



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Р6-93-316

Ю.Т.Чубурков, Нам Хо Себ, Х.Россбах, И.Звара,
А.Б.Якушев, Л.К.Альперт, Нгуен Тхи Динь

ЗАВИСИМОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ
АДСОРБЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ОТ ЭНТАЛЬПИЙ ИСПАРЕНИЯ
И СУБЛИМАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Направлено в «Журнал неорганической химии»

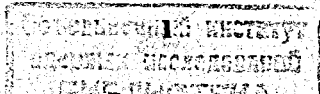
1993

Введение

Изучение поведения свободных атомов и молекул в процессах адсорбции: термохромография, ТХ, (измеряют распределение сорбатов вдоль колонки в зависимости от температуры и, в частности, определяют температуру адсорбции, T_a) и газовая хроматография, ГХ, (измеряют время удерживания-переноса- сорбата, t_t) представляет значительный интерес, см., например, работы [1-13]. Помимо практического применения, в целях разделения веществ, ТХ- и ГХ-данные позволяют оценивать термодинамические параметры сорбатов - стандартные энтропии, ΔS_a^0 и энтальпии, ΔH_a^0 , адсорбции и сравнивать последние с энтальпиями испарения ΔH_{vap} и возгонки (сублимации) ΔH_{sub} изучаемых веществ. Следует отметить существенные расхождения оценочных значений ΔH_a^0 и ΔS_a^0 , получаемых разными авторами. Наиболее очевидными причинами этого при прочих равных условиях являются неучтенные экспериментальные погрешности, которые могут быть обусловлены неидентичной подготовкой (модификацией) поверхности сорбента и газа-носителя [13,14].

Кроме того, при оценке ΔH_a^0 как бы по 3-ему закону термодинамики, т.е. исходя из значения ΔS_a^0 , необходимо задаваться периодом колебания адсорбата по нормали к поверхности сорбента, τ_0 . А строго говоря, априори получать значение ΔS_a^0 , используя при этом одну из моделей адсорбции [15]. Прямые и достаточно точные методы оценки τ_0 пока не известны [16]. Во многих работах, как правило, принимают $\tau_0 = 10^{-12}$ с, однако используются и другие значения τ_0 , что иногда приводит к затруднениям при обобщении экспериментального материала.

В этой связи особый интерес представляют методы оценки ΔH_a^0 и ΔS_a^0 , использующие их связь с константой равновесной адсорбции, на основе 2-ого закона термодинамики. При этом нет необходимости делать упомянутые выше априорные допущения, а достаточно только использовать



общепринятое предположение о независимости ΔH_a^0 и ΔS_a^0 от T в рабочем интервале температур, см., например, [6,7,11,13, 17, 18].

В настоящей работе получены новые экспериментальные ГХ- и ТХ-данные по адсорбции атомов Рб на "капиллярной" колонке из кварцевого стекла в широком диапазоне T .

На основе этих, а также литературных данных [19] по адсорбции свободных атомов других элементов на SiO_2 выполнены оценки ΔH_a^0 и ΔS_a^0 как по 2-ому (для ^{212}Pb), так и по 3-ему законам. Рассмотрена корреляция значений ΔH_a^0 на SiO_2 с ΔH_{var} и ΔH_{sub} для хлоридов и оксихлоридов [2,20], бромидов [21] и свободных атомов [19] элементов.

Основные положения

Коэффициент адсорбции в ГХ- и ТХ-опытах, k_a /см, зависит от температуры и определяется как отношение поверхностной C_{ad} и объемной C_g концентраций сорбата или давлений двух- и трехмерного газов, соответственно:

$$k_a = C_{ad}/C_g \quad (1)$$

ТХ-данные для определения C_{ad}/C_g впервые были использованы в работах [1,2,4]. С этой целью C_{ad} принимали пропорциональной той части пика при T_{ad} , которая соответствует длине колонки, l , деленной на площадь внутренней поверхности капилляра, указанной длины l , S_1 , где S_1 - площадь капилляра единичной длины, а последующую часть пика, деленную на общий расход газа в опыте при T_{ad} , считали пропорциональной C_g , подробнее см. [13, 17, 20].

В газовой хроматографии от значения k_a зависит удельное время удерживания сорбата:

$$t_R = (4/d) t_g k_a \quad (2)$$

где d - внутренний диаметр колонки, t_g - время прохождения (удерживания) газа-носителя через колонку. Так как измеряемой величиной в опытах по газовой хроматографии является:

$$t_t = t_R + t_g \quad (3)$$

то с учетом (2) и (3) имеем:

$$k_a = [(t_t/t_g) - 1] d/4 \quad (4)$$

С другой стороны, принимая в качестве стандартного состояния отношение мольных объема и площади, $V_m/A_m = 1$ см, получаем стандартную безразмерную константу адсорбции [15]:

$$K_a^0 = k_a A_m / V_m \quad (5)$$

Исходя из 2-ого закона для условий опытов, близких к равновесным, можно записать:

$$\ln K_a^0 = \Delta S_a^0/R - \Delta H_a^0/RT \quad (6)$$

Согласно Френкелю [22] и Де Буру [23], исходя из уравнений молекулярной кинетики, безразмерная константа примет вид:

$$K_a^0 = A_m/V_m (RT/2\pi M)^{1/2} \tau_0 \exp(-\Delta H_a^0/RT) \quad (7)$$

В работах [15, 24] выведены основные уравнения ТХ, связывающие ΔH_a^0 и ΔS_a^0 со значениями t_R и T_a . В работе [25] даны достаточно точные приближенные решения этих уравнений, в том числе и при

$\tau_0 = h/KT$, и $\exp(\Delta S_a^0/R) = A_m/V_m (RT/2\pi M)^{1/2} \tau_0$, например:

$$-at_R \bar{V}_0 k(S_1 T_0 h)^{-1} A_m/V_m (2\pi M/RT_a)^{1/2} = \exp(-\Delta H_a^0/RT_a)/(-\Delta H_a^0/RT_a), \quad (8)$$

$$-at_R \bar{V}_0 (T_0 S_1)^{-1} \exp(\Delta S_a^0/R) = \exp(-\Delta H_a^0/RT_a)/(-\Delta H_a^0/RT_a), \quad (9)$$

a - отрицательный градиент T вдоль колонки, \bar{V}_0 - расход газа при $T_0 = 298K$.

h и k - постоянная Планка и Больцмана. Пользуясь этими приближениями, или уравнением (7), можно оценить ΔH_a^0 как бы по 3-ему закону.

В работах [13,20] изучена адсорбция хлоридов некоторых элементов в ТХ-хлоридной системе с совершенной очисткой газа и сорбента (глубокая осушка и очистка от O_2), показано, что энтропия

$$\Delta S_a^0 = -184 + 8,5m \quad (10)$$

Сопоставляя уравнения (6), (7) и (10), можно оценить τ_0 по соотношению

$$\ln \tau_0 = 1,01m - 22,13 - \ln[(RT/2\pi M)^{1/2} \cdot A_m/V_m] \quad (11)$$

Используя результаты работы [25] и уравнение (10), уравнения (8) и (9) приведены к виду [13, 20]:

$$\Delta H_a^0 = [8,80m - 210,18 - 1,04R \ln(-at_R \bar{V}_0/S_1 T_0)] T_a \quad (12)$$

Подставляя уравнение (10) в уравнение (6) получили выражение [20]:

$$\Delta H_a^0 = [1,02m - 22,13 - \ln k_a^0] RT_a \quad (13)$$

Где m - число атомов в сорбате, и обозначения ΔH_a^0 , T_a используются для систем с совершенной очисткой.

Замечено, что ΔH_a^0 для всех сорбатов с известным стехиометрическим составом отвечают эмпирическому правилу:

$$-\Delta H_a^0 \approx (\Delta H_{\text{vap}})_b \quad (14)$$

где $(\Delta H_{\text{vap}})_b$ - энтальпия испарения при температуре кипения, T_b . Кроме того, показано, что значения ΔH_a^0 хлоридов, вычисленные с помощью уравнения (12) по результатам, полученным в ТХ-системах с менее совершенной очисткой, см., например, [21], имеют более высокие значения.

Экспериментальная часть

В опытах использовали изотоп ^{212}Pb ($T_{1/2}=10,6$ час), который накапливали на никелевой фольге в эманаторе, заполненном $^{232}\text{Th}(\text{CO}_3)_2$. Число атомов ^{212}Pb в отдельном опыте составляло примерно 10^8 . Схема экспериментальных установок, использованных в опытах по ГХ и ТХ, представлена на рис. 1а,б.

А. Изотермический режим

К кварцевой трубке длиной $l=40$ см и $d=2$ см была припаяна собственно капиллярная колонка ($l=100$ см и $d=0,41$ см), см. рис. 1. Никелевую фольгу с ^{212}Pb помещали в широкую трубку и нагревали (печь I) до 1100К. При этом возогнанный ^{212}Pb собирали на охлаждаемый участок капилляра, который затем вводили в стартовую точку. Последняя имела температуру несколько меньшую, чем изотермический участок, что позволяло поддерживать постоянную скорость поступления атомов ^{212}Pb в колонку в течение опыта.

Изотермическая часть колонки находилась в толстостенной (~1,0 см) медной трубке $l=75$ см. Температуру изотермического участка с точностью до 1,5К поддерживали с помощью изотермической печи II. До и после изотермического участка температура в колонке была немного ниже (~20К). В момент помещения сорбционной зоны ^{212}Pb в стартовую точку начиналась синхронная во времени запись показаний счетчиков I и II; см. рис. 2. В качестве времени переноса

(удерживания) ^{212}Pb на изотермическом участке колонки, t_t , принималась разница во времени между 50% уменьшением и накоплением γ -активности нуклида, регистрируемой на I и II счетчиках, соответственно. Расход газа-носителя был равен $60\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. В опытах использовали смесь гелия и водорода (5:1). Водород получали при электролитическом разложении 20% - ого сернокислого водного раствора в ячейке с платиновыми электродами. Газ очищали от следов воды с помощью обезвоженного $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Б. Термохроматографический режим

Основной частью установки была кварцевая капиллярная колонка, представляющая собой трубку также с двумя участками. Один участок с $l = 40\text{см}$ и $d = 1,0\text{см}$ и другой с $l=100\text{см}$ и d , равным $0,20\text{см}$ или $0,41\text{см}$. На термохроматографическом участке колонки значение $-a_1$ составляло $\sim 12\text{К} \cdot \text{см}^{-1}$. Время опытов было 30 и 60 мин, а расход газа-носителя составлял $60\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Распределение ^{212}Pb вдоль капиллярной колонки определяли сканированием γ -активности с $E_\gamma = 239\text{кэВ}$ с помощью спектроскопического детектора. В качестве примера результатов сканирования в работе [20] приведена гистограмма, по которой можно определять упомянутые выше относительные доли площади пика и соответствующие им k_a .

Результаты и обсуждения

Условия и результаты ГХ- и ТХ-экспериментов по адсорбции Рb на SiO_2 представлены в табл. 1, 2 и на рис. 3, где для свободных атомов Рb даны значения $\ln k_a^0$ в зависимости от обратной температуры. Там же показана прямая, к которой методом наименьших квадратов

аппроксимированы экспериментальные данные. Используя параметры этой регрессии, в соответствии со 2-м законом, см. уравнения (6), для атомов Рb вычислены ΔS_a^0 и ΔH_a^0 , см. табл. 3. Значения ΔS_a^0 Рb согласуются с уравнением (10).

С использованием вычисленных по уравнению (11) значений τ_0 были оценены значения ΔH_a^0 по 3-му закону для свободных атомов Рb с помощью уравнений (7), (8), а также по уравнению (12), которые хорошо согласуются между собой, см. табл. 1 и 2.

Адсорбция свободных атомов Рb и других элементов ранее изучалась в работе [19] в аналогичной ТХ-системе. Используя уравнения (8), (12) оценены значения ΔH_a^0 свободных атомов элементов по данным этой работы, см. табл. 3. Отсюда видно, что для Рb согласуются все три полученных значения ΔH_a^0 , т.е. модификация поверхности SiO_2 в работе [19] была действительно близка к нашей.

Значения ΔH_a^0 , вычисленные по (8) и (12) для свободных атомов всех элементов, согласуются между собой, т.е. значения τ_0 , вычисленные по уравнению (11) для свободных атомов всех элементов, близки к $\tau_0 = h/kT$. Однако для хлоридов [13] разных элементов с $m=2\pm 6$ значения τ_0 , вычисленные по уравнению (11), увеличиваются по мере увеличения m .

Ранее [15, 23] рассматривались две модели адсорбции. В рамках одной из них (сорбат - идеальный двухмерный газ) согласно статистической термодинамике допускаются разные значения τ_0 , и минимальное из них τ_0 равно h/kT . Очевидно, что с этой моделью адсорбции согласуется обнаруженная в опытах зависимость τ_0 и ΔS_a^0 сорбатов от их стехиометрического состава.

Кроме того, значения ΔH_a^0 свободных атомов почти всех элементов удовлетворяют правилу [14] в пределах экспериментальных ошибок. В качестве иллюстрации этого факта в табл. 3 приведены значения фактора [13]: $W = (\Delta H_a^0 + \Delta H_{\text{vap}}) / \Delta H_{\text{vap}}$, которые при T_a почти у

всех элементов положительны и не превышают экспериментальных погрешностей.

Адсорбцию атомов в работе [19] изучали с помощью радиоактивных изотопов в индикаторных количествах. Поэтому в газе, в основном, не могли образоваться полимеры типа As_4 , Sb_4 и Bi_2 , которые, как известно, преобладают в насыщенном паре этих простых веществ и определяют энтальпию испарения. Поэтому для As , Sb и Bi в табл. 3 даны не просто ΔH_{vap} этих полимеров, а суммы ΔH_{vap} и энергии их диссоциаций, т.е. энтальпия процессов $M(ж) = M(г)$.

Исключением являются довольно высокие отрицательные значения W для Cd и Zn , см. табл. 3, для чего пока нет однозначного объяснения. Видимо, его следует искать в химической природе этих элементов.

Согласно Трутону, можно записать: $T_b \approx (\Delta H_{vap})_b / (\Delta S_{vap})_b$. По аналогии с этим для процесса сорбция-десорбция примем, что

$$\theta_a^0 = \Delta H_a^0 / \Delta S_a^0 \quad (15)$$

θ_a^0 , по определению, должна быть независима от параметров ТХ- и ГХ-установок и расхода газа в данной системе.

Исходя из экспериментальных значений θ_a^0 для хлоридов и оксихлоридов [13, 20], бромидов [21], а

также из значений $(\Delta H_{vap})_b$ и ΔH_{sub} [26], с учетом (15) и (10) имеем:

$$\Delta H_a^0 / R = (\Delta H_{vap})_b [6,47 \pm 0,28] \cdot 10^{-3} m - (0,14 \pm 0,01) + (27,9 \pm 1,2) m - (606 \pm 27) \quad (16)$$

$$\Delta H_a^0 / R = -(18,14 \pm 0,94) m + (393,75 \pm 20,40) - [(97,61 \pm 5,06) - (4,50 \pm 0,23) m] \cdot \Delta H_{sub} \cdot 10^{-3} \quad (17)$$

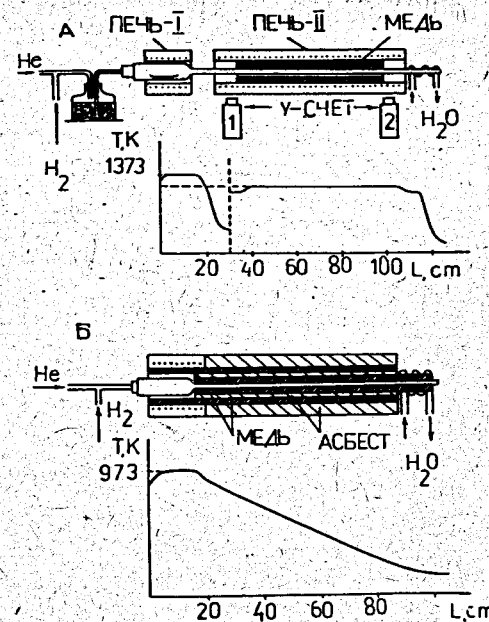


Рис. 1. Схемы экспериментальных установок для изучения изотермической хроматографии (а) и термохроматографии (б).

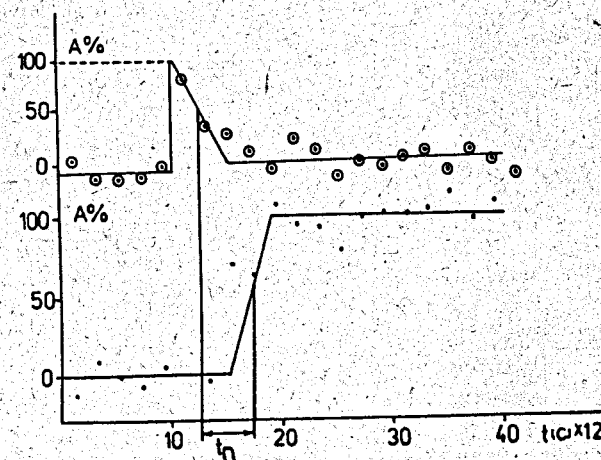


Рис. 2. Измерение времени удерживания в изотермической хроматографии.

Таблица 1.

Результаты ГХ опытов по транспортировке

^{212}Pb в ГХ колонке из кварцевого стекла, $d=0,41\text{см}$,
расход газа (He: $\text{N}_2 = 5:1$), $\bar{v}_0 = 60\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

T/K	t_g/c	t_t/c	k_a/cm	$\Delta H_a^0/kJ \cdot \text{моль}^{-1}$
			по уравн. (4)	по уравн. (7)
910*	1.7	52	2.2	166.1±11,6
893	3.3	96	2.9	165.1±11,6
873	3.3	330	10.1	170.4±11,9

* - $d = 0,3\text{см}$.

Таблица 2.

Результаты ГХ-опытов с атомами ^{212}Pb в колонке из кварцевого стекла, расход газа (He: $\text{N}_2 = 5:1$), $\bar{v}_0 = 60\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

T/K	d/cm	$t_R/\text{мин}$	k_a/cm	$\Delta H_a^0/kJ \cdot \text{моль}^{-1}$
			по ур. (1)	по ур. (7), (8), (12)
840 ^[19]	0.50	30	5	173,2±12,1
732	0.41	60	940	170±10
692	0.20	30	2520	167±7
661	0.20	60	6440	170±7

* - отклонения значений ΔH_a^0 , рассчитанных по разным уравнениям, не превышает экспериментальных погрешностей (около 5%).

Таблица 3.

Значения ΔH_a^0 и $\Delta H_{\text{вар}}^0/kJ \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_a^0/kJ \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$ свободных атомов элементов, вычисленных по 2-ому и 3-ему законам термодинамики, а также μ

Группа Сорбат	$\Delta H_{\text{вар}}^0$	T_a	$-\Delta S_a^0$	$-\Delta H_a^0$	$-\Delta H_a^0$	$\mu \times 100$
Период системы			по ур. (10)	по ур. (8)	по ур. (9)	
I. Cu	317	1337	176	300	300	5
I. Ag	267	1223	176	277	274	-3
I. Au	348	1223	176	280	274	20
I. Zn	120	670	176	146	145	-21
I. Cd	103	593	176	125	125	-21
I. Hg	61	293	176	60	60	2
II. Ga	226	823	176	178	177	22
II. In	235	593	176	125	125	47
II. Tl	166	648	176	139	137	17
IV. Ge	332	1033	176	226	225	32
IV. Sn	293	1033	176	228	226	23
IV. Pb	186	953+661	176±12*	168±4*		10
IV. Pb		661	176	170±12	172	9
IV. Pb	186	803	176	176	173	7
V. As**	273	823	176	177	178	35
V. Sb**	242	823	176	179	178	26
V. Bi**	194	703	176	154	152	22
VI. Po	103	463	176	95	103	8

* - справочные данные. База данных (ИВТАН ТЕРМО).

Значения $\Delta H_{\text{вар}}^0$ при T_a .

Значения T_a заимствованы в работе [19] кроме двух первых значений для Pb.

* - ΔH_a^0 и ΔS_a^0 по 2-ому закону. Остальные ΔH_a^0 по 3-ему закону.

** - см. текст.

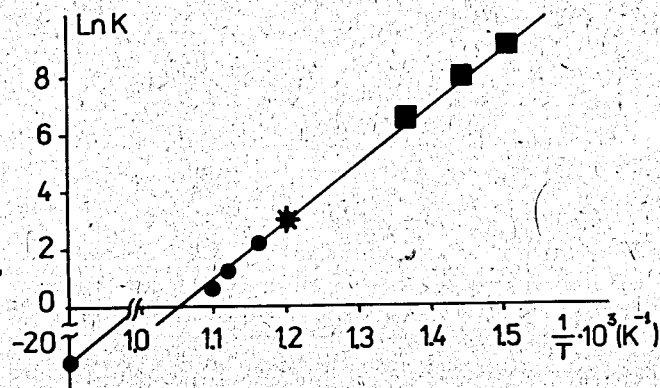


Рис. 3. Зависимости $\ln K_a^0$ от обратной температуры.

Отдельно для металлов при $m = 1$, исходя из ΔH_{vap} , при T_a

будем иметь:

$$\Delta H_a^0/R = -\Delta H_{\text{vap}} (0,106 \pm 0,01) - (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^3. \quad (18)$$

Полученные выражения могут быть использованы при изучении свойств новых элементов и соединений, у которых определение ΔH_{vap} и ΔH_{sub} другим путем встречает принципиальные трудности.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Звара И., Чубурков Ю.Т., Зварова Т.С., Цалетка Р., Препринт ОИЯИ, Д6-3281, Дубна, 1967.
2. Зварова Т.С., Чубурков Ю.Т., Звара И., Сообщение ОИЯИ, Р6-4130, Дубна, 1968.
3. Merinis J., Beussieres G., Radiochim. Acta, 1969, v.12, p. 140.
4. Чубурков Ю.Т., Букланов Г.В., Звара И., Препринт ОИЯИ, Р12-4547, Дубна, 1969.
5. Eichler B., Dissertation Dr. sc. nat., Dresden, 1976.
6. Steffen A., Bachmann K., Talanta, 1978, v.25, p. 551.
7. Eichler B., Gaggeler-Koch H., Gaggeler H., Radiochim. Acta, 1979, v.26, p. 193.
8. Новгородов А.Ф., Колячковский А., Препринт ОИЯИ, Р6-12457, Дубна, 1979.
9. Жуйков Б.Л., Диссертация на соискание кандидата хим. наук., Дубна, 1982.
10. Zvara I., Isotopenpraxis, 1990, v.26, p. 251.
11. Fan W., Gaggeler H., Radiochim. Acta, 1982, v.31, p. 95.
12. Айхлер Б., Препринт ОИЯИ, Р12-6662, Дубна, 1972.
13. Chuburkov Yu.T., Nam Ho Seb, Alpert L.K., Heavy Ion Physics, Scientific Report, JINR, LNR, 1991-1992, p. 180, Dubna, 1993.
14. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Химия поверхности кремнезема. Киев. Наукова думка, 1990, с.310.
15. Eichler B., Zvara I., Radiochim. Acta, 1982, v.30, p. 233.
16. Rossbach H., Zvara I., Jahresbericht KB1987, ZFK, 1988, s 645.
17. Chuburkov Yu. T., Rossbach H., Yakushev A.B., Nghuen Thi Ding, Alpert L.K., Zvara I., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1989-1990, p. 140, Dubna, 1991.

18. Chuburkov Yu.T. and Zvara I., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1989-1990, p.38, Dubna, 1991.
19. Eichler V., J. Inorgan. nucl.Chem., 1973, v. 35, p. 4001.
20. Чубурков Ю.Т., Нам Хо Себ, Альперт Л.К., Звара И., Препринт ОИЯИ, Р6-93-289, Дубна, 1993.
21. Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И., Isotopenpraxis, 1988, v. 24, p. 30.
22. Frenkel J., Zeitschrift fir Physik. 1924, v. 26, p. 117.
23. Де Бур Я., Динамический характер адсорбции. М., ИЛ., 1962, с. 290.
24. Hubener S., Zvara I., Radiochim. Acta, 1980, v. 27, p. 157.
25. Звара И., Нам Хо Себ, Чубурков Ю.Т., Сообщение ОИЯИ, Р6-22-314. Дубна, 1992.
26. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С., Равновесные превращения металлургических реакций, М., Metallurgia, 1975, с. 305.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 августа 1993 года.