

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

Е. Б. Рудный, Д. В. Боннелл, Д. В. Хасти

В результате совместной обработки экспериментальных данных по общему давлению пара и по скорости испарения хлорида калия определены термодинамические свойства газофазных молекул KCl и K_2Cl_2 : $\Delta_f H_0^\circ(\text{KCl}) = -213.2 \pm 0.5$ 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. Незвестные 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 K_2Cl_2 , принятая в справочных изданиях ($S_{298}^\circ = 350.3$ Дж/К·моль), должна быть увеличена до 360.7 Дж/К·моль.

**ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ . СОВМЕСТНАЯ ОБРАБОТКА
ДАННЫХ ПО ОБЩЕМУ ДАВЛЕНИЮ ПАРА И ПО СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ**Е. Б. Рудный, Д. В. Боннелл¹, Д. В. Хастин¹

(кафедра физической химии)

В результате совместной обработки экспериментальных данных по общему давлению пара и по скорости испарения хлорида калия определены термодинамические свойства газофазных молекул KCl и K_2Cl_2 : $\Delta_f H_0^\circ(KCl) = -213.2 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta_f H_0^\circ(K_2Cl_2) = -600.8 \pm 5.4$ 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. Незвестные 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 K_2Cl_2 , 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 мольным объемом конденсированной фазы по сравнению с мольным объемом

¹ Национальный Институт Стандартов и Технологии, Гайзерсбург, Мэриленд, 20899, США

газа и при использовании уравнения состояния идеального газа интегрирование уравнения Клаузиуса-Клапейрона приводит к следующему выражению

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

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

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

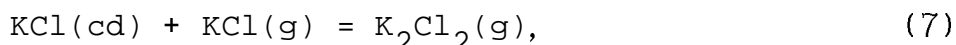
$$p_{\text{tot}} = p_m + p_d \quad (2)$$

В паре протекает химическая реакция, поэтому он является однокомпонентной 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

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

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

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 практического 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 (смотри квантово-химические 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 образо-

ванию 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

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

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 KCl . 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]. Отношения 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 "с" 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,

$$p_{TR} = p_{SYS} / \left(\frac{M n_c}{m} + 1 \right)$$

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 KCl и K_2Cl_2 - это основные компоненты пара KCl . 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 пара. Так, если дополнительно 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 KCl 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 экспериментально измеренным общим давлениям, и общее давление скорректировано до парциального давления мономерных молекул. Теперь уже обработаны полученные константы равновесия реакции (5) 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 также 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, проведенной 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

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

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

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

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

Зависимость 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) дают 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, 34, 36, 52, 58, 59, 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 давления 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 согласующихся 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 неприемлива.

Вполне разумным представляется следующее объяснение. Полная ошибка ε_{ij} , сопровождающая отдельное экспериментальное эффективное давление, наряду со случайной содержит систематическую погрешность. Поведение остатков (рис. 1 – 3) показывает, что в отдельном i -м эксперименте отстатки разбросаны случайным образом вокруг некоторой прямой, которая сдвинута и повернута относительно аппроксимационного уравнения. Таким образом, поведение остатков можно объяснить на основе следующего уравнения

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

где

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

и T_i – средняя температура в i -м эксперименте

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

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) 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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{a,i} &= (\sum_j \varepsilon_{ij}) / N_i, \\ \varepsilon_{b,i} &= (\sum_j \varepsilon_{ij} x_{ij}) / P_i, \end{aligned}$$

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 $\varepsilon_{b,i} (P_i / N_i)^{1/2}$. Данное произведение безразмерно и имеет аналогичный смысл, как и $\varepsilon_{a,i}$. $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i} (P_i / N_i)^{1/2}$ показывают на сколько в среднем в данном эксперименте ε_{ij} отличается от $\varepsilon_{r,ij}$ 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 $\varepsilon_{r,ij}$, $\varepsilon_{a,i}$ и $\varepsilon_{b,i}$ равны нулю, компоненты общей ошибки некоррелированы между собой и $D(\varepsilon_{r,ij}) = \sigma_{r,i}^2$, $D(\varepsilon_{a,i}) = \sigma_{a,i}^2$, $D(\varepsilon_{b,i}) = \sigma_{b,i}^2$, где $\sigma_{r,i}^2$, $\sigma_{a,i}^2$ и $\sigma_{b,i}^2$ - это компоненты дисперсии, которые будем называть дисперсия воспроизводимости, дисперсия сдвига и дисперсия поворота соответственно.

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

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

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

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

$\vec{1}_i$ - 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

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

Однако в нашем случае дисперсионная матрица $D(\vec{\varepsilon})$ 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

$$L = -\det\{D(\vec{\varepsilon})\} - (\vec{Y} - \vec{\eta})' D(\vec{\varepsilon})^{-1} (\vec{Y} - \vec{\eta})$$

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

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

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 ($3 \times 29 = 87$ неизвестных в дисперсионной матрице $D(\vec{\varepsilon})$), 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 (остается 3 неизвестных в $D(\vec{\varepsilon})$). 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 выделено три группы экспериментов. Сплошной линией обведена центральная группа (WA, FR, BV1, PB, NP, SC1, BV1, BV2, BV3, BV2, SC2, MM), которые наилучшим образом согласуются между собой. Вторая группа - эксперименты, лежащие вблизи от оси абсцисс вне центрального кольца (D1, D2, МК, КК2, КК3). 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. Вначале 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 сделано 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. Вторым случаем 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.

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.

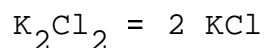
Энтродия реакции (5), определенная в настоящей работе по II закону практически совпала с энтропией реакции, рассчитанной из абсолютных энтропий, а энтропия реакции (7) отличается на ≈ 10 Дж/К·моль. Это означает, что энтропия K_2Cl_2 , рассчитанная в справочниках [67, 68] из молекулярных постоянных на ≈ 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}^0 , 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 (рис. 3) и выше центральной группы экспериментов метода Кнудсена (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 [74] 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 [75] измерена плотность перегретого пара хлорида калия и рассчитана константа равновесия реакции



При объединении констант равновесия реакции (5) с данными [75] рассчитаны величины p_d/p_m , приведенные на рис. 6. Использованный 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 отношению 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 примерно 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 , то есть неправомочность использования приближения жесткий ротатор – гармонический 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 низкой частоты сильно влияет на величину энтропию, 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 практически 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 $\Delta H_m^{\circ} = 221.54 \pm 0.5$ 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·моль. ΔS_m° в силу обработки по III закону для реакции (5) совпадает с значением из справочника [68] (156.41 ± 0.2 Дж/К·моль). Отсюда с использованием энтальпии образования $\Delta_f H^{\circ}(KCl, s, 298.15 \text{ К}) = -436.49 \pm 0.13$ кДж/моль, энтропий $S^{\circ}(KCl, s, 298.15 \text{ К}) = 82.57 \pm 0.15$ Дж/К·моль и $S^{\circ}(KCl, g, 298.15 \text{ К}) = 238.98 \pm 0.02$ Дж/К·моль [68] получаем $\Delta_f H^{\circ}(KCl, g, 298.15 \text{ К}) = -214.95 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}(K_2Cl_2, g, 298.15 \text{ К}) = -604.19 \pm 5.4$ кДж/моль и $S^{\circ}(K_2Cl_2, g, 298.15 \text{ К}) = 360.70 \pm 3.8$ Дж/К·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.//ТНЕОСНЕМ. 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. N 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] Voronin 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] Schrier 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] Бурылев 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. Errata: 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-Holand. 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.
- [74] Mawhorter R.J., Fink M., Hartley J.G.//J. Phys. Chem. 1985. **83**. P. 4418.
- [75] Datz S., Smith W.T., Taylor E.H.//J. Chem. Phys. 1961. **34**. P. 558.

Поступила в редакцию 15.03.94

Эксперименты по измерению общего давления

Год	Автор	Температура К	N	$\epsilon_{r,i}$	$\epsilon_{a,i}$	$\epsilon_{b,i}$ 10^3К	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	D1
1956	Barton, Bloom	1275-1539	11	-	-0.01	0.1	BB1
1958	Pugh, Barrow	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

Эксперименты по измерению скорости испарения методом Кнудсена

Год	Автор	Температура К	N	$\epsilon_{r,i}$	$\epsilon_{a,i}$	$\epsilon_{b,i}$ 10^3К	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, Mayer	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, Kenpo 1	687-877	11	0.04	0.35	-0.7	KK1
1984	Kawano, Kenpo 2	692-874	11	0.04	0.32	-0.1	KK2
1984	Kawano, Kenpo 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

Эксперименты по измерению скорости испарения методом потока

Год	Автор	Температура К	N	$\epsilon_{r,i}$	$\epsilon_{a,i}$ 10^3К	$\epsilon_{b,i}$	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

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

	ΔH_m°	ΔS_m°	ΔH_{dm}°	ΔS_{dm}°	p_d/p_m	L
	кДж/моль	Дж/К·моль	кДж/моль	Дж/К·моль		
[65]	206.47±0.5	132.14	23.65±4.2	16.25	0.46	2450.96
[66]	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)

Подписи к рис. Рудного

Рис. 1. Остатки экспериментально измеренных общих давлений (- RM [30], - WA [31], - FR [33], - D1 [35], - BV1 [37], - PB [38], - NP [39], - SC1 [40], - K [41], - BD [43], - BM [43]), решения ML(III-2) относительно рекомендованного решения ML(III-1)

Рис. 2. Остатки экспериментально измеренных эффективных давлений по методу Кнудсена (- D2 [35], - MW [44], - ZM [47], - BV1 [48], - BV2 [48], - BV3 [48], - MK [49], - NS [50], - ES [54], - KK1 [57], - KK2 [57], - KK3 [57], - vK [13]), решения ML(III-2) относительно рекомендованного решения ML(III-1)

Рис. 3. Остатки экспериментально измеренных эффективных давлений по методу потока (- N [61], - TW [62], - BV2 [63], - SC2 [40], - MM [64]), решения ML(III-2) относительно рекомендованного решения ML(III-1)

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 (- BV2, - SC2, - MM), аппроксимационных уравнений для метода Кнудсена $\ln p_{KE}^{calc}$, метода потока $\ln p_{TR}^{calc}$ от аппроксимационного уравнения для общего давления $\ln p_{tot}^{calc}$

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

Рис. 6. Логарифм отношения димерных и мономерных молекул $\ln (p_d/p_m)$ согласно решению ML(III-1), ML(III-2), экспериментальным данным (- [75], - [49], - [27-28], - [74]). Логарифм отношения полных ионных токов $\ln (I_d/I_m)$ согласно данным масс-спектрометрии: - [3], - [5], - [7], - [9], - [10], - [11], - [13]

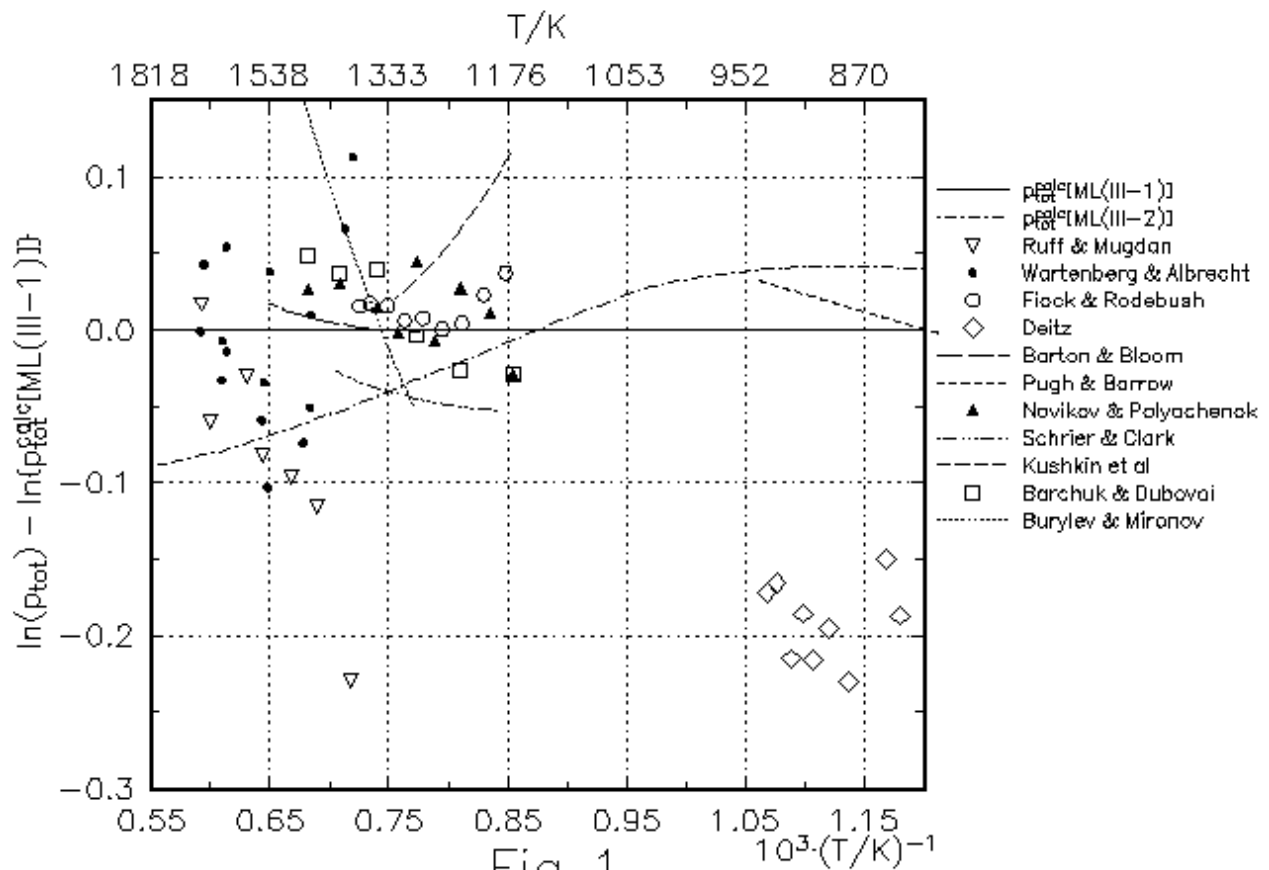


Fig. 1

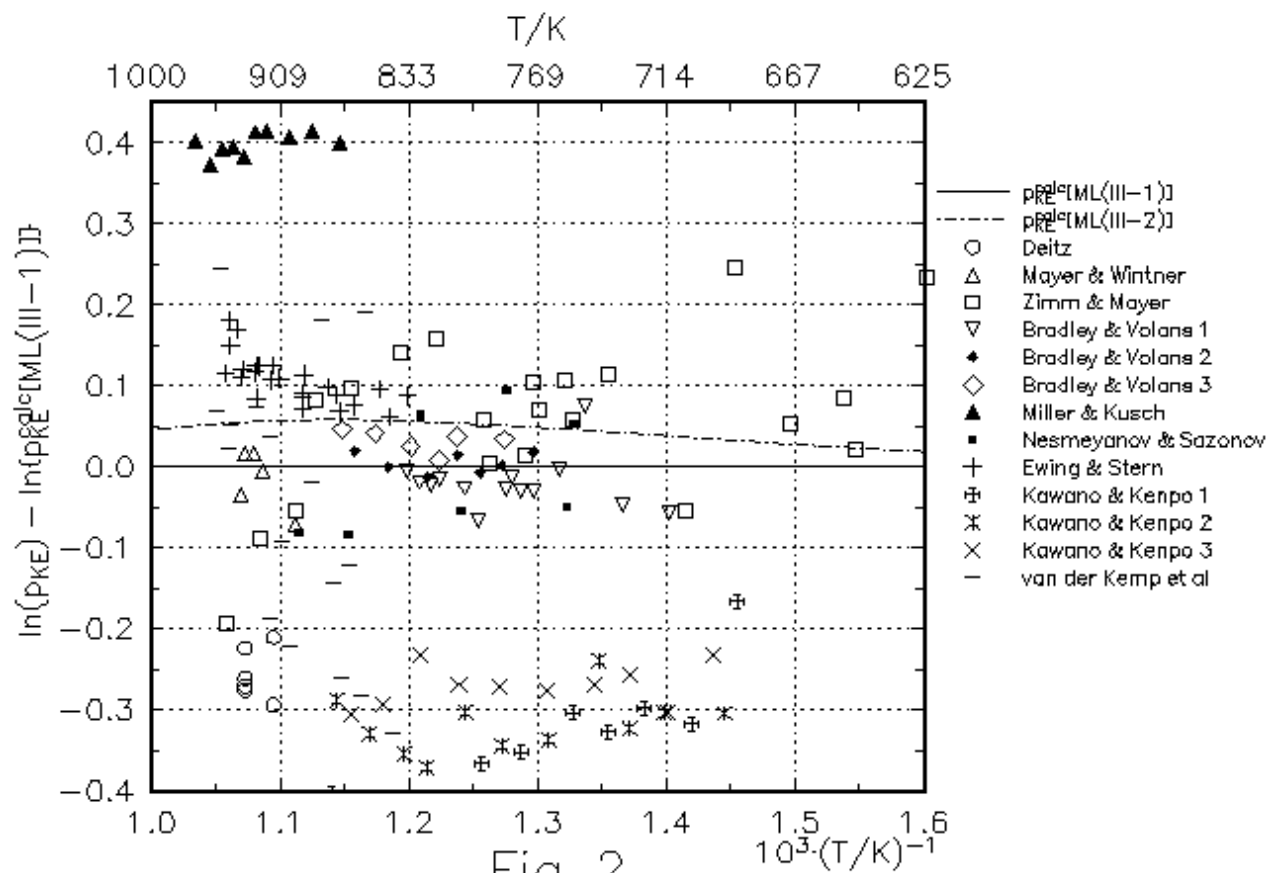
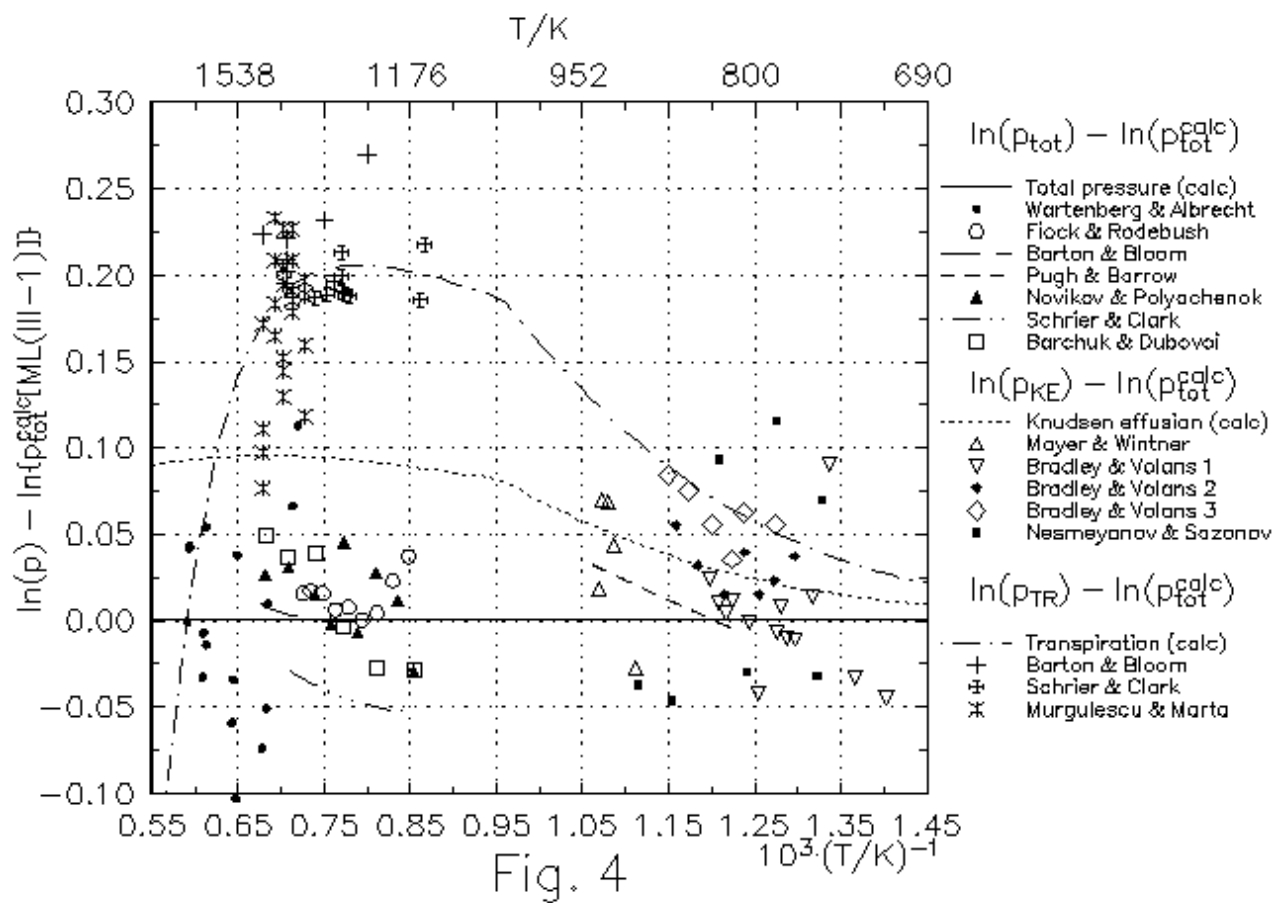
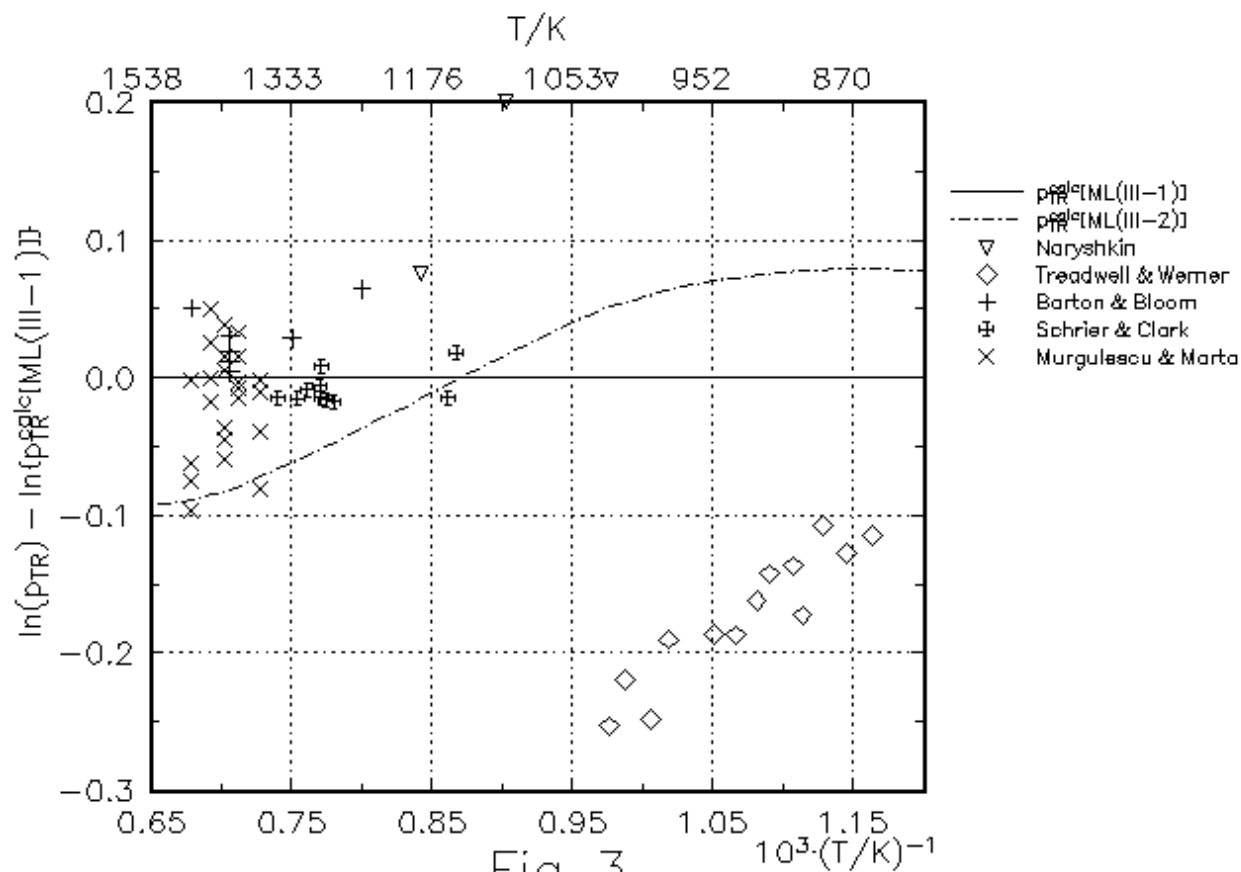


Fig. 2



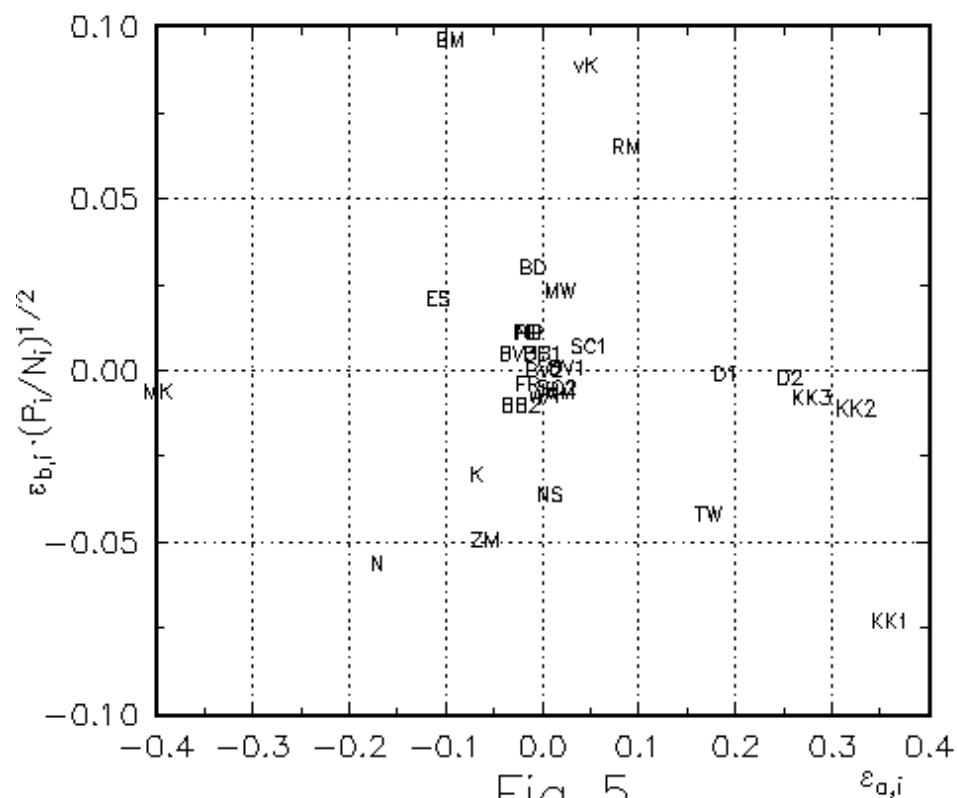


Fig. 5

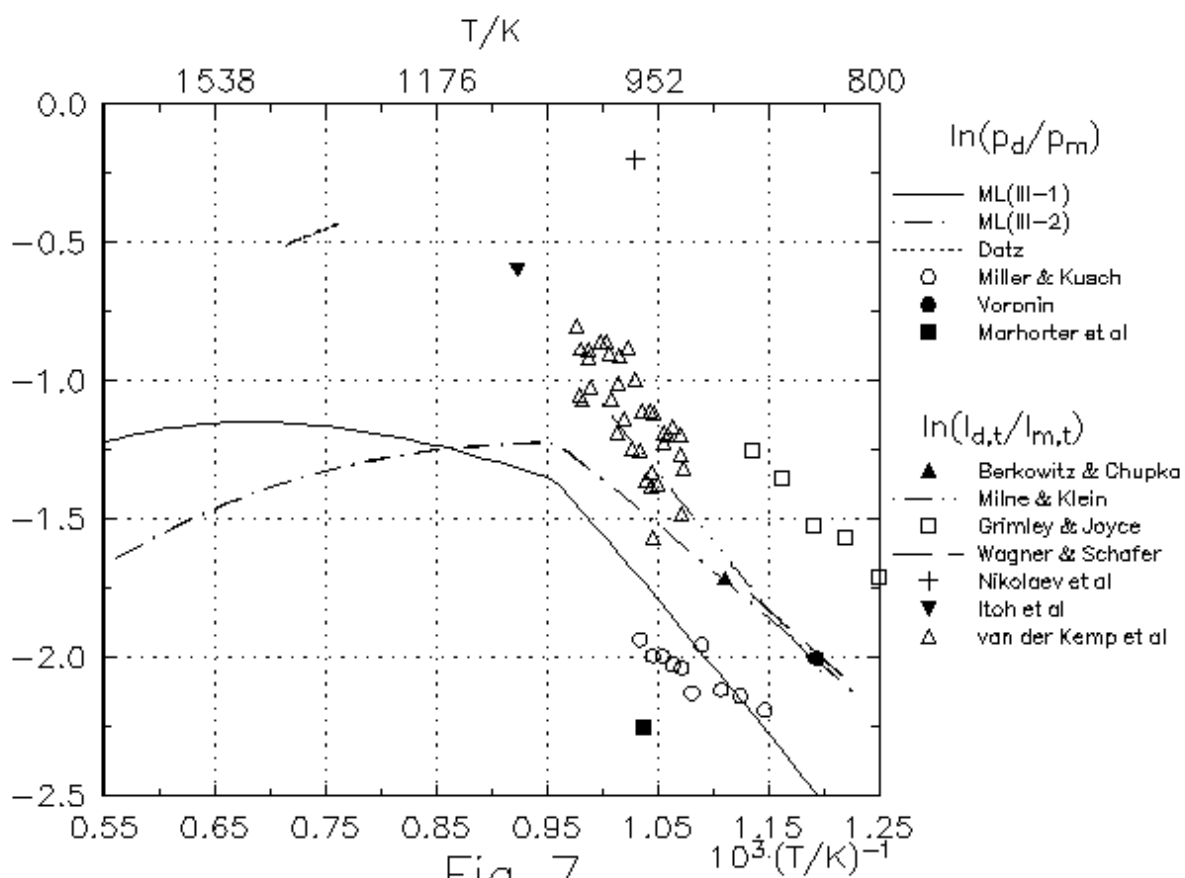


Fig. 7