

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЙ—ТРИПРОПИЛГАЛЛИЙ

А. К. Баев, А. Е. Соколовский

УДК 541.536:547.143

В статических условиях измерено давление пара растворов системы GaMe₃—GaPr₃, вычислены теплота и энтропия процесса испарения. С использованием двухпараметрического уравнения Вильсона рассчитаны состав пара, коэффициенты активности компонентов, свободные энергии Гиббса. Проанализированы структуры растворов и образующиеся в них специфические взаимодействия.

Целью настоящей работы является установление зависимости p — T системы триметилгаллий—пропилгаллий и получение термодинамических свойств процесса испарения растворов,

имеющих различный состав. Измеренные давления насыщенного пара над тремя различными растворами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Давление пара для различных растворов системы триметилгаллий—трипропилгаллий

0.2060 мол. доли GaMe ₃		0.6500 мол. доли GaMe ₃		0.8400 мол. доли GaMe ₃	
T, K	p, Pa	T, K	p, Pa	T, K	p, Pa
286.85	493.2	236.15	319.9	249.15	1439.6
292.05	653.2	244.15	546.5	257.45	2332.8
296.85	879.8	251.15	866.5	267.15	4225.6
301.65	1119.7	266.65	2132.8	273.15	5785.2
306.15	1346.3	279.15	4039.0	278.15	7384.8
310.75	1666.3	284.15	5038.7	283.55	9810.9
314.35	1986.2	285.85	5438.6	288.65	12383.6
316.75	2532.7	301.45	10957.3	292.85	14942.9
324.25	3105.9	306.45	13769.9	297.35	18395.4
329.55	3852.4	311.85	17142.4	301.95	22341.1
334.95	4772.1	316.45	21954.5	305.45	26353.4
337.85	5412.0	321.25	26353.4		
342.75	6651.7	326.35	31657.8		
347.95	8597.9	331.25	37270.5		
353.15	9850.9	336.55	44295.6		
348.15	11850.4				
363.35	14103.1				
368.25	16769.1				
371.45	18662.0				

Полученные данные хорошо описываются зависимостью $\lg p = f(1/T)$, и соответствующие прямые линии на графике располагаются в последовательности увеличения содержания одного из компонентов. Коэффициенты этого уравнения, теплоты и энтропии испарения приведены в

табл. 2. По температурным зависимостям давления пара построены изотермы (рис. 1), которые иллюстрируют значительное отрицательное отклонение от закона Рауля. Максимальная величина отклонения приходится на растворы с 30—50 мол% GaMe₃. Этот факт представ-

Белорусский государственный технологический университет, Минск
Поступило в Редакцию 21 октября 1993 г.

Таблица 2

Константы уравнения $\lg p = -A/T + B$, теплоты (кДж \times моль $^{-1}$) и энтропии (Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$) испарения растворов системы триметилгаллий-трипропилгаллий

Содержание GaMe ₃ , мол. доля	A	B	ΔH_T^0	ΔS_T^0
0.2060	1981 \pm 8	7.48 \pm 0.02	37.9 \pm 0.2	88.0 \pm 0.5
0.6500	1697 \pm 7	7.56 \pm 0.01	32.5 \pm 0.1	89.61 \pm 0.5
0.8412	1704 \pm 7	7.87 \pm 0.02	32.6 \pm 0.1	95.6 \pm 0.5

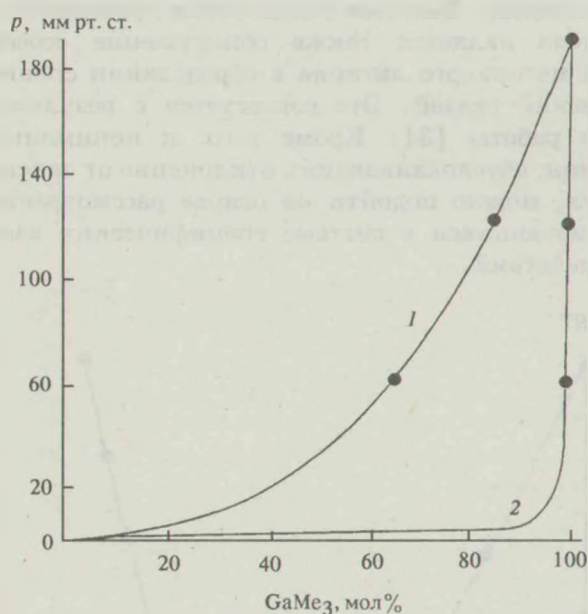


Рис. 1. Изотермы давления (1) и состава (2) пара для растворов GaMe₃-GaPr₃ при 293 К.

ляет особый интерес, поскольку в литературе утвердилось представление, что соединения одного гомологического ряда образуют двойные системы, близкие к идеальным. Учитывая наличие в молекулах исходных веществ атома галлия, мы склонны отнести данный экспериментальный факт к особенностям взаимодействия между лигандами или, в более тривиальном плане, — к силам перекрестного взаимодействия [1]. Значительное отклонение от закона Рауля для систем, проявляющих характерные свойства растворителя триметилгаллия, свидетельствует в пользу того, что растворение трипропилгаллия разрушает метильный аналог в большей мере.

Полученные данные по давлению пара обработа-

ны методом оптимизации по уравнению Вильсона, и были рассчитаны составы пара, коэффициенты активности компонентов и свободные энергии Гиббса. Приведенные на рис. 1 зависимости состава пара от концентрации раствора указывают на значительное обогащение пара триметилгаллием. Это означает, что растворение GaPr₃ в триметилгаллии в области концентраций 0—50 мол% GaMe₃ сопровождается прочным удерживанием молекул трипропилгаллия в растворе.

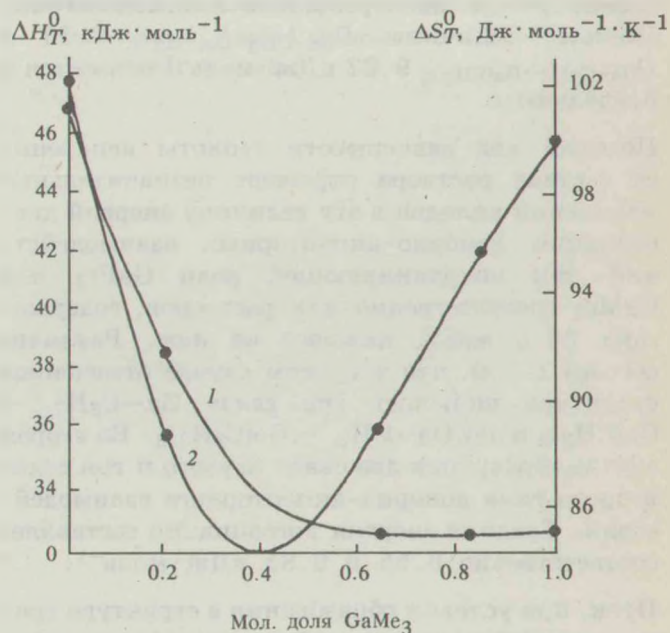


Рис. 2. Зависимость теплоты (1) и энтропии (2) процесса испарения от состава системы GaMe₃-GaPr₃.

Примечательно также то, что минимальное значение величины GE/RT приходится на те же составы, а минимум соответствует содержанию 33.3 мол% GaPr₃. Это означает, что минимальная величина свободной энергии приходится на координацию вокруг молекулы трипропилгаллия двух молекул триметилгаллия, т. е. соответствует условию образования структуры тригональной бипирамиды. В данной структуре в качестве координационного центра выступает GaPr₃, а координирующимися выступают молекулы триметилгаллия. Следовательно, в данной системе исчезли элементы структуры жидкого триметилгаллия, а поэтому вместо донорно-акцепторных связей Ga—CH₃ → Ga(CH₃)₃ образовались специфические взаимодействия Ga—C₃H₇ → Ga(CH₃)₃. Именно наличие этих связей приводит к тому, что молекулы прочнее удерживаются в растворе. Это требует выполнения неравенства в энергиях диссоциации двух типов специфических взаимодействий $D_{\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3} > D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$. Принципи-

пиально во всей области концентраций раствора структура сохраняется и остается тригональной бипирамидой, в которой происходит лишь изменение числа реализующихся типов донорно-акцепторного взаимодействия. Поскольку переход в пар GaMe_3 и GaPr_3 сопровождается разрывом пяти акцепторных взаимодействий, а исходные соединения в парах мономерны, то теплоты испарения можно использовать для оценки энергий диссоциации донорно-акцепторных связей. Разумеется, при этом невозможно учесть дисперсионные взаимодействия. Поэтому величины $D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ 6.43 и $D_{\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$ 9.32 кДж·моль⁻¹ относятся к предельным.

Пологий ход зависимости теплоты испарения от состава раствора отражает незначительные изменения вкладов в эту величину энергий диссоциации донорно-акцепторных взаимодействий при координирующей роли GaPr_3 или GaMe_3 соответственно для растворов, содержащих 33.3 мол% каждого из них. Различие состоит в том, что в первом случае отмеченная структура включает три связи $\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и две $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$. Во втором случае образуются две связи первого и три связи второго типа донорно-акцепторного взаимодействия. Средняя энергия диссоциации составляет соответственно 6.55 и 6.85 кДж·моль⁻¹.

Итак, при условии образования в структуре тригональной бипирамиды с большим числом донорно-акцепторных связей $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ средняя энергия диссоциации выше на 0.3 кДж·моль⁻¹. Эта величина находится в пределах погрешности эксперимента, однако она установлена из закономерного характера изменения теплот испарения от состава раствора, поэтому отражает именно способность триметилгаллия координировать молекулы трипропилгаллия и способность метильного лиганда образовывать межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия.

Проведенный анализ однозначно указывает на следующую последовательность в энергиях диссоциации реализующихся в растворах $\text{GaMe}_3-\text{GaPr}_3$ донорно-акцепторных взаимодействий: $D_{\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3} > D_{\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3} > D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3} > D_{\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3}$.

Зависимость от состава конденсированной фазы энтропии как характеристики структурных изменений, взаимосвязанной с числом и энергией разрывающихся связей [2] (рис. 2), имеет минимум для системы с содержанием 40 мол% $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. Учитывая сохранение структуры во всей области растворов, мы вынуждены при-

знать одинаковое число разрывающихся связей при разрушении структуры в процессе испарения, а поэтому минимум на рис. 2 отражает наличие менее прочных донорно-акцепторных взаимодействий. На основе зависимости $\Delta S_T^0 = f(x)$ также приходим к тому, что структура раствора, включающая три связи $\text{Ga}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ и две связи $\text{Ga}-\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, разрушается с меньшим изменением энтропии.

В свете изложенного не покажется удивительным, что энергия взаимодействия в системе $\text{GaMe}_3-\text{GaPr}_3$ зависит от того, молекула какого из компонентов выполняет координирующую роль. Минимум на графике зависимости G^E/RT (рис. 3) является своеобразной точкой инверсии замены растворителя на растворенное вещество и не может выступать указанием на комплексобразование. Важным результатом проведенного анализа является также обнаружение особой роли метильного лиганда в образовании специфических связей. Это согласуется с результатами работы [3]. Кроме того, к пониманию причин, обуславливающих отклонение от закона Рауля, можно подойти на основе рассмотрения реализующихся в системе специфических взаимодействий.

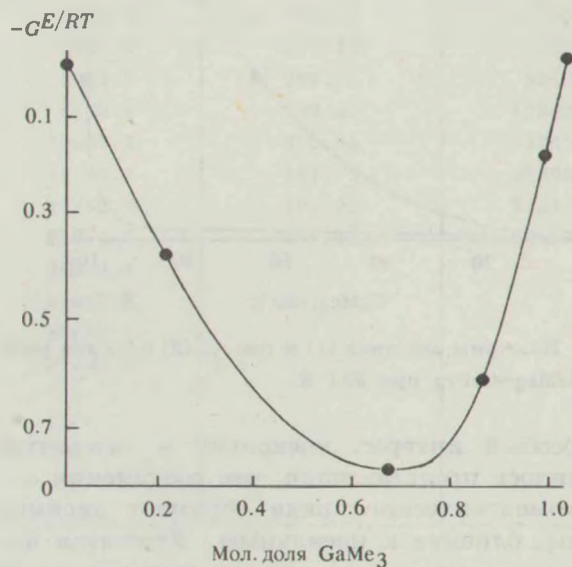


Рис. 3. Зависимость безразмерной величины G^E/RT от состава системы $\text{GaMe}_3-\text{GaPr}_3$.

Экспериментальная часть

Изучение свойств системы $\text{GaMe}_3-\text{GaPr}_3$ проводили в статических условиях мембранным методом. Исходные соединения содержали 99.9 мол% основного вещества. Исходные растворы с различным составом получали в мембранной камере дистилляцией в вакууме в цельнопаяной

стеклянной системе. Последнюю предварительно очищали от адсорбированной на стекле влаги прогреванием в вакууме с цеолитовым насосом. Исходные растворы получены в количествах, частичное испарение компонентов которых не могло влиять на изменение состава и на измеряемые равновесные давления пара. Последние измерены на подъеме и спуске при фиксированных температурах с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Давление пара измеряли манометром МЧР-3 с точностью 13.3 Па. Результаты измерений давления пара обработаны с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

Исследования финансировались Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
- [2] Баев А.К. // Общая и прикладная химия. Минск, 1972. Вып. 5. С. 35-55.
- [3] Baev A.K. // 1st Journal of Organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic Chemistry. München, 1993. P. 153.