

«Фундаментальные и прикладные проблемы химии»

Экспериментальное и теоретическое исследование стабильности тетрабромид-аниона лантана LaBr4-

Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Слизнев В.В., Иванов Д.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

эксперимента см. в [1]). В условиях равновесного испарения поликристаллических порошкообразных образцов из молибденовой эффузионной ячейки и свободного испарения с открытой поверхности монокристалла LaBr3 изучена ионно-молекулярная реакция

В работе использован масс-спектрометр МИ1201, переоборудованный для высокотемпературных термодинамических исследований (детали



Измерены константы равновесия реакции (1) и по методике третьего закона термодинамики определена ее энтальпия (Таблица 1).

Таблица 1. Энтальпия ионно-молекулярной реакции $\text{LaBr}_4\text{-(г)} = \text{LaBr}_3\text{(кр)} + \text{Br}\text{-(г)}$

$\Delta_r H^0(298.15 \text{ K})$ кДж/моль	
Равновесное испарение	Свободное испарение
≤ -38.5	-18.4 ± 10

Необходимые для расчета термодинамические функции Br- и LaBr3(кр) взяты из [2, 3], функции LaBr4- рассчитаны нами в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» по молекулярным постоянным, полученным в настоящей работе.

Комбинацией энтальпии реакции (1) с энтальпией сублимации $\Delta_s H^0(\text{LaBr}_3(\text{кр}), 298.15 \text{ K}) = 320 \pm 10$ кДж/моль (определена нами в отдельном эксперименте) приводит к величине энтальпии реакции отрыва иона Br- от тетрабромид-аниона LaBr4-



равной $\Delta_r H^0(298.15 \text{ K}) = 302 \pm 14$ кДж/моль.

Неэмпирические расчеты по иону LaBr4- и молекуле LaBr3 проведены с использованием теории функционала электронной плотности в варианте DFT/B3LYP. Работа выполнена с помощью программы PC GAMESS [4]. Основные электронные оболочки La и Br были описаны релятивистскими эффективными псевдопотенциалами (ECP). Непосредственно учитываемые в расчете электроны были описаны валентно-трехэкспонентными базисами rVTZ для La и Br. Параметры псевдопотенциалов и базисов были взяты из базы данных. Базис на атоме La был дополнен трехэкспонентным набором поляризационных f-функций.

Оптимизация геометрических параметров иона LaBr4- проведена для тетраэдрической конфигурации ядер (симметрия Td).

Для молекулы LaBr3, рассмотрены две конфигурации (симметрии C3V и D3h). Минимуму полной энергии отвечает структура C3V ($\alpha(\text{Br-La-Br}) = 119.5^\circ$). Она оказалась ниже D3h структуры всего на 9 Дж/моль. Молекулу LaBr3 можно считать квазиплоской. Расчет LaBr3 необходим для определения энтальпии реакции (2).

Вычисленные нами частоты и интенсивности колебаний, активных в ИК-диапазоне, а также имеющиеся литературные данные приведены ниже в Таблице 2.

Таблица 2. Межъядерные расстояния (Re(La-Br), Å), частоты колебаний (ω_i , см-1) и интенсивности полос в ИК спектре (Ai, км/моль, указаны в скобках)

	Источник	Метод	Re(L a-Br)	ω		ω		ω	
				1	2	3	4	5	
LaBr4- L	Наши данные	DFT/B3 LYP	2.84	1	3	196	5		
			5	65	9	(196)	0(7)		
	[5]	MP4	2.82	1	4	208	4		
5			72	0	(220)	9(9)			
		CISD+Q	2.83	1	4	206	5		
			3	72	0		1		

aBr3	Наши данные	DFT/B3 LYP	4	2.76	87	1	-	233 (163)	4 4(3)
	[5]	CISD+Q	6	2.75	93	1	1 3(26)	243 (207)	4 3(5)

Энергетическая стабильность иона LaBr4⁻ была рассчитана относительно трех каналов распада: ионно-молекулярная реакция (2), а также следующие



Рассчитанные значения энергий и энтальпий реакций, а также поправок на энергии нулевых колебаний приведены ниже в Таблице 3.

Таблица 3. Значения энергий ($\Delta_r E$), энтальпий реакций ($\Delta_r H^{\circ 0}$), поправки на энергии нулевых колебаний ($\Delta_r ZPE$)*

	Источник	$\Delta_r E$		$\Delta_r ZPE$	$\Delta_r H^{\circ 0}$
LaBr4 ⁻	Наши дан- ные	2	304	-1	303
		3	4086	-6	4080
	[5]	2	320	-1	319
LaBr3	Наши дан- ные	4	3781	-4	3777

*Все величины в таблице указаны в кДж/моль

Рассчитанное значение энтальпии реакции (2) составило $\Delta_r H^{\circ 0}(0 \text{ K}) = 303 \text{ кДж/моль}$.

Результаты экспериментального и теоретического исследования находятся в хорошем согласии. С привлечением литературных данных по энтальпиям образования LaBr3 (кр) и Br⁻ получаем энтальпию образования тетрабромид-аниона лантана $\Delta_f H^{\circ 0}(\text{LaBr}_4^-, 298,15 \text{ K}) = -1105 \pm 14 \text{ кДж/моль}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-32496)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B. // High Temp. High Press. 2000. Vol.32. No.5. P. 557.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. /Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978-1984.
3. База данных ИВТАНТЕРМО – 2004.
4. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А. // Коорд. химия.- 2005.- 31, №3.- С. 218 – 228.

Каталитическая переработка природного газа для получения ценных продуктов органического синтеза

Курина Л.Н., Аркатова Л.А., Галактионова Л.В.
Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Природный газ используется, главным образом, в энергетических целях: тепловые электростанции на природном газе наиболее экологически чистые. В небольших количествах метан используют в металлургической промышленности, для производства синтез-газа с последующей конверсией в цен-

ные органические продукты (диметиловый эфир, ацетальдегид и др.) Для производства ДМЭ наиболее подходящим является получение синтез-газа (CO + H₂) методом углекислотной конверсии метана (УКМ), вследствие того, что в данном процессе образуется эквимолярная смесь CO и водорода: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$, что необходимо для получения диметилового эфира.

В настоящее время для получения синтез-газа в промышленности используется процесс паровой конверсии метана с дальнейшей его переработкой в метиловый спирт. Однако, в последнее время все больший интерес исследователей привлекают пока еще нереализованные на практике процессы парциального окисления и углекислотной конверсии метана, так как они расширяют возможности эффективного использования природного газа.

В представленной работе исследованы интерметаллиды переходных металлов (системы Ni-Al, Co-Al) в качестве контактных масс углекислотной конверсии метана. Впервые для синтеза катализаторов данного процесса применен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), так как он связан с низкими энергозатратами, экспрессностью и высокой производительностью. Катализаторы данного типа отличаются термической стабильностью, механической прочностью и высокой теплопроводностью.

Высокую активность при температурах выше 1010 К проявила система на основе Ni3Al. Интерметаллиды состава NiAl и Ni2Al3 - неактивны. Рентгенофазовый анализ образцов NiAl и Ni2Al3 и CoAl свидетельствовал об однофазности полученных систем и их неизменности в фазовом составе после проведения экспериментов. Ni3Al, CoAl₂ - многофазные системы, где наряду с фазами Ni3Al и CoAl присутствовали фазы NiAl, металлического Ni и гексагонального и кубического Co. После каталитических исследований кроме указанных фаз обнару-