

УДК 541.121:536.7

## ОБ ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ $AlBr_3$

А. Д. Русин

(кафедра физической химии)

**Уточнена энтальпия плавления  $AlBr_3$ :  $\Delta H = 2200$  кал/моль. Проведено сравнение давления пара при испарении и сублимации.**

Ранее были определены взаимосогласованные термодинамические свойства  $AlBr_3(ж)$ ,  $AlBr_3(г)$  и  $Al_2Br_6(г)$  [1, 2]. Однако в дальнейшем выяснилось, что при высоких температурах градиент температуры учитывался с точностью до  $3^\circ$ . В связи с этим был выполнен новый расчет данных по давлению насыщенного и ненасыщенного пара. Как и следовало ожидать, полученные результаты незначительно отличаются от приведенных в [1, 2]. В ходе этих последних расчетов оказалось, что в [2] допущена ошибка в конечном значении энтальпии плавления. В расчетах, выполненных в [2], определялась поправка к справочному значению энтальпии плавления, и на конечном этапе была допущена ошибка в знаке поправки, хотя стандартная свободная энергия Гиббса вычислена правильно. В табл. 1 приведены для сравнения результаты расчетов из [1, 2] и настоящего сообщения. Здесь  $\Delta H(298,15)$  – энтальпия диссоциации димера на мономер;  $\Delta H_1(T_m)$  и  $\Delta H_2(T_m)$  – энтальпии испарения мономера и димера соответственно при температуре плавления  $T_m$ ;  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления. Для энтальпии плавления из [2] приведено исправленное значение.

Представляет интерес независимым путем определить энтальпию плавления и сравнить ее с данными табл. 1. С этой целью были рассчитаны эксперименты по давлению сублимации  $AlBr_3$  из [3]. Расчет проводили по методике, изложенной в [1]. Энтальпия диссоциации димера на мономер взята из настоящей работы. Однако эта величина практически не влияет на результаты расчета, поскольку, как и следовало ожидать, концентрация мономера в насыщенном паре над кристаллическим  $AlBr_3$  пренебрежимо мала. Максимальная мольная доля мономера в паре не превышала 0,0003.

Энтальпию сублимации  $Al_2Br_6$  определяли по II и III законам термодинамики минимизацией  $\Sigma(\Delta P_i)^2$ , где  $\Delta P_i$  – разность между экспериментальным и рассчитанным давлением пара в  $i$ -й температурной точке. Для энтальпии сублимации при 298,15 К было получено по III закону термодинамики

$$\Delta H_2(298,15) = 19718 \pm 34 \text{ кал/моль,}$$

$$\sigma_p = 0,003 \text{ мм. рт. ст.,}$$

где  $\sigma_p$  – рассчитанное стандартное отклонение давления:

$$\sigma_p = \sqrt{\Sigma(\Delta P_i)^2 / (n - 1)} \quad (1)$$

и  $n$  – число экспериментальных точек. В [3] погреш-

Таблица 1

Ссылка	[1, 2]	Наст. работа
$\Delta H(298,15)$	$29000 \pm 150$	$29036 \pm 160$
$\Delta H_2(T_m)$	14364	14312
$\Delta H_1(T_m)$	21535	21537
$\Delta H_m$	2230	2220

Таблица 2

$\Delta S_2$	$\Delta H_2$		$\sigma_p \cdot 10^2$ , мм. рт. ст.
49,209	22048	22048	3,104
48,403	21768	21797	2,759
47,598	21498	21534	2,453
46,792	21229	21271	2,204
45,987	20962	21006	2,037
45,181	20696	20740	1,978
44,414	20443	20486	2,033
43,646	20191	20232	2,191
42,879	19939	19976	2,436
42,111	19690	19720	2,746
41,344	19450	19450	3,104

ность измерения давления оценивалась в 0,5%. При максимальной температуре опытов (334,4 К) она равна 0,008 мм. рт. ст.

По II закону термодинамики было найдено

$$\Delta H_2(318,2 \text{ К}) = 20718 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta S_2(318,2 \text{ К}) = 45,181 \text{ кал/моль}\cdot\text{К,}$$

$$\sigma_p = 0,002 \text{ мм. рт. ст.}$$

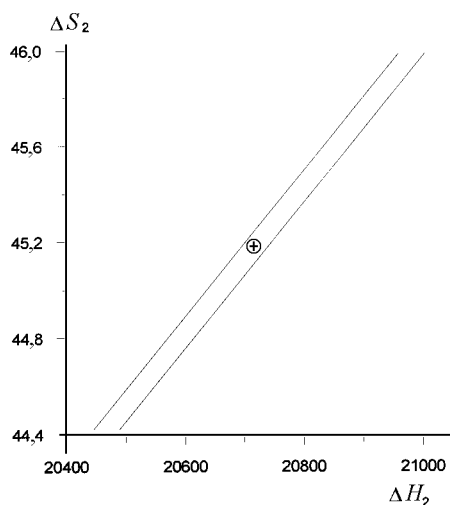
для средней температуры 318,21 К. Здесь  $\Delta S_2$  – изменение энтропии при сублимации  $Al_2Br_6$ .

Для сравнения результатов расчетов по II и III законам термодинамики энтальпия сублимации (III закон) приведена к 318,2 К, и по термодинамическим функциям рассчитана энтропия сублимации

$$\Delta H_2(318,2 \text{ К}) = 19549 \text{ кал/моль,}$$

$$\Delta S_2(318,2 \text{ К}) = 41,647 \text{ кал/моль}\cdot\text{К.}$$

Были рассчитаны  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$ , ограничивающие доверительную область для уровня значимости 0,05. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Во втором и третьем столбцах табл. 2 приведены энтальпии сублимации, отвечающие



границам доверительной области. В последнем столбце даны значения  $\sigma_p$ , отвечающие дну ложбины. Из табл. 2 следует, что доверительная область представляет собой узкую вытянутую ложбину с крутыми склонами. Поэтому границы доверительной области вычисляли с точностью до 0,1 кал/моль. Значения  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  сильнокоррелированы (коэффициент корреляции  $\rho = -0,999$ ). На рисунке приведен участок доверительной области (табл. 2). На график нанесена точка, отвечающая вектору  $[\Delta H, \Delta S]$  (III закон). Эта точка попадает в доверительную область, хотя и существенно смещена по дну ложбины от точки минимума (II закон). Таким образом, расчеты по II и III законам не противоречат друг другу.

Общепринятый способ сравнения расчетов по II и III законам термодинамики состоит в сравнении величин  $\Delta S$ . Если в пределах погрешности определения  $\Delta S$  эти величины совпадают, то согласие между расчетом по II и III законам считается удовлетворительным. В литературе до сих пор, за редкими исключениями,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения и сублимации определяют минимизацией  $\sum(\Delta \ln P_i)^2$  методом наименьших квадратов (мнк) линейной регрессии

$$\ln P = A + B/T, \quad (2)$$

где  $\Delta \ln P_i$  – разность логарифмов экспериментального и рассчитанного давления пара;  $A = \Delta S/R$ ,  $B = -\Delta H/R$ , где  $R$  – газовая постоянная. В данном случае при использовании линейной регрессии (2) было получено

$$\Delta H(318,2 \text{ K}) = 21091 \pm 300 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S(318,2 \text{ K}) = 46,323 \pm 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{K},$$

Таблица 3

$\Delta H_m$	$\sigma_p 10^2$ , мм рт. ст.	$\Delta H_m$	$\sigma_p 10^2$ , мм рт. ст.
2689	14,371	2200	2,461
2293	3,118	2216	2,157
2280	2,856	2200	2,203
2260	2,513	2180	2,388
2240	2,270	2160	2,685
–	–	2137	3,122

$$\rho = -0,99955.$$

Погрешности рассчитаны из дисперсионной матрицы для доверительной вероятности 0,95. Сравнение с результатами расчета по III закону привело бы к выводу, что расчеты по II и III законам противоречат друг другу. На самом деле, эти погрешности не имеют смысла вследствие сильной корреляции  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , которая обусловлена сравнительно узким интервалом температур, в котором производятся измерения давления пара. Метод наименьших квадратов – процедура линейной регрессии (2) приводит к смещенным оценкам  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . При этом  $\sum(\Delta P_i)^2 = 0,007$  мм. рт. ст.<sup>2</sup>. Расчет температуры кипения по уравнению (2) также приводит к смещенной оценке  $T_b = 525,7$  К, в то время как при минимизации  $\sum(\Delta P_i)^2$  получено  $T_b = 527,6$  К. Расчеты выполнены по данным работы [2].

Для определения энтальпии плавления по разности энтальпий сублимации и испарения значение  $\Delta H_2$  (III закон) было приведено к температуре плавления:

$$\Delta H_2(T_m) = 18987 \text{ кал/моль},$$

$$\text{отсюда } \Delta H_m = 2337 \text{ кал/моль}. \quad (3)$$

Для того чтобы сравнить эту величину со значением 2220 кал/моль, были рассчитаны доверительные интервалы для  $\Delta H_m$  по результатам работы [2] для доверительной вероятности 0,95. В табл. 3 приведена зависимость  $\sigma_p$  (мм рт. ст.) от  $\Delta H_m$  для равновесия сублимации:

$$\Delta H_m = 2220 \pm 80 \text{ кал/моль}. \quad (4)$$

Из сравнения (3) и (4) следует, что энтальпия плавления (3) находится за пределами доверительного интервала (4). Однако эта доверительная область не включает в себя возможные систематические ошибки в термодинамических функциях бромидов алюминия, в особенности в теплоемкости кристаллического и жидкого бромида алюминия. Поэтому согласие между (3) и (4) следует признать удовлетворительным. В то же время отличие энтальпии плавления (3), (4) от величины  $\Delta H_m = 2689$  кал/моль, принятой в [3, 4], существенно.

Таким образом, в [1, 2] и настоящем сообщении определена система взаимосогласованных термодинамических свойств бромидов алюминия (димер, мономер), наилучшим образом удовлетворяющая имеющимся экспериментальным данным по давлению ненасыщенного и насыщенного пара.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 25.
2. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 147.
3. Sulzmann G.P. // J. Electrochem. Soc. 1974. **129**. P. 1239.
4. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. V. 3. N. Y., 1993.