

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ТРИЭТИЛГАЛЛИЙ—ТРИ-*n*-ПРОПИЛГАЛЛИЙ

А. К. Баев, А. Е. Соколовский

УДК 541.122.3:547.256.81

В статических условиях измерено давление пара растворов системы $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, вычислены теплоты и энтропии процесса испарения. С использованием двухпараметрического уравнения Вильсона рассчитаны составы пара, коэффициенты активности компонентов, свободные энергии Гиббса. Проанализированы структуры растворов и образующиеся в них специфические взаимодействия.

При изучении бинарных систем алкильных соединений исследователи интересуются возможностью установления комплекса в конденсированном и парообразном состояниях [1]. Лишь в последнее время было привлечено внимание к ассоциативным [2, 3] и специфическим взаимодействиям, которые реализуются в двойных системах алкильных соединений [4, 5]. Однако до настоящего времени не рассматривались системы, соединения которых различались бы числом атомов углерода в лиганде. В практическом отношении ищутся соединения и системы, которые лучше соответствуют газофазному синтезу полупроводниковых материалов. В связи с этим целью настоящей работы является установление зависимости $P=f(T)$ и термодинамических свойств процесса испарения различных составов системы триэтил-, три-*n*-пропилгаллия.

Давление пара над растворами системы измеряли в статических условиях мембранным методом. Исходные соединения содержали 99.9 мол% основного вещества. Составы растворов готовили непосредственно в мембранной камере дистилляцией в вакууме в цельнопаяной стеклянной системе. Последнюю перед заполнением очищали от адсорбированной на стекле влаги прогреванием в вакууме с цеолитовым насосом. Растворы брали в количествах, при которых частичное испарение компонентов не сказывалось на изменении составов и на измеряемых равновесных давлениях пара. Исследования проводили с использованием жидкостного термостата на подъеме и спуске давления при строго фиксированных температурах с погрешностью $\pm 0.1^\circ$. Давление пара измеряли манометром марки

МЧР-3 с точностью 13.3 Па. Результаты измерения давления пара обрабатывали с применением метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

Измеренные давления насыщенного пара над растворами представлены в табл. 1. Они описываются зависимостью $\lg P=f(1/T)$ и располагаются в последовательности изменения содержания компонента. Коэффициенты уравнения данной зависимости, теплоты и энтропии про-

Таблица 1

Зависимость давления паров от температуры в системе триэтилгаллий—три-*n*-пропилгаллий

<i>T</i> (К)	<i>P</i> (Па)	<i>T</i> (К)	<i>P</i> (Па)	<i>T</i> (К)	<i>P</i> (Па)
при содержании GaEt_3 (мол. доля)					
0.2496		0.4922		0.7731	
301.25	293.3	315.55	1146.4	299.05	613.2
311.45	533.2	321.05	1533.0	304.35	826.5
321.95	946.4	326.05	2012.8	309.5	1146.4
327.35	1226.4	331.75	2586.0	315.55	1506.3
332.55	1586.3	336.85	3345.8	319.55	2026.2
341.55	2466.1	343.05	4452.2	324.95	2639.3
347.45	3105.9	348.25	5665.3	335.65	4265.6
353.05	3919.0	353.75	7104.9	340.85	5358.7
368.55	7544.8	359.35	8771.1	346.35	6904.9
373.85	9597.6	364.15	10650.7	351.45	8651.2
379.35	11543.6	369.15	12836.8	356.95	10730.7
385.05	14223.1	—	—	361.45	13076.7
390.15	17035.7	—	—	367.25	16062.7
—	—	—	—	369.35	17382.3

Поступило в Редакцию 13 декабря 1993 г.

Велорусский технологический институт

цесса испарения представлены в табл. 2. Наиболее заметное отклонение от закона Рауля приходится на составы 20—50 мол% $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Оно отражает более существенное изменение структуры жидкого три-*n*-пропилгаллия при растворении в нем триэтилгаллия в сравнении с влиянием $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ при его растворении в основном веществе. Этот экспериментальный факт отражает существующее различие у этильного и пропильного соединений в образовании специфических взаимодействий. Экспериментальные данные по давлению пара обрабатывали методом оптимизации по уравнению Вильсона. Были рассчитаны составы паровой фазы, коэффициенты активности компонентов и свободные энергии Гиббса (табл. 3). Растворение $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ в $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в области составов 0—50 мол% последнего разрушает структуру триэтилгаллия [5, 6], в результате чего наблюдается преимущественный переход в пар триэтилгаллия. В

Таблица 2

Коэффициенты уравнения $\lg P = -A/T + B$, энтальпии ΔH_T^0 (кДж/моль) и энтропии ΔS_T^0 (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) испарения растворов системы $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$

Содержание $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (мол. доля)	A	B	ΔH_T^0	ΔS_T^0
0.2476	2323.9 ± 8.0	8.06 ± 0.02	44.5 ± 0.2	99.2 ± 0.5
0.4922	2282.6 ± 12.6	8.17 ± 0.04	43.7 ± 0.2	101.4 ± 0.7
0.7731	2271.3 ± 13.0	8.27 ± 0.04	43.5 ± 0.3	103.2 ± 0.8

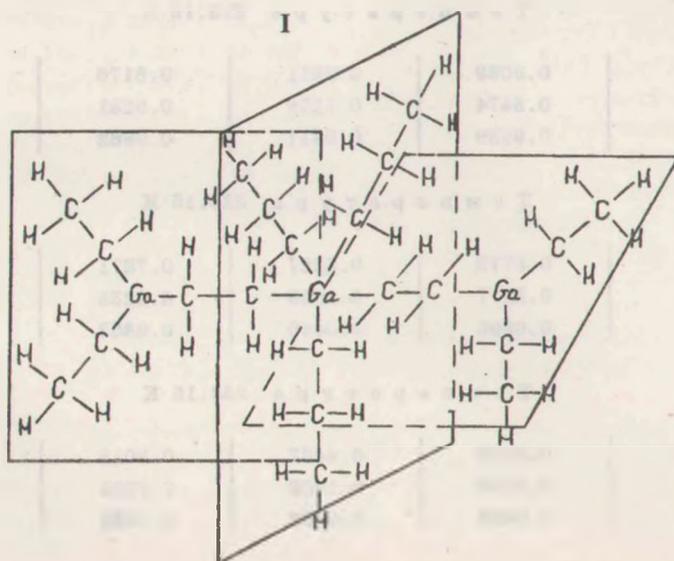
образовавшейся структуре I три-*n*-пропилгаллий выступает сольватирующей молекулой, концевые группы которой образуют три донор-

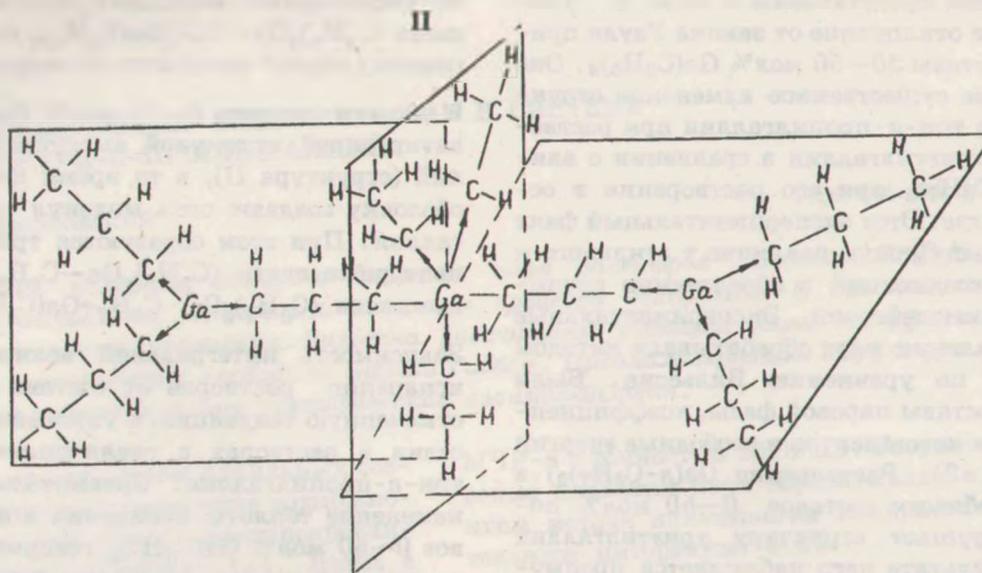
но-акцепторные связи $\text{Ga} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и две связи $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ по линии, перпендикулярной плоскости молекулы $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$.

В области составов 0—50 мол% $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ сольватирующей молекулой выступает триэтилгаллий (структура II), в то время как сольватную оболочку создают пять молекул три-*n*-пропилгаллия. При этом образуются три донорно-акцепторные связи $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ и две связи $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$.

Зависимость интегральной величины теплоты испарения растворов от состава подтверждает отмеченную тенденцию в упрочении взаимодействия в растворах с увеличением содержания три-*n*-пропилгаллия. Сравнительно невысокое изменение теплоты испарения в области составов 0—50 мол% $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ говорит в пользу того, что повышение долевого участия в растворе состава со структурой II приводит к увеличению числа связей и к повышению теплоты испарения. Здесь важно также обратить внимание на то, что в этой области растворов по мере возрастания содержания $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ уменьшается число межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga} + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, наиболее полно реализующихся в чистом триэтилгаллии.

Таким образом, вновь образующиеся донорно-акцепторные взаимодействия в растворе компенсируют то же число связей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga} - \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, реализующихся соответственно в жидкой фазе исходных соединений. Число этих типов донорно-акцепторных взаимодействий постепенно уменьшается при увеличении содержания в рас-





творе второго компонента, и они полностью исчезают при содержании последнего выше 50 мол%.

Как следствие этого увеличение теплоты испарения раствора с ростом концентрации $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ зависит от возрастающего долевого участия связей $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$.

Два других типа донорно-акцепторного взаимодействия $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ осуществляются по всей области растворов с максимальным их участием в сольватах со структурой I и II соответственно. Зависимость энтропии испарения, выступающей структурной характеристикой рас-

Таблица 3

Давление, состав паровой фазы (y_1, y_2), коэффициенты активности компонентов (γ_1, γ_2) и G^E/RT системы триэтилгаллий-три-*n*-пропилгаллий

Содержание $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (мол. доля)	P (мм рт.ст.)	y_1 (мол. доля)	y_2 (мол. доля)	γ_1	γ_2	$-G^E/RT$
--	-----------------	-------------------	-------------------	------------	------------	-----------

Температура 273.15 К

0.2476	1.4	0.6089	0.3911	0.8176	0.9717	0.0715
0.4922	2.4	0.8474	0.1526	0.9231	0.9060	0.0895
0.7731	3.3	0.9589	0.0411	0.9862	0.8104	0.0584

Температура 323.15 К

0.2476	7.4	0.5773	0.4227	0.7871	0.9515	0.0967
0.4922	12.9	0.8377	0.1623	0.9235	0.8697	0.1100
0.7731	17.5	0.9566	0.0440	0.9882	0.7780	0.0661

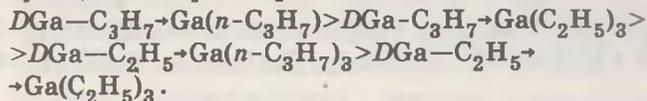
Температура 353.15 К

0.2476	30.4	0.5513	0.4487	0.8018	0.9564	0.0882
0.4922	51.3	0.8198	0.1802	0.9283	0.8806	0.1011
0.7731	69.2	0.9498	0.0502	0.9889	0.7935	0.0611

твор, однозначно указывает на максимальное содержание второй структуры сольвата при 75 мол% $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, в то время как первая структура сольвата, вероятно, имеет наибольшее содержание при 75 мол% $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Характер зависимости коэффициентов активности триэтилгаллия и три-*n*-пропилгаллия в растворе также отражает присутствие сольватных структур по всей области растворов. Высокие значения коэффициентов активности $\text{Ga}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ при содержании последнего в растворе 30—100 мол% говорят в пользу того, что структура жидкого состояния этого соединения сохраняется в широкой области растворов. Это возможно при условии более прочных донорно-акцепторных связей, реализующихся в чистом три-*n*-пропилгаллии. Непосредственным подтверждением этому выступает зависимость $\Delta H_T^0 = f(x)$. Энергии диссоциации донорно-акцепторных связей $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ga} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ можно оценить из теплот испарения [3, 5], если учесть, что каждая молекула взаимодействует собственными тремя алкильными группами и образует две донорно-акцепторные связи с алкильными лигандами двух контактирующих молекул. В этом случае энергии указанных связей равны 8.78 и 9.32 кДж/моль соответственно.

Итак, проведенный анализ приводит к следующей зависимости в энергиях диссоциации образующихся в растворах взаимодействий:



Работа финансировалась фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Баев А.К. // Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Ч. 1. Минск, 1990. С. 5.
- [2] Баев А.К. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Термодинамика органических соединений». Минск, 1990. С. 3.
- [3] Баев А.К. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1992. Т. 1. № 2. С. 143—158.
- [4] Баев А.К., Подковыров А.И. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования растворов». Иваново, 1991. С. 6.
- [5] Баев А.К. // Тез. докл. III Российской конф. «Химия и применение неводных растворов». Т.1. Иваново, 1993. С. 22.
- [6] Баев А.К., Подковыров А.И. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. № 1. С. 80—81.