

Термодинамические свойства компонентов системы Al-O-H:

аннотация доклада

В лаборатории химической термодинамики (Термоцентр РАН им. В.П. Глушко) в связи с ведущимися в ОИВТ РАН работами по созданию алюмоводородного МГД генератора проводится расширение и уточнение информации, необходимой для термодинамического и кинетического моделирования высокотемпературных процессов в системе Al-O-H. Экспериментальные работы по испарению оксида алюминия (корунда) показали, что в газовой фазе системы Al-O при высоких температурах содержатся главным образом атомарный алюминий и кислород, а также молекулы AlO, AlO₂, Al₂O и Al₂O₂. Для этих молекул проведен поиск новых данных и в случае необходимости внесены изменения в базу данных. Молекулы Al₂O₃ в продуктах испарения корунда и, соответственно, в продуктах горения алюминия, содержатся в чрезвычайно малой концентрации. Тем не менее, эти молекулы могут представлять интерес при разработке кинетической схемы конденсации продуктов горения с образованием корунда. В связи с этим нами были проведены квантово-химические расчеты методом DFT с более широкими, чем в предыдущих работах, базисными наборами. В результате была определена геометрическая структура молекулы Al₂O₃ (плоская ромбическая структура; к одному из атомов алюминия присоединен «наружный» атом кислорода), и найдены частоты колебаний. Сопоставление результатов расчетов для молекул Al₂O₃ и ионов Al₂O₃ свидетельствуют о высокой величине сродства к электрону молекул Al₂O₃, более 4 эВ.

Из молекул, содержащих все три составляющие системы Al-O-H, молекулы AlOH являются наиболее важной составляющей. Для этих молекул были учтены экспериментальные данные, не вошедшие в фундаментальное справочное издание «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (ТСИВ), что привело к уточнению энтальпии образования AlOH(г) и существенному уменьшению ее погрешности. В дальнейшем приведенная величина может быть уточнена в результате расчета таблицы термодинамических функций молекул AlOH с использованием новых значений молекулярных постоянных, найденных в ходе работы на основании проведенных нами квантово-химических расчетов структуры и частот колебаний. Расчеты были проведены методами HF и DFT с базисом cc-pVQZ. Было найдено, что молекула AlOH имеет угловую структуру. Анализ найденной структуры привел к выводу о том, что деформационное колебание ν_2 , при котором изменяется величина угла $\alpha(\text{Al-O-H})$, является существенно ангармоническим, что необходимо учитывать при расчете термодинамических функций.

Проведен расчет структуры и энергетических характеристик отрицательного иона AlOH^- . Расчет показал, что молекула AlOH не обладает сродством к электрону: образование иона AlOH^- из этой молекулы требует затраты около 100 кДж/моль. В заключение отметим, что молекула AlOH представляет и астрономический интерес: в 2010 г. несколько линий ее вращательного спектра были обнаружены в спектре звезды VY созвездия Большого Пса.