

3. Остроух О.В., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Обогащение белком лигноцеллюлозных субстратов в процессе прямой биоконверсии микроорганизмами / Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 94–98.

4. Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии. – Мн., 1987. – 239 с.

УДК 541.122.3:[547.256.2+547.256.81+547.256.82]

А.Е. Соколовский, ассистент

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМАХ $\text{AlMe}_3\text{–InEt}_3$, $\text{AlEt}_3\text{–GaEt}_3$ И $\text{GaEt}_3\text{–InEt}_3$

A vapor pressure of binary systems $\text{AlMe}_3\text{–InEt}_3$, $\text{AlEt}_3\text{–GaEt}_3$ and $\text{GaEt}_3\text{–InEt}_3$ has been measured by static method using a membrane zero-manometer. Thermodynamic parameters of the evaporation have been Determined. With using the Wilson equation the vapor phase composition and coefficients of activity have been calculated.

Алкильные производные элементов III группы Периодической системы находят в настоящее время все более широкое применение при производстве полупроводниковых приборов. Однако их физико-химические параметры изучены в настоящее время далеко не полно. В частности, парожидкостное равновесие в их бинарных системах начало изучаться сравнительно недавно [1–5] и еще не позволяет установить общие закономерности.

Поэтому данная работа является продолжением исследований парожидкостного равновесия бинарных систем алкильных производных элементов III группы. Ее объектом являлись системы $\text{AlMe}_3\text{–InEt}_3(1)$, $\text{AlEt}_3\text{–GaEt}_3(2)$ и $\text{GaEt}_3\text{–InEt}_3(3)$.

Общей особенностью всех соединений, входящих в эти системы, являются сильные электроакцепторные свойства вакантной электронной орбитали. Наиболее сильно эти свойства выражены у производных алюминия, которые образуют устойчивые димеры за счет трехцентровой связи Al–C–Al . Электроакцепторные свойства галлия и индия меньше, вследствие чего алкильные производные галлия устойчивых димеров не образуют. Однако гидрид галлия димерен. Для алкильных производных индия ассоциация характерна только для триметилиндия, который в бензольном растворе тетрамерен. Триэтилиндий, напротив, не ассоциирован. Таким образом, есть основания предполагать, что в изучаемых бинарных системах возможно образование межмолекулярных ассоциатов, аналогичных по структуре димерам алкильных производных алюминия.

В работе использовались триметил- и триэтилалюминий с чистотой 99.8% мол, триэтилгаллий с чистотой 99.7% мол и триэтилиндий с чистотой 99.5% мол.

Исследования проводились статическим методом с мембранным нуль-манометром. Отбор навесок, заполнение нуль-манометров и измерения давления проводились при условиях, описанных в работе [1].

Особенностью исследований являлась для системы 2 низкая летучесть триэтилалюминия и сравнительно низкая термическая стабильность триэтилгаллия, а для систем 1 и 3 еще более низкая термостабильность триэтилиндия. Эти факторы лимитировали максимальную температуру исследований 95.5°C для системы 1, 150.5°C для системы 2 и 93.7°C для системы 3. Исследования равновесия жидкость–пар проведены для трёх составов системы 1 с содержанием 0.2070, 0.4836 и 0.7358 (мол. доля AlMe_3), трех со-

ставов системы 2 – 0.2568, 0.4860 и 0.7040 (мол. доля AlEt_3) и трех составов системы 3 – 0.1671, 0.4761 и 0.7915 (мол. доля GaEt_3). Зависимости давлений паров от температуры в координатах $\lg P - f(10^3/T)$ имели прямолинейный характер, что указывало на отсутствие обеднения жидкой фазы по легколетучему компоненту и фазовых переходов в конденсированном состоянии. Результаты обработки полученных данных методом наименьших квадратов по уравнению $\lg P = -A/T + B$ и рассчитанные на их основе термодинамические параметры процесса испарения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнений $\lg P = -A/T + B$, энтальпии и энтропии испарения систем $\text{AlMe}_3\text{-InEt}_3$, $\text{AlEt}_3\text{-GaEt}_3$ и $\text{GaEt}_3\text{-InEt}_3$

Состав, мол. доля AlMe_3 , AlEt_3 или GaEt_3	A	B	$\Delta H_{\text{т}}^{\circ}$, кДж моль ⁻¹	ΔS° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
$\text{AlMe}_3\text{-InEt}_3$				
0.2070	2267±30	7.84±0.09	43.3±0.6	95.1±1.8
0.4836	2207±15	7.94±0.05	42.3±0.3	96.9±0.9
0.7358	2137±26	8.02±0.08	40.9±0.5	98.5±1.5
$\text{AlEt}_3\text{-GaEt}_3$				
0.2658	2213±5	8.12±0.01	42.4±0.1	100.4±0.3
0.4860	2373±12	8.43±0.03	45.4±0.2	106.2±0.6
0.7040	2599±8	8.82±0.02	49.8±0.2	113.7±0.4
$\text{GaEt}_3\text{-InEt}_3$				
0.1671	2294±30	8.07±0.1	43.9±0.6	99.3±1.8
0.4761	2203±8	8.00±0.02	42.2±0.2	98.0±0.4
0.7915	2240±15	8.23±0.04	42.9±0.3	102.4±0.8

Анализ данных табл. 1 показывает, что значения термодинамических параметров испарения для всех систем ниже аддитивных величин ($\Delta H_{\text{т}}^{\circ}$, кДж моль⁻¹, индивидуальных соединений составляют 41.1 для AlMe_3 [6], 45.0 для InEt_3 [7], 69.5 для AlEt_3 [8], 43.9 для GaEt_3 [1]). Вместе с тем отрицательные отклонения от аддитивности в данном случае не могут являться объективным критерием, позволяющим судить о межмолекулярных взаимодействиях в системах, так как величины энтальпий и энтропий испарения, полученные на основании данных о равновесии жидкость–пар, не являются интегральными. Они отвечают процессу испарения 1 моля бинарной смеси с составом, отличным от состава жидкой фазы. Поэтому отрицательное отклонение от аддитивности в изученных системах наиболее вероятно связано с преобладанием в газовой фазе более легколетучего и имеющего, как правило, более низкие термодинамические параметры испарения компонента.

В этой связи единственным объективным критерием, позволяющим судить о характере межмолекулярных взаимодействий, служит P-x зависимость, или зависимость G^E/RT -x. С целью определения величин G^E/RT и состава газовой фазы можно было использовать уравнения UNIQUAK, NRTL и Вильсона [9]. Самым совершенным, несомненно, является уравнение UNIQUAK, однако его использование требует знания ряда

физических констант, которые для металлоорганических соединений в настоящее время не известны. Уравнение NRTL описывает равновесие в гомогенных и расслаивающихся системах, однако оно содержит три настраиваемых параметра, что существенно затрудняет математическую обработку. Для гомогенных систем уравнение Вильсона и NRTL дают практически одинаковые результаты, поэтому для обработки полученных данных было выбрано уравнение Вильсона. Обработка проводилась путем минимизации функционала уравнения Вильсона с использованием алгоритма Дэвидона-Флетчера-Пауэла [10].

Таблица 2

Параметры уравнения Вильсона, состав газовой фазы и коэффициенты активности систем $\text{AlMe}_3\text{-InEt}_3$, $\text{AlEt}_3\text{-GaEt}_3$ и $\text{GaEt}_3\text{-InEt}_3$

Состав, мол. доля AlMe_3 или GaEt_3	$P_{\text{экс.}}$	$P_{\text{рас.}}$	y_1	y_2	γ_1	γ_2	G^E/RT
$\text{AlMe}_3\text{-InEt}_3$							
$t=60^\circ\text{C}$, $k_1=3.9653$, $k_2=0.7135$							
0.2070	11.0	10.0	0.6150	0.3850	0.4363	0.9761	-0.1908
0.4836	20.8	21.5	0.9014	0.0986	0.5886	0.8258	-0.3551
0.7358	40.8	40.6	0.9838	0.0162	0.7963	0.4977	-0.3509
$t=80^\circ\text{C}$, $k_1=4.5361$, $k_2=0.4339$							
0.2070	26.7	24.7	0.6079	0.3821	0.5582	0.9798	-0.1778
0.4836	49.4	50.9	0.8933	0.1067	0.5952	0.8459	-0.3373
0.7358	94.1	93.5	0.9814	0.0186	0.7880	0.5257	-0.3433
$\text{AlEt}_3\text{-GaEt}_3$							
$t=100^\circ\text{C}$, $k_1=0.0005$, $k_2=2.3077$							
0.2658	156.0	156.4	0.0212	0.9788	1.0701	1.1693	0.1328
0.4860	117.9	116.8	0.0483	0.9517	0.9963	1.2132	0.0975
0.7040	71.2	72.2	0.1133	0.8867	0.9953	1.2126	0.0538
$t=120^\circ\text{C}$, $k_1=0.0492$, $k_2=1.9533$							
0.2658	312.5	313.3	0.0368	0.9632	1.1903	1.1549	0.1520
0.4860	248.2	246.4	0.0743	0.9257	1.0353	1.2468	0.1303
0.7040	161.1	162.5	0.1568	0.8416	1.0049	1.2983	0.0807
$\text{GaEt}_3\text{-InEt}_3$							
$t=40^\circ\text{C}$, $k_1=0.9800$, $k_2=0.2461$							
0.1671	5.5	5.4	0.7241	0.2759	1.8806	1.0156	0.1184
0.4761	9.2	9.5	0.8850	0.1150	1.4064	1.1729	0.2459
0.7915	11.9	11.5	0.9396	0.0604	1.0908	1.8805	0.2885
$t=60^\circ\text{C}$, $k_1=0.9137$, $k_2=0.2957$							
0.1671	15.2	14.7	0.7138	0.2862	1.8470	1.0168	0.1164
0.4761	24.4	25.3	0.8783	0.1217	1.2677	1.1786	0.2353
0.7915	31.9	30.9	0.9384	0.0616	1.0750	1.8323	0.1835

Результаты расчетов, а также коэффициенты активности компонентов и величины G^E/RT представлены в табл. 2. Зависимости давления паров от состава жидкой фазы и расчетные составы газовой фазы приведены на рис. 1, 2, 3. Их анализ показывает, что системы не азеотропны и во всех случаях наблюдается преобладание в газовой фазе

наиболее легколетучего компонента. Аналогичный характер отклонений от аддитивности наблюдается и для избыточных энергий Гиббса.

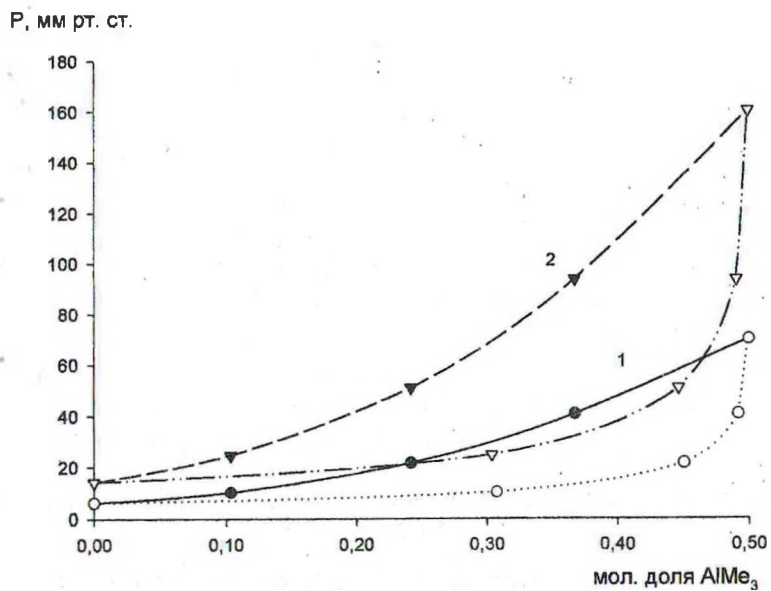


Рис. 1. Изотермы и состав газовой фазы системы AlMe₃-InEt₃ при температурах, °С:
1 – 60.0; 2 – 80.0

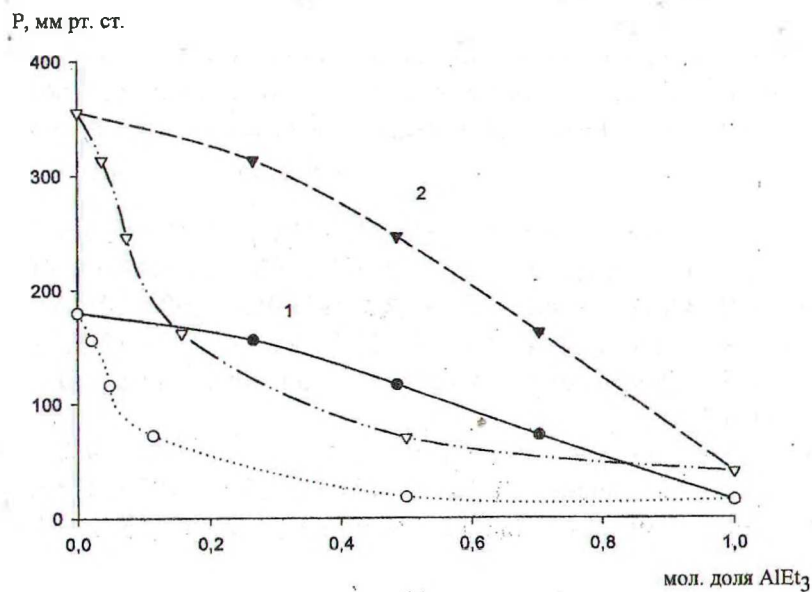


Рис. 2. Изотермы и состав газовой фазы системы AlEt₃-GaEt₃ при температурах, °С:
1 – 100.0; 2 – 120.0

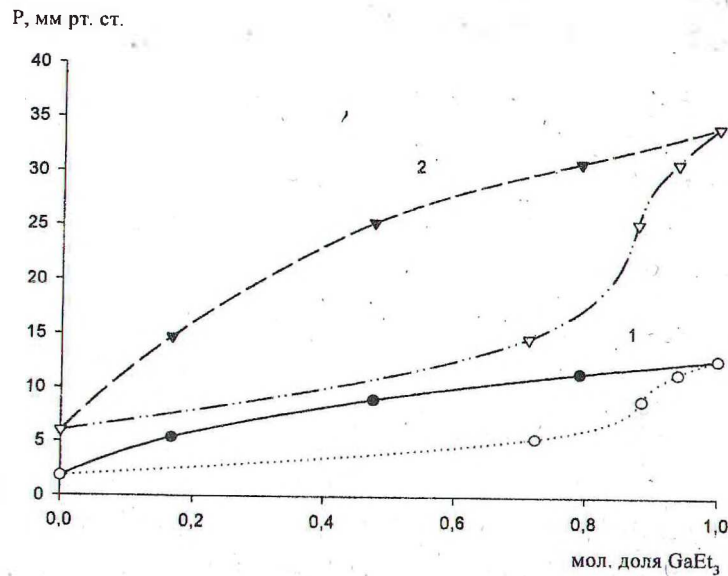


Рис. 3. Изотермы и состав газовой фазы системы GaEt₃-InEt₃ при температурах, °С:
1 – 40.0; 2 – 60.0

В системах 2 и 3 наблюдаются положительные отклонения, что указывает на отсутствие в растворе более прочных связей в сравнении с индивидуальными веществами. Это дает основания считать, что в этих системах маловероятно образование межмолекулярных комплексов. Есть также основания полагать, что при растворении триэтилалюминия в триэтилгаллии усиливается диссоциация его димеров. Система 1 включает метильное производное алюминия и этильное производное индия. Размеры их молекул существенно различны, что делает более маловероятным, по сравнению с системами 2 и 3, образование межмолекулярных комплексов типа димера триметилалюминия. Вместе с тем отрицательные отклонения в системе 1 указывают на более сильные межмолекулярные взаимодействия в этой системе, однако полученные результаты не позволяют на данном этапе определить характер этих взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баев А.К., Соколовский А.Е. // ЖПХ.-1994.-Г.67.- № 9.- С. 1476-1481.
2. Баев А.К., Соколовский А.Е. // ЖОХ.-1995.- Т.65.- № 1.- С.106-109.
3. Баев А.К., Соколовский А.Е. // ЖФХ.-1995.- Т.69.- № 4.-С. 605-609.
4. Баев А.К., Соколовский А.Е. // ЖПХ.-1994.- Т.67.- № 3.- С.436-439.
5. Баев А.К., Соколовский А.Е. // Журнал хим. термод. и термодим. -1994.- Т. 2.- № 2.- С.173-178.
6. Виталёв С.Е., Баев А.К. // Изв. вузов. Хим. и химич. технол.- 1988.- Т. 31.- № 11.- С.46-49.
7. Ванчагова В.К., Зорин А.Д., Умилини В.А. // ЖОХ.-1976.-Т. 56.- № 5.- С. 989-993.
8. Laubengayer W.F., Gillian J.F., Moore K.T., Todd S.S. // J.Phys.Chem.- 1963.-V. 67.- № 3.- Р. 677-678.
9. Рид Р., Праусниц., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. - 1982. Ленинград.: Химия. - 591 с.
10. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование.- 1975. М.: Мир.-534 с.