

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ.
СОВМЕСТНАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ПО ОБЩЕМУ ДАВЛЕНИЮ ПАРА
И ПО СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ**

Е. Б. Рудный, Д. В. Боннелл¹, Д. В. Хасти¹

(кафедра физической химии)

В результате совместной обработки экспериментальных данных по общему давлению пара и по скорости испарения хлорида калия определены термодинамические свойства газозатвержденных молекул KCl и K₂Cl₂: $\Delta_f H_0^\circ(\text{KCl}) = -213,2 \pm 0,5$ кДж/моль, $\Delta_f H_0^\circ(\text{K}_2\text{Cl}_2) = -600,8 \pm 5,4$ кДж/моль. Результаты разных экспериментов отличаются друг от друга сильнее, чем наблюдающийся статистический разброс, и в работе применена специальная модель ошибок, учитывающая случайные и систематические погрешности. Неизвестные физико-химические параметры и компоненты дисперсии в модели ошибок определены с использованием метода максимального правдоподобия. Показано, что для адекватного описания существующих экспериментальных данных энтропия димерной молекулы K₂Cl₂, принятая в справочных изданиях ($S_{298}^\circ = 350,3$ Дж/К·моль), должна быть увеличена до 360,7 Дж/К·моль.

Введение

Одной из важных характеристик вещества с точки зрения технического приложения является давление насыщенного пара, значение которого, связанное со скоростью испарения, дает возможность выбрать необходимый температурный режим работы с данным веществом. При пренебрежении молярным объемом конденсированной фазы по сравнению с молярным объемом газа и при использовании уравнения состояния идеального газа интегрирование уравнения Клаузиуса—Клапейрона приводит к следующему выражению:

$$R \ln(p/p^\circ) = -\Delta_{trs} H^\circ/T + \Delta_{trs} S^\circ, \quad (1)$$

где индекс \circ указывает на величину, соответствующую стандартному состоянию (в настоящей работе принято, что $p^\circ = 101325$ Па).

Если при испарении образуются несколько видов молекул, обычно используется модель идеального ассоциированного газового раствора, где поведение разных веществ по отдельности описывается уравнением состояния идеального газа, а давление насыщенного пара (p_{tot}) представляет собой сумму парциальных давлений. В случае образования мономерных и димерных молекул (все последующие уравнения и обсуждение будут относиться только к этому случаю) можно записать

$$p_{tot} = p_m + p_d. \quad (2)$$

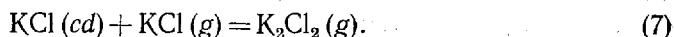
В паре протекает химическая реакция, поэтому он является одноконпонентной системой, несмотря на то что содержит два вещества. Из этого следует, что весь пар не подчиняется уравнению состояния идеального газа и уравнение (1) для общего давления p_{tot} нельзя использовать. Необходимо использовать уравнение (1) по отдельности для мономерных и димерных молекул, а затем применить уравнение (2). Это приводит к двум эквивалентным выражениям:

$$p = \exp\left\{\frac{\Delta S_m^\circ(T)}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta H_m^\circ(T)}{RT}\right\} + \exp\left\{\frac{\Delta S_d^\circ(T)}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{\Delta H_d^\circ(T)}{RT}\right\}, \quad (3)$$

¹ Национальный институт стандартов и технологии, Гайзерсбург, Мэриленд, 20899, США.

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta S_m^\circ(T)}{R} + \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\Delta S_{dm}^\circ(T)}{R} \right] \exp \left[-\frac{\Delta H_{dm}^\circ(T)}{RT} \right] \right\}, \quad (4)$$

где ΔH_m° , ΔH_d° , ΔH_{dm}° и ΔS_m° , ΔS_d° , ΔS_{dm}° — энтальпии и энтропии реакций



Цель настоящей работы — анализ возникающих проблем и путей их решения при использовании уравнений (3) и (4) для обработки экспериментальных данных с целью описания и экстраполяции давления насыщенного пара на примере хлорида калия.

Обзор экспериментальных данных

Стандартное состояние мономерных молекул относится к гипотетическому состоянию газа, находящегося при стандартном давлении, состоящего только из мономерных молекул и подчиняющегося уравнению идеального газа (то же самое можно сказать про димерные молекулы). В реальных термодинамических исследованиях получить пар, содержащий только мономерные или только димерные молекулы, невозможно. Практически все результаты дают суммарные характеристики пара, а вывод о существовании димерных молекул делается на основе сопоставления результатов, полученных разными методами.

Единственное и важное исключение — это высокотемпературная масс-спектрометрия, которая дает прямые доказательства наличия полимерных молекул в паре. В этом методе объектом исследования по-прежнему является газовый раствор мономерных и димерных молекул, однако благодаря ионизации молекулярного пучка и измерению токов отдельных ионов возможно оценить индивидуальные концентрации молекул в паре.

Высокотемпературная масс-спектрометрия. В масс-спектральных экспериментах из исследуемого пара отбирается молекулярный пучок, нейтральные молекулы которого превращают в ионы (при этом, как правило, используют электронную бомбардировку). Большинство неоднозначностей в результатах, полученных масс-спектральными методами, возникает на этой стадии из-за своеобразного замкнутого круга. Чтобы количественно определить состав пара, надо знать, как протекают ионизационные процессы, чтобы изучить ионизационные процессы, надо знать состав пара.

Первый масс-спектр паров хлорида калия (K^+ , Cl^- , KCl^- , KCl_2^- , K_2Cl^- [1]) зарегистрирован в 1955 г., а в 1958 г. получен масс-спектр положительных ионов (K^+ , KCl^+ , K_2Cl^+ и K_3Cl_2^+ [2—3]). Сечения ионизации с образованием положительных ионов гораздо больше, чем с образованием отрицательных ионов, поэтому в дальнейшем для получения количественных результатов использовались положительные ионы [4—13].

В [3, 5, 7, 9, 10, 11—13] приведены количественные масс-спектры положительных ионов, а в [5, 7, 9, 12, 13] измерены температурные зависимости ионных токов. В [6] и [8] измерено угловое распределение ионных токов. В [14] получен масс-спектр положительных ионов паров хлорида калия при фотоионизации. Исследование отрицательных ионов при ионизации электронным ударом можно найти в [15].

Во всех работах, кроме [12], для генерации молекулярного пучка использовалась эффузионная камера Кнудсена. Поскольку максимальное давление пара при этом не должно превышать нескольких паскалей, то все измерения проведены при температуре ≤ 1000 К над твердым KCl. В [12] этот предел преодолен при использовании техники сверхзвуковых пучков и получены масс-спектры при испарении жидкого хлорида калия.

Отметим, что положительные и отрицательные ионы существуют непосредственно в насыщенном паре хлорида калия [16], однако их концентрации на шесть—восемь порядков меньше, чем концентрация мономерных и димерных молекул, и они практически не влияют на давление пара.

В специальных экспериментах показано, что при электронном ударе не происходит ионно-молекулярных реакций в области ионизации [4]. Таким образом, наличие ионов K_2Cl^+ и $K_3Cl_2^+$ свидетельствует о том, что в парах хлорида калия присутствуют полимерные молекулы. Пример хлорида калия показывает, что в масс-спектре могут отсутствовать родительские ионы типа $K_2Cl_2^+$ из-за их малой стабильности (см. квантовохимические расчеты $Na_2Cl_2^+$ [17, 18]). Это типично для всех галидов и обычно не дает повода для дополнительных сомнений. Трудно вообразить другие молекулы, кроме K_2Cl_2 и K_3Cl_3 , которые могут привести к образованию ионов K_2Cl^+ и $K_3Cl_2^+$. Нейтральные молекулы типа K_2Cl выглядят странно с химической точки зрения (смотри квантово-химические расчеты Li_2F , LiF_2 , Na_2F , Na_2Cl [19—22]), необходимо также помнить, что хлорид калия испаряется конгруэнтно и, следовательно, состав газовой фазы должен совпадать с составом конденсированной фазы.

Более серьезной проблемой является расшифровка масс-спектра. Ионный ток $K_3Cl_2^+$ мал (сотые доли процента), поэтому в оригинальных работах считалось, что концентрация тримерных молекул пренебрежимо мала, и рассматривались только ионы K^+ , KCl^+ , K_2Cl^+ , образующиеся из нейтральных молекул KCl и K_2Cl_2 . Эксперименты по измерению температурной зависимости [5, 7, 9, 12, 13] и угловому распределению [6, 8, 25—28] ионных токов K^+ , KCl^+ и K_2Cl^+ дают право сказать, что ионы K^+ и KCl^+ происходят в основном из мономерных молекул, а ионы K_2Cl^+ — из димерных. Это означает, что отношение парциальных давлений можно определить по соотношению

$$p_d/p_m = \{I(K_2Cl^+)/[I(K^+) + I(KCl^+)]\} (\sigma_m/\sigma_d), \quad (8)$$

где σ_m/σ_d — отношение сечений ионизации мономерных и димерных молекул.

К сожалению, использованию уравнения (8) препятствует незнание отношения полных сечений ионизации мономерных и димерных молекул. Экспериментально невозможно определить σ_m/σ_d без априорного знания отношения парциальных давлений, а точность теоретических значений сечений ионизации не превышает 50%. Единственным выходом могло быть применение двойной эффузионной камеры [23, 24], но таких экспериментов с хлоридом калия не проводилось.

Итак, результаты масс-спектральных исследований однозначно показывают, что при рассмотрении паров хлорида калия необходимо учесть образование мономерных и димерных молекул, а содержанием остальных полимерных молекул можно пренебречь. Тем не менее получение количественных данных по давлению пара с хорошей точностью затруднено.

Определение общего давления пара и скорости испарения. Данная группа методов объединена из-за одной общей черты. Измеряется некоторое свойство, которое представляет собой сумму свойств молекул, присутствующих в паре. Из существующей литературы об этих методах выделим недавний обзор [29].

Во-первых, можно непосредственно измерить общее давление пара p_{tot} , которое является суммой парциальных давлений (см. (2)) [30—43]. Для этого используются манометры разных типов, метод точек кипения, метод Родебуша—Диксона, торзионно-эффузионный метод.

Следующий метод, который применяют для определения низких давлений (менее 5 Па), — это измерение скорости испарения $\{\rho = m/(At)\}$ из эффузионной камеры Кнудсена [13, 35, 44—57]. Уравнение Герца—Кнудсена при испарении вещества в виде мономерных и димерных молекул записывается следующим образом:

$$\rho = \rho_m + \rho_d = (2\pi MRT)^{-1/2} M (p_m + \sqrt{2} p_d),$$

где M — молекулярная масса КСl. Введем эффективное давление

$$p_{KE} = \rho (2\pi RT)^{1/2} M^{-1/2},$$

которое можно рассчитать, используя измеряемую скорость испарения и предполагая наличие только мономерных молекул. Тогда

$$p_{KE} = p_m + \sqrt{2} p_d. \quad (9)$$

При давлении пара больше 10 Па применяется метод измерения скорости испарения в поток инертного газа (метод потока) [40, 58—64]. Отношение массы испарившегося вещества к числу молей пропущенного газа составляет

$$m/n_c = (m_m + m_d)/n_c = M(p_m + 2p_d)/p_c,$$

где индекс c относится к газу-носителю. Парциальное давление газаносителя p_c можно выразить через общее давление в системе p_{sys} и через парциальные давления мономерных и димерных молекул:

$$p_c = p_{sys} - p_m - p_d.$$

Опять можно ввести эффективное давление p_{TR} , которое рассчитывают предположив наличие только мономерных молекул:

$$p_{TR} = p_{sys} \left/ \left(\frac{Mn_c}{m} + 1 \right) \right.$$

Можно показать, что

$$p_{TR} = (p_m + 2p_d)/(1 + p_d/p_{sys}), \quad (10)$$

Авторы оригинальных работ считают, что точность экспериментально определяемых величин p_{tot} , p_{KE} и p_{TR} составляет 2—5%.

Определение парциальных давлений мономерных и димерных молекул. Масс-спектрометрия однозначно показывает, что КСl и K_2Cl_2 — это основные компоненты пара КСl. Однако точность определения парциальных давлений p_m и p_d только из масс-спектральных данных не высока. В то же время можно определить p_m и p_d при сравнении между собой экспериментально определяемых величин p_{tot} , p_{KE} и p_{TR} {уравнения (2), (9) и (10)}, которые известны с точностью 3—5%. Тем не менее следует подчеркнуть, что использование p_{tot} , p_{KE} и p_{TR} для определения p_m и p_d возможно только при априорно заданном составе па-

ра. Так, если в уравнения (2), (9) и (10) дополнительно включить тримерные молекулы, то хороших результатов ожидать будет уже нельзя.

Подобный подход использован в [65, 66] при исследовании испарения хроматов и сульфатов щелочных металлов. Масс-спектрометрия применена для определения качественного состава пара, а количественные данные получены при измерении общего давления пара и скорости эффузии.

Рассмотрим работы [37, 63], чтобы показать типичную процедуру определения парциальных давлений из общего и скорости испарения при заданном качественном составе пара. В 1956 г. измерено общее давление пара КС1 в интервале температур 1275—1539 К (11 точек) [37], а в 1959 г. — скорость испарения хлорида калия в поток газа при температурах 1250—1473 К (7 точек) [63]. При использовании полученного уравнения в первом эксперименте авторами рассчитаны значения p_{tot} для температур второго эксперимента. Совместное решение уравнений (2) и (10) для каждой температуры второго эксперимента дало парциальные давления мономерных и димерных молекул, а при использовании уравнения типа (1) получены энтальпии и энтропии реакций (5) и (6).

При выборе рекомендованных термодинамических величин для хлорида калия в справочниках [67] и [68], по сути, использован такой же подход. Вначале из экспериментальных данных оригинальных работ рассчитаны константы равновесия реакции (7) $K_{dm}^{\circ} = p_d/p_m$. Для этого независимо обработаны эксперименты по методу потока способом, описанным выше. Для каждого эксперимента определена энтальпия реакции (7) по второму и третьему законам термодинамики и проведено усреднение ΔH_{dm}° по всем экспериментам, включая масс-спектральные данные.

На следующем этапе при использовании рекомендованного значения ΔH_{dm}° рассчитаны K_{dm}° при температурах, соответствующих экспериментировано до парциального давления мономерных молекул. Теперь уже обработаны полученные константы равновесия реакции (5) по риментально измеренным общим давлениям, и общее давление скорости испарения по второму и третьему законам термодинамики, а полученная ΔH_m° усреднена по всем экспериментам.

Преимущество описанной процедуры заключается в ее простоте (на всех этапах используется только обычная линейная регрессия), а недостатки являются следствием преимущества.

Вернемся к обработке данных в работах [37, 63]. Сразу же бросается в глаза некоторая неоднозначность. Почему, например, не аппроксимировать прямой линией эффективные давления, определенные методом потока p_{TR} , и не пересчитать их к температурам, при которых измерено общее давление. Другими словами, не видно критерия выбора температур, при которых совместно решаются уравнения (2) и (10).

Путь, использованный в справочниках, еще более неоднозначен. В дополнение к предыдущему неясен принцип комбинации экспериментов по определению общего давления и скорости испарения. Усреднение данных разных экспериментов на уровне энтальпий реакций, а не на уровне экспериментально определяемых величин делает неясным выбор использованных весов при усреднении энтальпий реакций.

Перечисленные обстоятельства приводят к тому, что, во-первых, нет никаких гарантий, что рекомендуемые значения оптимальны; во-вторых, корректная оценка погрешности получаемых термодинамических параметров крайне затруднена.

Физико-химическая модель

В настоящей работе для определения парциальных давлений p_m и p_d , а также термодинамических характеристик реакций (5) и (7) применен подход, позволяющий находить такие значения энтальпий и энтропий реакций (5) и (7), которые наилучшим образом воспроизводят все имеющиеся экспериментальные данные. Это соответствует решению переопределенной системы нелинейных уравнений типа (4) при одновременном использовании всех экспериментально определенных величин p_{tot} , p_{KE} и p_{TR} при разных температурах. Отличие предлагаемого подхода от обработки данных, приведенной в справочниках [67, 68], заключается в отказе от приближенного сведения задачи принципиально нелинейной по параметрам (см. (3) и (4)) к двум линейным задачам и в выборе более адекватной модели ошибок (см. ниже).

Каждое уравнение переопределенной системы имеет вид

$$\ln p_{ij} = \ln p_{ij}^{calc} + \varepsilon_{ij}, \quad (11)$$

где индекс i нумерует эксперименты разных авторов ($i=1, \dots, M$), а индекс j — экспериментальные точки внутри одного эксперимента ($j=1, \dots, N_i$), p_{ij} — экспериментальные давления, которые содержат ошибки измерения ε_{ij} . Уравнения записаны для логарифмов давлений, поскольку при этом получается более простая модель ошибки.

Теоретическое значение давления p_{ij}^{calc} связано с парциальными давлениями мономерных и димерных молекул следующими соотношениями. В случае общего давления пара

$$\ln p_{ij}^{calc} = \ln p_{tot, ij} = \ln p_m + \ln(1 + p_d/p_m), \quad (12)$$

в эффузионных экспериментах

$$\ln p_{ij}^{calc} = \ln p_{KE, ij} = \ln p_m + \ln(1 + \sqrt{2} p_d/p_m) \quad (13)$$

и в методе потока

$$\ln p_{ij}^{calc} = \ln p_{TR, ij} = \ln p_m + \ln(1 + 2p_d/p_m) - \ln\{1 + p_m(p_d/p_m)/p_{sys}\}. \quad (14)$$

Парциальное давление мономерных молекул p_m и отношение p_d/p_m зависят от неизвестных энтальпий и энтропий реакций (5) и (7):

$$\ln p_m = -\frac{\Delta H_m^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta S_m^\circ(T)}{R}, \quad (15)$$

$$\ln(p_d/p_m) = -\frac{\Delta H_{dm}^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta S_{dm}^\circ(T)}{R}. \quad (16)$$

Зависимостью энтальпий и энтропий от температуры пренебречь нельзя, так как в нашем случае температурный интервал измерений составляет около 1000 К. Поэтому за неизвестные параметры приняты ΔH_m° , ΔS_m° , ΔH_{dm}° и ΔS_{dm}° при температуре плавления хлорида калия (1044 К), отвечающие процессу сублимации. При температурах ниже и выше точки плавления энтальпии и энтропии пересчитывались через теплоемкости участников реакций (5) и (7) и энтальпию плавления KCl. Зависимости теплоемкости от температуры для реакций (5) и (7) и энтальпия плавления хлорида калия считались априорно заданными и рассчитывались из данных справочника [68] (эти величины практически не отличаются от приведенных в справочнике [67]).

Подстановка формул (12)–(16) в (11) дает искомую систему уравнений, содержащую четыре неизвестных параметра (ΔH_m° , ΔS_m° ,

ΔH_{dm}° и ΔS_{dm}° при 1044 К). Отметим, что использование какого-либо отдельного набора экспериментальных данных (например, только значений p_{tot}) не дает возможности надежного определения всех четырех параметров, поскольку по отдельности $\ln p_{tot}$, $\ln p_{KE}$ и $\ln p_{TR}$ (уравнения (12)—(14)) как функции обратной температуры практически не отличаются от прямых линий.

Работы, из которых взяты экспериментальные данные для решения системы уравнений (11), представлены в табл. 1—3. Данные [32,

Таблица 1

Эксперименты по измерению общего давления

Год	Автор	Температура, К	N	$\varepsilon_{r,i}$	$\varepsilon_{a,i}$	$\varepsilon_{b,i} \cdot 10^3$ К	Код
1921	Ruff, Mugdan	1393—1688	7	0,04	0,08	1,5	RM
1921	Wartenberg, Albrecht	1389—1691	16	0,06	0,00	-0,2	WA
1926	Fiock, Rodebush	1179—1378	9	0,01	-0,01	-0,1	FR
1936	Deitz	847—936	9	0,03	0,19	0,0	DI
1956	Barton, Bloom	1275—1539	11	—	-0,01	0,1	BB1
1958	Pugh, Varrow	819—945	137	—	-0,02	0,2	PB
1961	Новиков, Поляченко	1170—1466	9	0,02	-0,01	0,2	NP
1963	Schrier, Clark	1189—1418	31	—	0,04	0,2	SC1
1967	Кушкин и др.	1173—1323	—	—	-0,06	-1,0	K
1973	Барчук, Дубовой	1170—1466	6	0,01	-0,01	0,5	BD
1975	Бурылев, Миронов	1299—1557	—	—	-0,10	2,4	BM

Таблица 2

Эксперименты по измерению скорости испарения методом Кнудсена

Год	Автор	Температура, К	N	$\varepsilon_{r,i}$	$\varepsilon_{a,i}$	$\varepsilon_{b,i} \cdot 10^3$ К	Код
1936	Deitz	913—932	4	0,04	0,25	-0,2	D2
1938	Mayer, Winter	899—935	5	0,03	0,02	1,5	MW
1944	Zimm, Mauer	624—945	21	0,09	-0,06	-0,3	ZM
1953	Bradley, Volans 1	713—835	14	0,03	0,02	0,0	BV1
1953	Bradley, Volans 2	771—863	7	0,01	0,00	0,0	BV2
1953	Bradley, Volans 3	785—870	16	0,01	-0,03	0,1	BV3
1956	Muller, Kusch	872—967	10	0,01	-0,40	-0,2	MK
1957	Несмеянов, Сазонов	753—897	7	0,07	0,00	-0,5	NS
1974	Ewing, Stern	834—945	24	0,02	-0,11	0,5	ES
1984	Kawano, Kenro 1	687—877	11	0,04	0,35	-0,7	KK1
1984	Kawano, Kenro 2	692—874	11	0,04	0,32	-0,1	KK2
1984	Kawano, Kenro 3	696—866	10	0,03	0,27	-0,1	KK3
1981	van der Kemp	842—952	17	0,16	0,05	2,1	vK

Таблица 3

Эксперименты по измерению скорости испарения методом потока

Год	Автор	Температура, К	N	$\varepsilon_{r,i}$	$\varepsilon_{a,i} \cdot 10^3$ К	$\varepsilon_{b,i}$	Код
1939	Нарышкин	1023—1188	3	0,05	-0,16	-1,0	N
1953	Treadwell, Werner	859—1024	13	0,02	0,17	-0,7	TW
1959	Barton, Bloom	1250—1473	7	0,02	-0,03	-0,3	BB2
1963	Schrier, Clark	1153—1352	10	0,01	0,01	-0,1	SC2
1965	Murgulescu, Marta	1373—1473	23	0,04	0,02	-0,4	MM

34, 36, 52, 58—60] не использованы, поскольку они сильно отличались от данных, приведенных в остальных работах. Некоторые источники [45, 46] оказались недоступны. Работы [51, 56], посвященные исследованию испарения хлорида калия в неравновесных условиях, и [53, 55], где скорости эффузии измерены для переходного режима, не рассматривались. Из скоростей эффузии, приведенных в [13, 54], использованы только те, которые измерены до 950 К. При температурах выше 950 К режим молекулярного истечения нарушается и уравнение Герца—Кнудсена неприменимо.

Всего в систему уравнений (11) было включено 460 экспериментальных точек из 29 экспериментов.

Модель ошибок

Наличие ошибок измерения делает систему уравнений (11) несовместимой, и выбор «наилучшего решения» зависит от выбора модели ошибок ε_{ij} . Для выбора модели ошибок проанализированы остатки экспериментальных точек относительно аппроксимационных уравнений, рассчитанных на основании данных [67, 68], которые использованы нами как первое приближение (см. рис. 1—4, где остатки нанесены относительно рекомендованного решения $ML(III-1)$, выбор которого будет описан ниже).

На рис. 1—3 приведены отклонения для логарифмов общего дав-

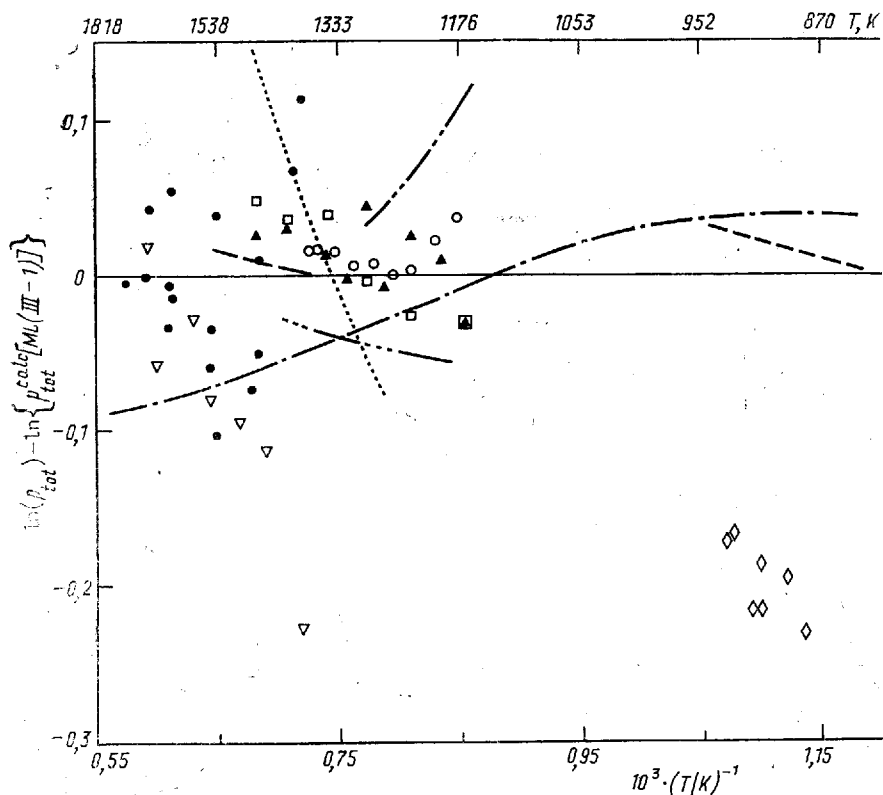


Рис. 1. Остатки экспериментально измеренных общих давлений (Δ — RM [30], \bullet — WA [31], \circ — FR [33], \diamond — D1 [35], — — — — BB1 [37], - - - - - PB [38], \blacktriangle — NP [39], \dots — SC1 [40], - - - - - K [41], \square — BD [42]), — — — — — BM [43]), решения $ML(III-2)$ — — — — — относительно рекомендованного решения $ML(III-1)$ — — — — —

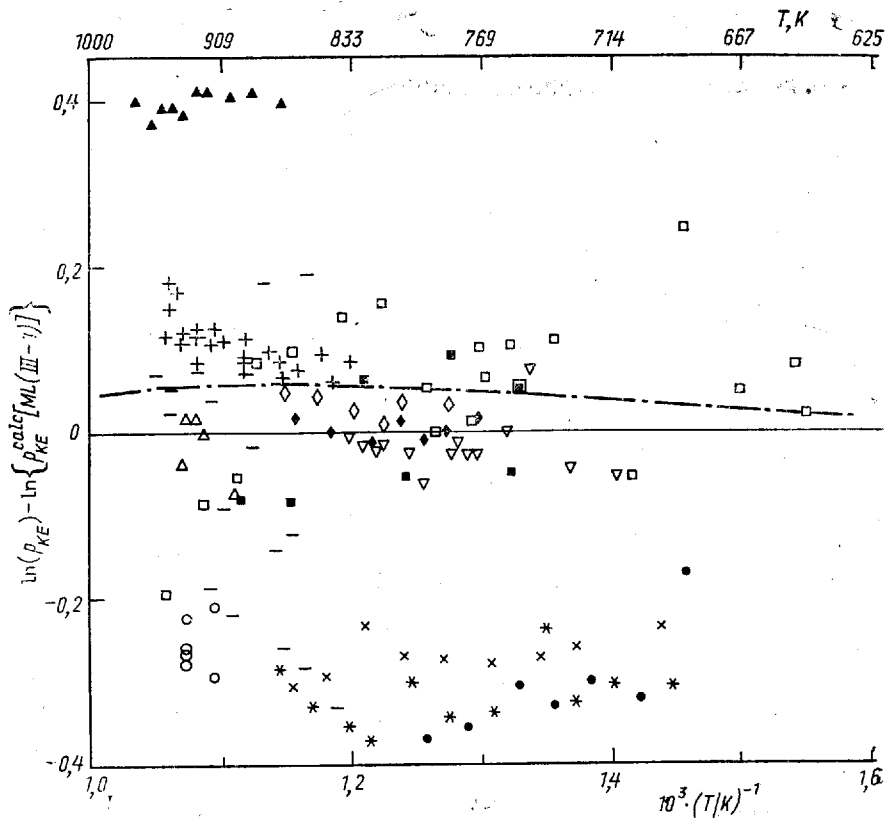


Рис. 2. Остатки экспериментально измеренных эффективных давлений по методу Кнудсена (\circ — D2 [35], \triangle — MW [44], \square — ZM [47], ∇ — BV1 [48], \diamond — BV3 [48], \blacktriangle — MK [49], \blacksquare — NS [50], $+$ — ES [54], \bullet — KK1 [57], $*$ — KK2 [57], \times — KK3 [57], — — — ν K [13]), решения ML(III-2) — — — относительно рекомендованного решения ML(III-1) — — —

ления p_{tot} , эффективного давления метода Кнудсена p_{KE} и эффективного давления метода потока p_{TR} от соответствующих аппроксимационных уравнений. На рис. 4 аппроксимационные уравнения для методов Кнудсена и потока нанесены относительно аппроксимационного уравнения для общего давления и также представлены экспериментальные данные, наиболее хорошо согласующиеся между собой.

При рассмотрении рис. 1—4 следует иметь в виду, что расхождение между разными экспериментами не так уж и велико (10—15% величины абсолютного давления, в то время как сами величины давлений меняются на десять порядков). Если представленные данные изобразить не как остатки, а на обычных графиках $\ln p_{ij} - 1/T$, то разброс между результатами разных работ будет сравним с толщиной линии. Тем не менее вид полученных остатков показывает, что результаты, полученные в разных работах, отличаются друг от друга сильнее, чем статистический разброс данных внутри отдельной работы (3—5%). Это говорит о том, что обычная модель ошибок (дисперсии ошибок однородны $D(\varepsilon_{ij}) = \sigma^2$, а ошибки некоррелированы между собой) в нашем случае неприемлема.

Вполне разумным представляется следующее объяснение. Полная ошибка ε_{ij} , сопровождающая отдельное экспериментальное эффектив-

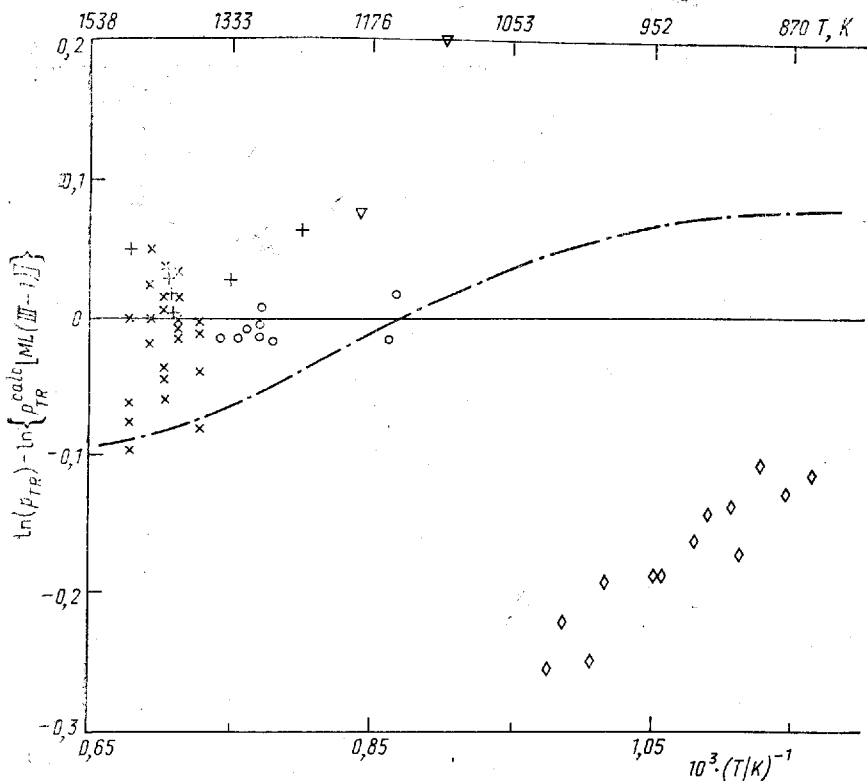


Рис. 3. Остатки экспериментально измеренных эффективных давлений по методу потока (∇ — N [61], \diamond — TW [62], + — BB2 [63], \circ — SC2 [40], \times — MM [64]), решения ML(III-2) — — — относительно рекомендованного решения ML(III-1) —

ное давление, наряду со случайной содержит систематическую погрешность. Поведение остатков (см. рис. 1—3) показывает, что в отдельном i -м эксперименте остатки разбросаны случайным образом вокруг некоторой прямой, которая сдвинута и повернута относительно аппроксимационного уравнения. Таким образом, поведение остатков можно объяснить на основе следующего уравнения:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{r,ij} + \varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,i} x_{ij}, \quad (17)$$

где

$$x_{ij} = 10^3 (1/T_{ij} - 1/T_i)$$

и T_i — средняя температура в i -м эксперименте,

$$1/T_i = N_i^{-1} \sum_j (1/T_{ij}).$$

В уравнении (17) $\varepsilon_{r,ij}$ — «истинная» случайная погрешность j -й точки в i -м эксперименте; $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ — систематические погрешности, связанные с i -м экспериментом; $\varepsilon_{a,i}$ связана с параллельным сдвигом $\ln p_{ij}$ ($i = \text{const}$) относительно аппроксимационного уравнения (ошибка сдвига), $\varepsilon_{b,i}$ — с поворотом прямой $\ln p_{ij}$ ($i = \text{const}$) в средней температуре i -го эксперимента (ошибка поворота). Появление систематических ошибок связано с ошибками калибровки и ошибками измерения температурной зависимости в отдельном эксперименте.

Для заданного набора энтальпий и энтропий реакций (5) и (7)

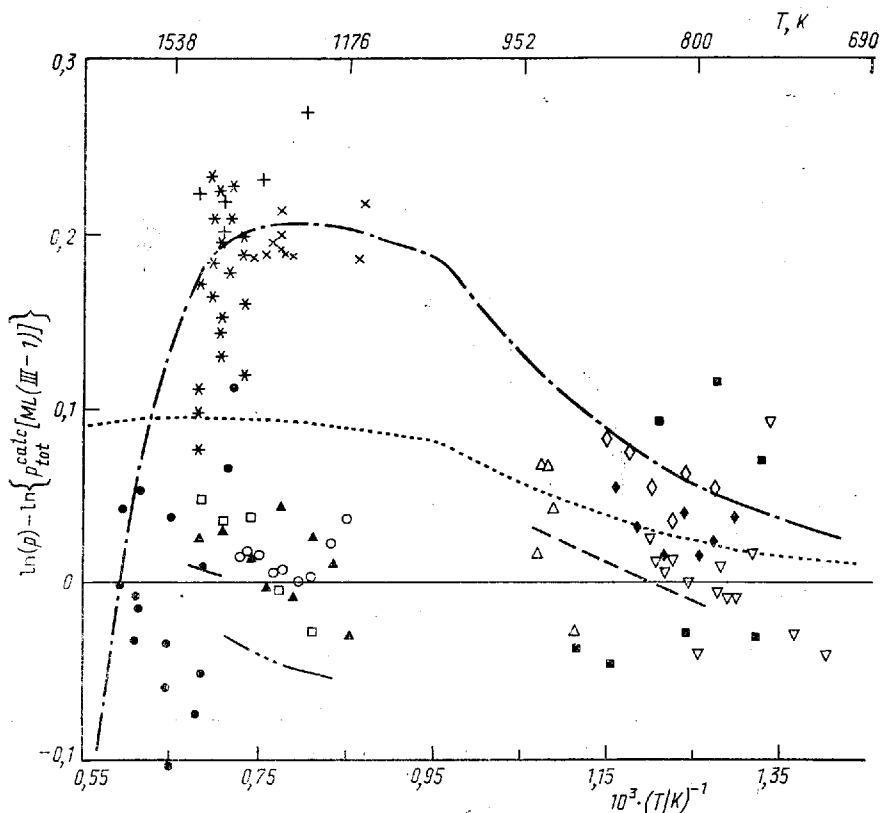


Рис. 4. Остатки экспериментальных данных по общему давлению (● — WA, ○ — FR, — — — BV1, - - - - PB, ▲ — NP, ... — SC1, □ — BD), эффективных давлений по методу Кнудсена (△ — MW, ▽ — BV1, ◆ — BV2, ◇ — BV3, ■ — NS), эффективных давлений по методу потока (+ — BB2, × — SC2, * — MM), аппроксимационных уравнений для метода Кнудсена $\ln p_{KE}^{calc}$ - - - - - , метода потока $\ln p_{TR}^{calc}$ — — — — от аппроксимационного уравнения для общего давления $\ln p_{tot}^{calc}$ — — — —

остатки ε_{ij} фиксированы, а $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ можно оценить из условия, что сумма квадратов «истинных» случайных погрешностей

$$\sum_j \varepsilon_{r,ij}^2 = \sum_j (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{a,i} - \varepsilon_{b,i} x_{ij})^2 \quad (18)$$

должна быть минимальна. Минимизация (18) дает

$$\varepsilon_{a,i} = (\sum_j \varepsilon_{ij}) / N_i,$$

$$\varepsilon_{b,i} = (\sum_j \varepsilon_{ij} x_{ij}) / P_i,$$

где

$$P_i = \sum_j x_{ij}^2.$$

Оценки величин $\varepsilon_{a,i}$, $\varepsilon_{b,i}$ и $\varepsilon_{r,i} = (\sum_j \varepsilon_{r,ij}^2)_{min} / (N_i - 2)$ приведены в табл. 1—3 (относительно рекомендованного решения $ML(III-1)$). Рис. 5 дает графическое представление о систематических ошибках $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ в каждом эксперименте. По оси ординат отложена не сама величина $\varepsilon_{b,i}$, а $\varepsilon_{b,i} (P_i/N)^{1/2}$. Данное произведение безразмерно и имеет

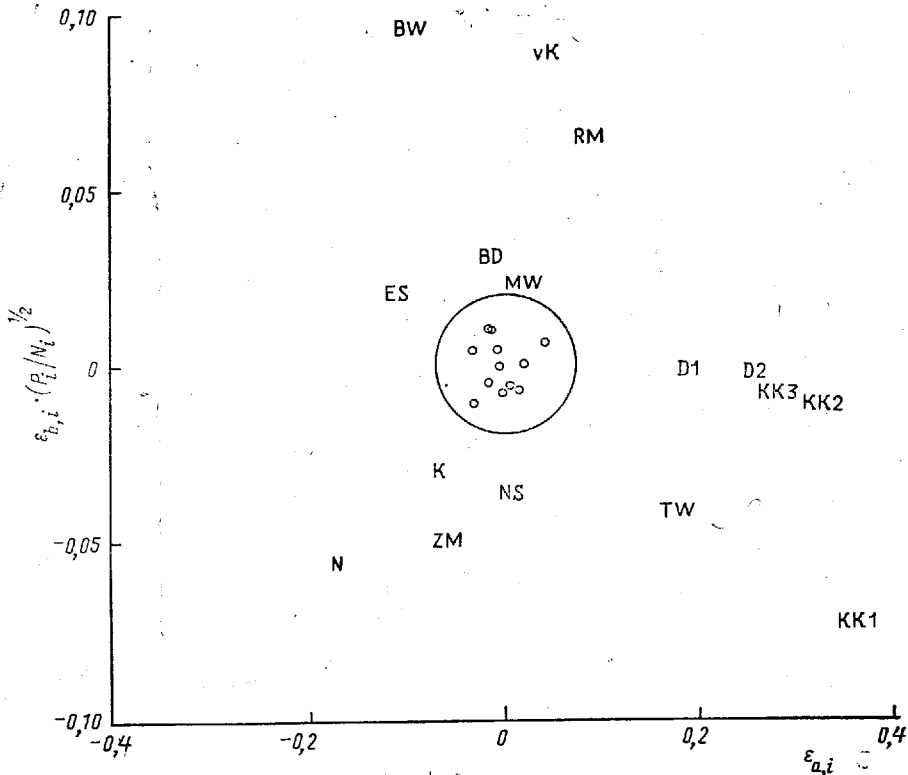


Рис. 5. Систематические ошибки сдвига и поворота. Круг в центре окружает двенадцать экспериментов (WA, FR, BB1, PB, NP, SC1, BV1, BV2, BV3, BB2, SC2, MM), наиболее хорошо согласующихся между собой

аналогичный смысл, как и $\epsilon_{a,i}$. $\epsilon_{a,i}$ и $\epsilon_{b,i}(P_i/N_i)^{1/2}$ показывают, насколько в среднем в данном эксперименте ϵ_{ij} отличается от $\epsilon_{r,ij}$ из-за параллельного сдвига и поворота соответственно.

Метод максимального правдоподобия

Для получения оценок энтальпий и энтропий реакций (5) и (7) в рамках модели ошибок (17) применен метод максимального правдоподобия. Считалось, что математические ожидания $\epsilon_{r,ij}$, $\epsilon_{a,i}$ и $\epsilon_{b,i}$ равны нулю, компоненты общей ошибки некоррелированы между собой и $D(\epsilon_{r,ij}) = \sigma_{r,i}^2$, $D(\epsilon_{a,i}) = \sigma_{a,i}^2$, $D(\epsilon_{b,i}) = \sigma_{b,i}^2$, где $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$ и $\sigma_{b,i}^2$ — это компоненты дисперсии, которые будем называть дисперсией воспроизводимости, дисперсией сдвига и дисперсией поворота соответственно.

Сделанные допущения приводят к блочно-диагональному виду дисперсионной матрицы для всех экспериментальных наблюдений $\ln p_{ij}$:

$$D(\vec{y}) = D(\vec{\epsilon}) = \text{diag}\{V_i\},$$

где $\vec{\epsilon}$ — вектор всех разностей ϵ_{ij} (длина $\sum_i N_i$), V_i — дисперсионная матрица i -го эксперимента:

$$V_i = \sigma_{r,i}^2 I_i + \sigma_{a,i}^2 \vec{1}_i \vec{1}_i + \sigma_{b,i}^2 \vec{x}_i \vec{x}_i,$$

$\vec{1}_i$ — вектор длины N_i , состоящий из единиц; $\vec{x}_i = \{x_{ij}\}$.

Если компоненты дисперсии $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$ и $\sigma_{b,i}^2$ известны априори, то для решения переопределенной системы уравнений (11) при оценке параметров можно использовать обобщенный метод наименьших квадратов — минимизацию обобщенной суммы квадратов отклонений

$$SS = \vec{\varepsilon}' \cdot \mathbf{D}(\vec{\varepsilon})^{-1} \cdot \vec{\varepsilon}.$$

Однако в нашем случае дисперсионная матрица $\mathbf{D}(\vec{\varepsilon})$ содержит неизвестные константы — необходимо одновременно оценить не только неизвестные параметры, энтальпии и энтропии реакций (5) и (7), но и компоненты дисперсии $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$ и $\sigma_{b,i}^2$.

Определению компонентов дисперсии уделяется большое внимание в последние двадцать лет [69, 70]. Из ряда методов, применяющихся для решения этой задачи, нами выбран метод максимального правдоподобия. К его недостаткам относят смещенность оценок компонентов дисперсии, но, с другой стороны, во многих ситуациях получающиеся оценки более эффективны [71, 72].

В методе максимального правдоподобия оценки параметров и компонентов дисперсии находят при максимизации функции правдоподобия, максимум которой совпадает с максимумом выражения

$$L = -\ln \det \{ \mathbf{D}(\vec{\varepsilon}) \} - (\vec{y} - \vec{\eta})' \mathbf{D}(\vec{\varepsilon})^{-1} (\vec{y} - \vec{\eta}).$$

В нашем случае можно показать, что

$$L = -\sum_i \{ N_i \ln \sigma_{r,i}^2 + \ln(1 + N_i \gamma_{a,i}) + \ln(1 + P_i \gamma_{b,i}) \} - SS, \quad (19)$$

где $\gamma_{a,i} = \sigma_{a,i}^2 / \sigma_{r,i}^2$, $\gamma_{b,i} = \sigma_{b,i}^2 / \sigma_{r,i}^2$, а SS — это обобщенная сумма квадратов отклонений:

$$SS = \sum_i \sigma_{r,i}^{-2} \{ \sum_j \varepsilon_{ij}^2 - \gamma_{a,i} (1 + N_i \gamma_{a,i})^{-1} \cdot (\sum_j \varepsilon_{ij})^2 - \gamma_{b,i} (1 + P_i \gamma_{b,i})^{-1} \cdot (\sum_j \varepsilon_{ij} x_{ij})^2 \}. \quad (20)$$

Функция L зависит от компонент дисперсии и параметров (энтальпий и энтропий реакций (5) и (7)). Неизвестные параметры входят в остатки ε_{ij} (уравнение (11) — (16)). Процедура нахождения максимума (19—20) будет описана в отдельной публикации.

Перед нахождением максимума функции правдоподобия необходимо сделать предположения о соотношении компонентов дисперсий между собой в разных экспериментах. Можно считать все дисперсии в экспериментах разными (3 · 29 = 87 неизвестных в дисперсионной матрице $\mathbf{D}(\vec{\varepsilon})$), однако это приводит к появлению нескольких близких по величине максимумов L . Каждый максимум относится к случаю, когда отдельному эксперименту приписываются дисперсии систематических ошибок, равные нулю, так как все систематические погрешности списываются за счет других экспериментов. Другой крайний случай — считать, что соответствующие компоненты дисперсий одинаковы во всех экспериментах (остаются 3 неизвестных в $\mathbf{D}(\vec{\varepsilon})$). На поверхности L получается только один максимум, но анализ остатков (см. рис. 1—5 и табл. 1—3) показывает, что это предположение не выполняется. В то же время можно выделить группы экспериментов, для которых гипотеза о равенстве дисперсий вполне приемлема. Согласно рис. 5 выделены три группы экспериментов. Сплошной линией обведена центральная группа экспериментов (WA, FR, BBI, PB, NP, SC1, BV1, BV2, BV3, BB2, SC2, MM), которые наилучшим образом согласуются меж-

ду собой. Вторая группа — эксперименты, лежащие вблизи от оси абсцисс вне центрального кольца ($D1, D2, MK, KK2, KK3$). Здесь температурная зависимость хорошо согласуется с первой группой, но сами значения $\ln p_{ij}$ сдвинуты в сторону от аппроксимационного уравнения. В третью группу попадают эксперименты, лежащие вблизи от оси ординат (BD, MW, NS). Здесь эффективные давления согласуются с данными центральной группы, а температурный ход $\ln p_{ij}$ отличается.

Образуем три множества. Первое множество Q включает в себя данные всех трех групп, перечисленных в предыдущем разделе. Будем считать, что дисперсия воспроизводимости одинакова $\sigma_{r,i}^2 = \sigma_r^2$ для всех работ в этом множестве. Второе множество Q_a включает в себя первую и третью группы экспериментов. Для работ этого множества принято, что дисперсия сдвига одинакова $\sigma_{a,i}^2 = \sigma_a^2$. Третье множество Q_b , состоящее из экспериментов первой и второй групп, объединяет работы с одинаковой дисперсией поворота $\sigma_{b,i}^2 = \sigma_b^2$. Для работ, не включенных в эти множества, было принято, что соответствующие компоненты дисперсии отличны друг от друга и от σ_r^2, σ_a^2 и σ_b^2 .

Максимум функции правдоподобия найден в трех случаях. В начале в качестве неизвестных параметров брали четыре величины — энтальпии и энтропии реакций (5) и (7), что соответствует так называемой обработке по второму закону (решение $ML(II)$). Далее для обработки по третьему закону рассчитывали энтропии реакций (5) и (7) из абсолютных энтропий соединений согласно данным справочника [68] (полученные значения энтропий реакций при максимизации (19) фиксировали). При этом сделаны два разных расчета: в первом зафиксирована только энтропия реакции (5), а во втором — обе энтропии. Первый случай соответствует обработке реакции (5) по III закону, а реакции (7) по II закону. Второй случай соответствует полной обработке по III закону — решения обозначены $ML(III-1)$ и $ML(III-2)$ соответственно.

Найденные значения параметров вместе с данными справочников [67, 68] представлены в табл. 4, где также приведены совместные доверительные интервалы с уровнем значимости 0,05 (95%-я доверительная вероятность). Для сравнения наборов параметров между собой приведены значения функции L (уравнение (19)), соответствующие каждому решению.

Таблица 4

Энтальпии и энтропии реакций (5) и (7)
(величины приведены при 1044,5 К процесса сублимации)

Решение	ΔH_m° кДж/моль	ΔS_m° Дж/К·моль	ΔH_{dm}° кДж/моль	ΔS_{dm}° Дж/К·моль	p_d/p_m	L
[67]	206,47±0,5	132,14	23,65±4,2	16,25	0,46	2450,96
[68]	207,15±3,0	133,03±0,5	26,26±7,6	14,48±6,3	0,28	2455,80
ML(II)	206,77±1,3	133,03±1,6	37,84±6,6	24,92±6,0	0,26	2505,58
ML(III-1) ^a	206,77±0,5	—	37,83±5,4	24,91±3,8	0,26	2505,58
ML(III-2) ^b	206,82±0,6	—	25,74±8,9	—	0,29	2464,44

^a ΔS_m° было зафиксировано (133,03±0,5).

^b ΔS_m° и ΔS_{dm}° были зафиксированы (133,03±0,5 и 14,48±6,3).

Обсуждение результатов

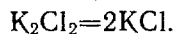
Набор параметров, полученный нами при полной обработке по III закону $ML(III-2)$, можно сравнить с данными справочников, где при выборе рекомендованных значений предпочтение отдано энтальпиям, полученным по III закону. Приведенные значения L показывают, что, как и следовало ожидать, выбранные наборы параметров для реакций (5) и (7) в справочниках не оптимальны.

Энтропия реакции (5), определенная в настоящей работе по II закону, практически совпала с энтропией реакции, рассчитанной из абсолютных энтропий, а энтропия реакции (7) отличается на ≈ 10 Дж/К·моль. Это означает, что энтропия K_2Cl_2 , рассчитанная в справочниках [67, 68] из молекулярных постоянных, на ≈ 10 Дж/К·моль меньше, чем энтропия, полученная в результате проведенной обработки по II закону.

В справочнике [68] погрешность энтропии K_2Cl_2 при 1000 К оценена в 6,3 Дж/К·моль, и сумма погрешностей ΔS_{dm}° , рассчитанных нами и по данным [68], дает величину больше 10 Дж/К·моль, поэтому говорить о расхождении между спектральными и термодинамическими данными, наверно, нельзя. Тем не менее при выборе рекомендованных значений параметров величина энтропии K_2Cl_2 , выбранная в [67, 68], должна быть увеличена. Чтобы показать это более наглядно, на рис. 1—3 показаны аппроксимационные уравнения, соответствующие решению $ML(III-2)$ по сравнению с $ML(III-1)$. Решение $ML(III-2)$ проходит ниже экспериментальных данных по общему давлению пара (рис. 1) и метода потока (см. рис. 3) и выше центральной группы экспериментов метода Кнудсена (см. рис. 2).

Наиболее сильно отличие между обработкой по II и III законам для реакции (7) проявляется при сравнении отношения парциальных давлений димерных и мономерных молекул p_d/p_m , показанном на рис. 6. На рисунке также показаны экспериментальные данные по отношению p_d/p_m , не включенные в нашу обработку. В [49] p_d/p_m получено при измерении распределения по скоростям молекулярного пучка хлорида калия. В [27, 28] p_d/p_m рассчитано при использовании экспериментальных данных [6, 8] по угловому распределению молекул KCl и K_2Cl_2 . В [73] p_d/p_m определено при исследовании дифракции электронов на молекулярном пучке хлорида калия. Расчет отношения p_d/p_m по данным этих трех методов нельзя назвать прямым, он включает в себя достаточно сложную математическую обработку первичных экспериментальных данных. В целом эти эксперименты лучше согласуются с решением $ML(III-1)$.

В [74] измерена плотность перегретого пара хлорида калия и рассчитана константа равновесия реакции



При объединении констант равновесия реакции (5) с данными [74] рассчитаны величины p_d/p_m , приведенные на рис. 6. Используемый метод кажется вполне надежным, тем не менее по непонятным причинам полученные значения сильно удалены от обоих решений $ML(III-1)$ и $ML(III-2)$.

На рис. 6 также представлены результаты масс-спектральных экспериментов — отношения полных ионных токов, которые должны отличаться от отношения парциальных давлений p_d/p_m на отношение сечений ионизации σ_m/σ_d (уравнение (8)). Согласно решению $ML(III-1)$ отношение сечений ионизации σ_d/σ_m не зависит от температуры и при-

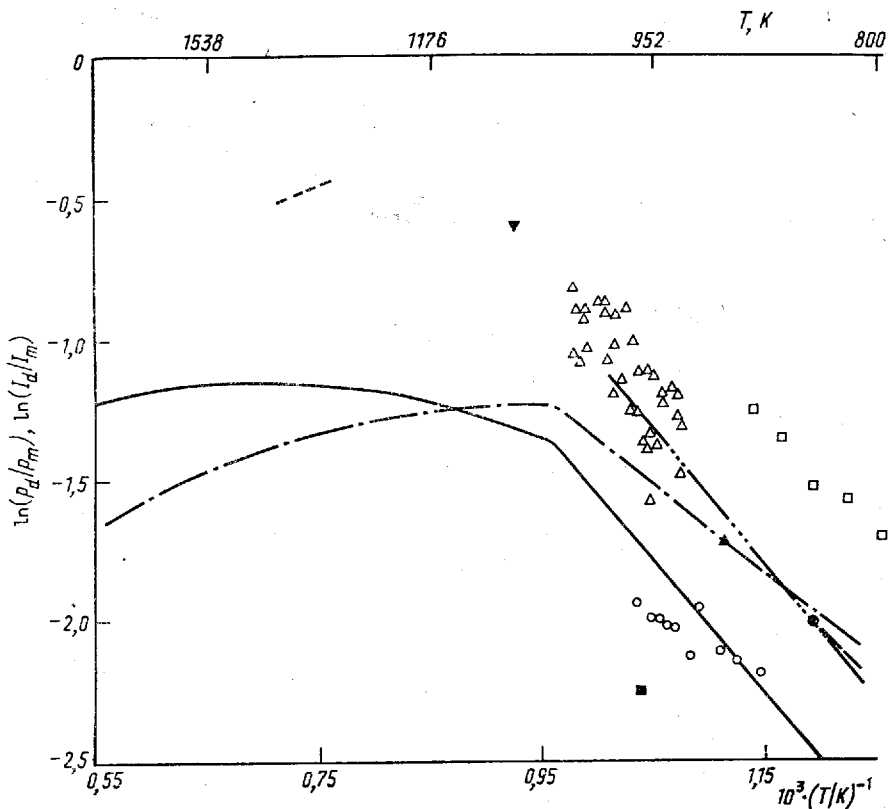


Рис. 6. Логарифм отношения димерных и мономерных молекул $\ln(p_d/p_m)$ согласно решению $ML(III-1)$ ———, $ML(III-2)$ - - - - -, экспериментальным данным (----- [74], \circ — [49], \bullet — [27—28], \blacksquare — [73]). Логарифм отношения полных ионных токов $\ln(I_d/I_m)$ согласно данным масс-спектрометрии: \blacktriangle — [3], \cdots — [5], \square — [7], — — [9], + — [10], ∇ — [11], \triangle — [13]

мерно равно 1,4, что хорошо согласуется с известными закономерностями в высокотемпературной масс-спектрометрии. В случае решения $ML(III-2)$ отношение полных сечений ионизаций сильно зависит от температуры, что противоречит известному опыту.

Все сказанное свидетельствует в пользу увеличения рекомендованного значения энтропии K_2Cl_2 по сравнению с принятой в справочниках [67, 68]. Экспериментально не определены три частоты нормальных колебаний K_2Cl_2 , и в [68] использована их оценка по ионной модели, однако трудно сказать, можно ли увеличить энтропию K_2Cl_2 на 10 Дж/К·моль только за счет этих частот. Другой вероятный источник расхождения — нежесткость молекулы K_2Cl_2 , т. е. неправомерность использования приближения жесткий ротор — гармонической осциллятор. Для окончательного ответа на этот вопрос необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования молекулы K_2Cl_2 .

Вывод о недостаточности информации о молекулярных постоянных K_2Cl_2 несколько влияет и на решения $ML(II)$ и $ML(III-1)$. При нахождении этих решений для температурного пересчета энтальпий и энтропий реакции (7) использована теплоемкость K_2Cl_2 , взятая из [68]. Можно, однако, сказать, что влияние низких неизвестных частот на энтропию и теплоемкость различно. В то время как изменение низ-

кой частоты сильно влияет на величину энтропии, ее вклад в теплоемкость практически постоянен и равен классическому пределу — газовой постоянной R .

В качестве рекомендованных значений выбран набор параметров, полученный при использовании энтропии реакции (5), рассчитанной из абсолютных энтропий веществ $ML(III-1)$. Он дает практическое не отличающееся описание экспериментальных данных от обработки по II закону $ML(II)$. В то же время погрешность ΔS_{dm}° , рассчитанной из абсолютных энтропий, меньше и разумнее использовать ее. Это приводит к уменьшению погрешностей остальных параметров по сравнению с обработкой по II закону.

Пересчет энтальпий и энтропий к 298 К дает $\Delta H_m^{\circ} = 221,54 \pm \pm 0,5$ кДж/моль, $\Delta H_{dm}^{\circ} = 47,25 \pm 5,4$ кДж/моль и $\Delta S_{dm}^{\circ} = 39,15 \pm 3,8$ Дж/К \times моль. ΔS_m° в силу обработки по III закону для реакции (5) совпадает значением из справочника [68] ($156,41 \pm 0,2$ Дж/К \cdot моль). Отсюда с использованием энтальпии образования $\Delta_f H^{\circ}$ (KCl, s, 298,15 К) = $-436,49 \pm 0,13$ кДж/моль, энтропий S° (KCl, s, 298,15 К) = $82,57 \pm \pm 0,15$ Дж/К \cdot моль и S° (KCl, g, 298,15 К) = $238,98 \pm 0,02$ Дж/К \cdot моль [68] получаем $\Delta_f H^{\circ}$ (KCl, g, 298,15 К) = $-214,95 \pm 0,5$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}$ (K_2Cl_2 , g, 298,15 К) = $-604,19 \pm 5,4$ кДж/моль и S° (K_2Cl_2 , g, 298,15 К) = $360,70 \pm 3,8$ Дж/К \cdot моль. Пересчет к 0 К дает $\Delta_f H^{\circ}$ (KCl, g) = $-213,16 \pm 0,5$ кДж/моль и $\Delta_f H^{\circ}$ (K_2Cl_2 , g) = $-600,80 \pm 5,4$ кДж/моль.

Частичное финансирование данной работы осуществлено Российским фондом фундаментальных исследований (проект 93—03—5650).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hobson R. M. // J. Chem. Phys. 1955. 23. P. 2463.
- [2] Milne T. A., Klein H. M., Cubicciotti D. // J. Chem. Phys. 1958. 28. P. 718.
- [3] Berkowitz J., Chupka W. A. // J. Chem. Phys. 1958. 29. P. 653.
- [4] Milne T. A. // J. Chem. Phys. 1960. 32. P. 1275.
- [5] Milne T. A., Klein H. M. // J. Chem. Phys. 1960. 33. P. 1628.
- [6] Grimley R. T., Muenow D. W. // J. Chem. Phys. 1967. 46. P. 3260.
- [7] Grimley R. T., Joyce T. E. // J. Chem. Phys. 1969. 73. P. 3047.
- [8] Grimley R. T., Muenow D. W., LaRue J. L. // J. Chem. Phys. 1972. 56. P. 490.
- [9] Wagner K., Schafer H. // Z. Anorg. Allgem. Chemie. 1979. 450. P. 115.
- [10] Николаев Е. Н., Овчинников К. В., Семенов Г. А. // ЖОХ. 1981. 51. С. 1710.
- [11] Itoh M., Sasamoto T., Sata T. // Mass Spectr. (Shitsuryo Bunseki). 1981. 29. P. 67.
- [12] Hastie J. W., Zmbov K. F., Bonnell D. W. // High Temp. Sci. 1984. 17. P. 333.
- [13] Vanderkemp W. J. M., Jacobs L. C., Oonk H. A. J., Schuijff A. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. 23. P. 593.
- [14] Potts A. W., Williams T. A., Price W. C. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1974. 341. P. 147.
- [15] Ebinghaus H. // Z. Naturforsch. Sec. A. 1964. 19. P. 727.
- [16] Кудин Л. С., Бурдуковская Г. Г., Краснов К. С., Воробьев О. В. // ЖФХ. 1990. 64. С. 909.
- [17] Sunil K. K., Jordan K. D. // Chem. Phys. Let. 1988. 143. P. 366.
- [18] Galli G., Andreoni W., Tosi M. P. // Phys. Rev. A. 1986. 34. P. 3580.
- [19] Pandey R., Seel M., Kunz A. B. // Phys. Rev. B. 1990. 41. P. 7955.
- [20] Pollack S., Wang C. R. C., Kappes M. M. // Chem. Phys. Let. 1990. 175. P. 209.
- [21] Rajagopal G., Barnett R. N., Nitzan A., Landman U., Honea E. C., Labastie P., Homer M. L., Whetten R. L. // Phys. Rev. Let. 1990. 64. P. 2933.
- [22] Ramondo F., Bencivenni L., Grandinetti F. // Theochem. 1990. 65. P. 205.

- [23] Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985.
- [24] Акишин П. А., Горохов Л. Н., Сидоров Л. Н.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. мат., мех., астр., физ., хим. 1959. № 6. С. 194.
- [25] Liu M. B., Wahlbeck P. G.//J. Chem. Phys. 1973. 59. P. 907.
- [26] Воронин Г. Ф.//ЖФХ. 1978. 52. С. 1161.
- [27] Воронин Г. Ф.//ЖФХ. 1982. 56. С. 2692.
- [28] Vorgan G. F.//Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys. 1982. 43. P. 1.
- [29] Wahlbeck P. G.//High Temp. Sci. 1986. 21. P. 189.
- [30] Ruff O., Mugdan S.//Z. Anorg. Allgem. Chemie. 1921. 117. P. 147.
- [31] Wartenberg H., Albrecht P.//Z. Electrochemie. 1921. 27. P. 162.
- [32] Hackspill L., Grandadam R.//Annal. Chim. 1926. 5. P. 218.
- [33] Fiock E. F., Rodebush W. H.//J. Am. Chem. Soc. 1926. 48. P. 2522.
- [34] Horiba S., Baba H.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1928. 3. P. 11.
- [35] Deitz V.//J. Chem. Phys. 1936. 4. P. 575.
- [36] Copley M. J., Deitz V.//Rev. Sci. Instruments. 1937. 8. P. 314.
- [37] Barton J. L., Bloom H.//J. Phys. Chem. 1956. 60. P. 1413.
- [38] Pugh A. C. P., Barrow R. F.//Trans. Faraday Soc. 1958. 54. P. 671.
- [39] Новиков Г. И., Поляченко О. Г.//ЖНХ. 1961. 6. С. 1951.
- [40] Schrieger E. E., Clark H. M.//J. Phys. Chem. 1963. 67. P. 1259.
- [41] Кушкин Б. Н., Родякин В. В., Кузнецов С. И.//ЖНХ. 1967. 12. С. 791.
- [42] Барчук В. Т., Дубовой П. Г.//Укр. хим. ж. 1973. 39. С. 838.
- [43] Бурчлев Б. П., Миронов В. Л.//ЖФХ. 1975. 49. С. 1581.
- [44] Mayer J. E., Wintner I. H.//J. Chem. Phys. 1938. 6. P. 301.
- [45] Niwa K.//J. Chem. Soc. Japan. 1938. 59. P. 637.
- [46] Niwa K.//J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III. 1938. 2. P. 201.
- [47] Zimm B. H., Mayer J. E.//J. Chem. Phys. 1944. 12. P. 362.
- [48] Bradley R. S., Volans P.//Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1953. 217. P. 508.
- [49] Miller R. C., Kusch P.//J. Chem. Phys. 1956. 25. P. 860; J. Chem. Phys. 1957. 27. P. 981.
- [50] Несмеянов А. Н., Сазонов Л. А.//ЖНХ. 1957. 2. С. 1183.
- [51] Knacke O., Schmolke R., Stranski I. N.//Z. Kristallogr. 1957. 109. P. 184.
- [52] Лукашенко Е. Е., Коробейников А. П., Хомайко И. А.//ЖФХ. 1970. 44. С. 341.
- [53] Глазов В. И., Нарышкин И. И.//ЖПХ. 1970. 43. С. 2728.
- [54] Ewing C. T., Stern K. H.//J. Phys. Chem. 1974. 78. P. 1998.
- [55] Emons H. H., Brautigam G., Thomas R.//Chem. Zvesti. 1976. 30. P. 773.
- [56] Nordine P. C., Gilles P. W.//J. Chem. Phys. 1981. 74. P. 5242.
- [57] Kawano H., Kenpo T.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. 57. P. 3399.
- [58] Jackson D. D., Morgan J. J.//J. Indust. Eng. Chem. 1921. 13. P. 110.
- [59] Greiner B., Jellinek K.//Z. Phys. Chem. Leipzig, 1933. 165. P. 97.
- [60] Kangro W., Wieking H. W.//Z. Phys. Chem. Leipzig, 1938. 183. P. 199.
- [61] Нарышкин И. И.//ЖФХ. 1939. 13. С. 528.
- [62] Treadwell W. D., Werner W.//Helv. Chim. Acta. 1953. 36. P. 1436.
- [63] Barton J. L., Bloom H.//J. Phys. Chem. 1959. 63. P. 1785.
- [64] Murgulescu I. G., Marta L.//Symposium on thermodynamics with emphasis on nuclear materials and atomic transport in solids. V. 1. Vienna, 1966. P. 345.
- [65] Lau K. H., Brittain R. D., Lamoreaux R. H., Hildenbrand D. L.//J. Electrochem. Soc. 1985. 132. P. 3041.
- [66] Brittain R. D., Lau K. H., Hildenbrand D. L.//J. Electrochem. Soc. 1987. 134. P. 2900.
- [67] JANAF Thermochemical Tables. Third edition. Washington. D. C. 1985.
- [68] Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М., 1978—1982.
- [69] Rao C. R., Kleffe J. Estimation of variance components and applications. North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [70] Harville D. A.//J. Am. Statist. Assoc. 1977. 72. P. 320.
- [71] Corbeil R. R., Searle S. R.//Biometrics. 1976. 32. P. 779.
- [72] Swallow W. H., Monahan J. F.//Technometrics. 1984. 26. P. 47.
- [73] Mawhorter R. J., Fink M., Hartley J. G.//J. Phys. Chem. 1985. 83. P. 4418.
- [74] Datz S., Smith W. T., Taylor E. H.//J. Chem. Phys. 1961. 34. P. 558.