (NaCl , KNO_3 , H_2O или KCl , NaNO_3 , H_2O). Сегменты BC на рис. 9 представляют собой составы растворов, насыщенных при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ бар относительно KCl и NaCl соответственно.

Для решения проблемы выделения того или иного компонента в таких системах представляет интерес вопрос об условиях выпадения соли, отличной от использованных при смешении, если количество воды в системе постепенно уменьшается. Как видно из рис. 9, при валовых составах, лежащих внутри фигуры, ограниченной линией составов насыщенных растворов ABCD, кипение происходит при отсутствии осадка. При выходе, например, за сегмент линии BC на рис. 9а в кипящем растворе начинает появляться осадок KCl .

ВЫВОДЫ

С помощью использованной в работе термодинамической модели можно корректно прогнозировать фазовые равновесия во взаимной системе

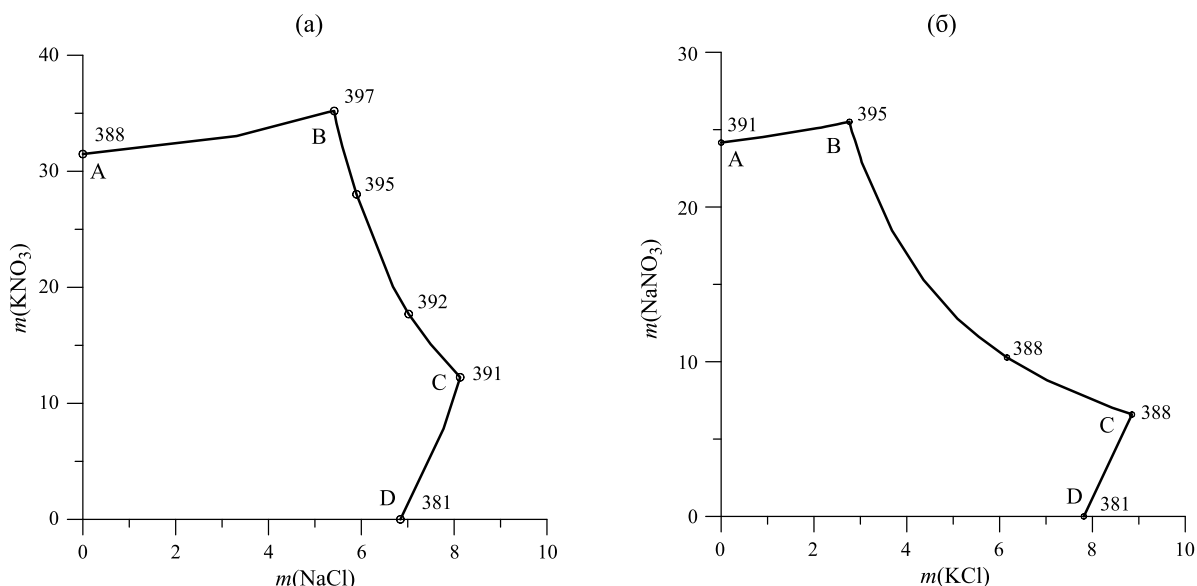


Рис. 9. Рассчитанные составы насыщенных водных растворов для систем, образованных веществами NaCl, KNO₃, H₂O (а) и KCl, NaNO₃, H₂O (б) при давлении пара H₂O 1 бар. Концентрации солей выражены в шкале моляльностей, температура — в К (цифры у точек). Буквенные обозначения АВ, ВС, CD отвечают следующим составам осадка {KNO₃ + KCl + NaCl} (а) и {NaNO₃, NaCl, KCl} (б).

Na⁺, K⁺//Cl⁻, NO₃⁻ — H₂O в области температур, близких к температурам кипения.

Осадок, находящийся в равновесии с кипящим насыщенным раствором в системе Na⁺, K⁺//Cl⁻, NO₃⁻ — H₂O, может содержать от одной до трех солей; при этом осадок, равновесный с кипящим насыщенным раствором, не обязательно содержит все возможные сочетания трех солей.

Во взаимной системе Na⁺, K⁺//Cl⁻, NO₃⁻ — H₂O существует область валовых составов, которые не дают осадка при кипении в температурном интервале до 573 К.

При экспериментальном определении температур кипения или активности воды для насыщенных растворов, образованных растворением солей с разноименными катионами и анионами, следует учитывать тот факт, что состав таких растворов будет изменяться при любых изменениях валовых концентраций образующих систему солей, если в осадке появляется соль, отличная от использованных при смешении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-13-00138).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang P., Anderko A., Young R. D. // Fluid Ph. Eq. 2002. V.203. P. 141. doi: 10.1016/s0378-3812(02)00178-4
2. Gruszkiewicz M. S., Palmer D. A., Springer R. D., et al. // J. Sol. Chem. 2007. V.36. P. 723. doi: 10.1007/s10953-007-9145-2
3. Kattner U. // Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao. 2016. [online], doi: 10.4322/2176-1523.1059
4. Hiroshi Ohtani. The CALPHAD Method. Springer Handbook of Materials Measurement Methods, 2006. ISBN: 978-3-540-20785-6
5. Cohen-Adad R., Ben Hassen-Chehimi D., Zayani L.&I., et al. // CALPHAD. 1997. V. 21. № 4. P. 521
6. Voigt W. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 5. P. 831 doi: 10.1351/pac200173050831
7. Laliberte M., Cooper W.E. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. № 5. P. 1141. doi: 10.1021/je0498659
8. Carroll S., Craig L., Wolery T.J. // Geochem. Trans. 2005. V. 6. № 2. P. 19. doi: 10.1186/1467-4866-6-19.
9. Rard J. A. // Report UCRL-TR-207054 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2004.
10. Rard J. A. Report UCRL-TR-217415 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California), 2005.
11. Rard J. A., Staggs K. J., Day S. Dan, Carroll S. A. // J. Solution Chem. 2006. V.35. P. 1187. doi: 10.1007/s10953-006-9049-6
12. Linke W.F. Solubilities, Inorganic and Metal-Organic Compounds, fourth ed. V. II. American Chemical Society, Washington, DC. 1965