

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/243955407>

Generalized approach to chemical thermodynamic description of solutions and homogeneous and heterogeneous processes involving forms

ARTICLE *in* JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY · SEPTEMBER 1998

Impact Factor: 0.51 · DOI: 10.1007/BF02873622

CITATION

1

READS

4

1 AUTHOR:



V. I. Belevantsev

Russian Academy of Sciences

52 PUBLICATIONS 118 CITATIONS

SEE PROFILE

УДК 541.122'123

В.И. БЕЛЕВАНЦЕВ

ОБОБЩЕННЫЙ ПОДХОД К ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ РАСТВОРОВ, ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ФОРМ

Разработка обобщенного подхода к количественному термодинамическому описанию химических явлений внутри фаз—растворов потребовала совершенствования содержательной системы ключевых понятий и сопряженного с нею химико-термодинамического формализма. В статье компактно и вместе с тем достаточно полно изложены полученные на этом пути результаты. В частности, показана специфика подразделения вещества растворов на так называемые детальные компоненты (и сопоставляемые им формы) и представлена система стандартизации их парциальных характеристик. Эта система конструктивно обобщает громадный опыт, накопленный к настоящему времени в области химико-термодинамического моделирования состояния вещества в водных растворах (с учетом эффективного принципа локальности и частичности любых внутренних равновесий). Однако она вполне пригодна для соответствующего химико-термодинамического "структурирования" и других многокомпонентных жидких фаз, фаз—твердых растворов, а также гетерогенных систем.

ИСХОДНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Статья фактически является авторским обзором—обобщением результатов, разрозненно опубликованных в период 1977—1992 гг. [1—16]. Основная идея разработки, сводящаяся к специфике так называемых *детальных компонентов*, впервые полно была представлена в работах [14, 16].

Пусть A^* — стехиометрическая формула растворителя и поставленного ему в соответствие *исходного компонента*; B_j^* — стехиометрические формулы минимального числа (k^*-1) других стехиометрически определенных (нередко это так называемых индивидуальных) веществ и поставленных им в соответствие *исходных компонентов* для конкретных множества *внутренне равновесных растворов* и *полноты описания* измеряемых свойств каждого из них как целого. На определенном уровне абстракции любой из растворов множества можно условно рассматривать как некоторое состояние конкретной открытой системы. Изложенному поставим в соответствие термин *исходная система*. В качестве независимых переменных состояния при описании растворов исходной системы можно избрать T , P и молярные количества k^* *исходных компонентов* (n_i^* , $i = \overline{1, k^*}$). Равновесие внутри растворов необязательно должно быть полным. Относительно части из в принципе возможных химических взаимопревращений в веществе исходных компонентов может иметь место заторможенность [8, с. 7, 8]. Но комплекс начальных и граничных условий, связанный с понятием *исходная система*, должен

быть таков, чтобы все заторможенные взаимопревращения в рамках принятой полноты описания значимо не влияли на рассматриваемые *внутренне равновесные* состояния любого из растворов исходной системы. Это предполагает принципиальную возможность реализации нескольких разных исходных систем для некоторой области значений одного и того же вектора n^* . Таким образом, анализируемые равновесия всегда *локальны* (существуют внутри растворов из определенного их множества на определенном отрезке времени) и нередко *частичны* (реализованы для части из совокупности принципиально возможных взаимопревращений в веществе растворов). Естественно, что имеет место и равновесие относительно комплекса специфических, универсальных, механических и термических взаимодействий, сопряженных с реализованными внутри раствора химическими равновесиями и T, P -условиями. Введенные ограничения и определения фактически являются развитием и специализацией комплекса фундаментальных идей Гиббса [17, с. 62—75].

И в чистом растворителе, и в растворах из вещества A^* могут быть сформированы детальные компоненты S_i ($i = \overline{1, s}$), а в растворах из веществ B_j^* и, возможно, части A^* — детальные компоненты B_i ($i = \overline{1, d}$; $d \geq (k^* - 1)$). При включении в состав компонентов B_i части вещества A^* результат деления вещества растворов на компоненты должен быть представлен так, чтобы не было пересечения ($S_i \neq B_j$ для любых пар i, j). *Детальный компонент* — это вещество макроансамбля "частиц", имеющих одну и ту же строго целочисленную стехиометрию относительно "атомов" *формальных элементов* [2, с. 7; 6; 8, с. 5; 10; 13]. И "атомы" формальных элементов, и "частицы" детальных компонентов могут иметь определенный целочисленный (в единицах электрона) положительный или отрицательный заряд. Вместо распространенного в исследовательской практике термина "частица" в данном контексте более строгим был бы составной термин "микроскопический фрагмент вещества растворов" (короткий вариант — "фрагмент") [15]. Действительно, речь идет об определенной микроскопической части вещества раствора, пространственно компактной во всех растворах множества, но вместе с тем находящейся в любом из них в многообразном взаимодействии с ближним окружением (средой), включая равновесный динамический обмен лабильными составными частями. Причем *сольватация* может иметь характер не только универсальных или/и специфических взаимодействий, но и химических [7, 15]. В свою очередь, сольватированным частицам детального компонента в нашей системе понятий [2, с. 157; 7, 9, с. 50; 14, 15] сопоставлен термин "частицы химической формы вещества в данном множестве растворов" (*частицы формы*). Возможны детализации, в рамках которых отличительные признаки данного *детального компонента* и/или *формы* не сводятся к стехиометрии и условию компактности "частиц", а включают дополнительно какой-то комплекс черт их строения (для частицы формы, возможно, и какую-то совокупность черт сольватной "сферы"). Казалось бы ясно, что не следует заменять понятия о *детальных компонентах* и *формах* (тех и других — макрообъектах) понятиями о *частицах* (микрообъектах), но с такими подменами и не без отрицательных последствий приходится сталкиваться. Кроме того, пожалуй, надо подчеркнуть, что понятия о *детальных компонентах* и *формах*, функционируя по преимуществу в одно-однозначных соответствиях, не являются тождественными. Например, корректно говорить об электронном спектре поглощения формы в растворе, но вряд ли правильно без дополнительной детализации представления о локализации электронных переходов относить соответствующие характеристики к детальному компоненту, сопоставленному данной форме. Очевидно, что один и тот же детальный компонент, но в двух разных растворителях обра-

зует две разные химические формы. В целом эта часть представлений является развитием и современной конкретизацией комплекса идей Менделеева [18], Аррениуса [19] и Вант-Гоффа [20].

В зависимости от имеющейся информации и целей принципиально возможны разные объективные детализации данной исходной системы. Полный список детальных компонентов пусть имеет размерность $s + d = l$. Это означает, что в терминах мольных количеств ($n_i, i = 1, l$) компонентов, включенных в список, можно полно передать детальный состав любого из растворов исходной системы в рамках некоторых полноты описания и варианта детализации. *Полнота описания* пусть формализованно отображается перечнем включенных в поле зрения свойств, характеристик каждого из растворов как целого и моделью ошибок их регистрации, задания, регулирования в рамках системы. Таким образом, можно давать разную полноту описания одной и той же исходной системе. Но одно и то же реальное множество растворов при смене полноты их описания может потребовать иного вектора независимых переменных состояния (T, P, n^*). Тогда возникает дилемма — считать ли этот случай той же исходной системой, но с другой полнотой описания (и, соответственно, измененной размерностью пространства состояний), или по определению отнести их к разным исходным системам (отличающимся друг от друга размерностью пространства состояний).

В работе [10] мы рассмотрели обобщенное содержание каждого из *четырёх* практически доступных на современном этапе развития *уровней детализации* одной и той же исходной системы. Их формирование требует включения в поле зрения не только некоторого множества измеряемых, управляемых, контролируемых характеристик растворов исходной системы, самой по себе, т.е. не только некоторой полноты ее описания, но и всей совокупности конкретных и обобщенных физико-химических знаний, имеющих значимое отношение к проблеме формирования рассматриваемых объективных вариантов детализации. Иными словами, детализации в принципе невозможны без опоры на конкретное применение естественно-научных индукций. В дальнейшем два каких-либо различных в чем-то между собой объективных варианта (уровня) детализации мы будем отмечать штрихами. В общем случае величины s' и s'' , d' и d'' , l' и l'' могут не совпадать между собой, но всегда $s \leq l$ и $l \geq k^*$. Вполне очевидно, что полный список детальных компонентов некоторого фиксированного уровня детализации всегда (часто не единственным способом) можно поделить на k базисных и $(l-k)$ остальных. Это позволяет уравнения стехиометрических взаимосвязей *базисных* и *остальных* (*небазисных*) компонентов стандартно отобразить следующим образом:

$$\sum_{i=1}^k v_{ij} \cdot B_i = A_j \quad (j = \overline{k+1, l}). \quad (1)$$

Естественно, что, хотя выше по тексту полный список детальных компонентов был подразделен на подмножества из S_i и B_i , в данном контексте B_i обозначает любой элемент подмножества базисных, а все остальные (*небазисные*) обозначены A_j . Полезно помнить, что всегда выполняются ограничения $k^* \leq k \leq l$. Как правило, для *локальных частичных химико-термодинамических моделирований* полных систем, в принципе сопоставимых всякой *исходной системе* на некотором *уровне ее детализации*, практически доступными оказываются лишь какие-то их подсистемы, т.е. некоторые *исследуемые системы* ($l^{i,s} < l, k^{i,s}$) [2, с. 10; 5, с. 14; 8, с. 17—19; 11, с. 18; 16, с. 14].

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ ПОДХОД

Для всякой экстенсивной характеристики (U, S, G, F, H, C_p, V) произвольного раствора как целого в рамках некоторой исходной системы из свойства однородности первого порядка [21, с. 29, 30] в отношении мольных количеств независимых компонентов при фиксированных T, P и принципа сохранения [4; 8, с. 33; 9, с. 26; 11, с. 21; 16, с. 10] следует совокупность равенств:

$$Y = \sum_{i=1}^{k^*} \bar{Y}_i^* n_i^* = \sum_{i=1}^{k'} \bar{Y}_i'^* n_i'^* = \sum_{i=1}^{k''} \bar{Y}_i''^* n_i''^* = \sum_{i=1}^P \bar{Y}_i' n_i' = \sum_{i=1}^{l''} \bar{Y}_i'' n_i'' \quad (2)$$

где \bar{Y}_i — парциальные молярные характеристики i -х исходных или деталей компонентов. Базисным процессам (1) в рамках всякого из объективных вариантов детализации (k, l) можно поставить в соответствие канонические соотношения:

$$\Delta \bar{Y}_j = \bar{Y}_j - \sum_{i=1}^k v_{ij} \bar{Y}_i \quad (j = \overline{(k+1), l}), \quad (3)$$

$$\Delta \bar{Y}_{xj}^{\circ, \odot, \otimes} = \bar{Y}_{xj}^{\circ, \odot, \otimes} - \sum_{i=1}^k v_{ij} \bar{Y}_{xi}^{\circ, \odot, \otimes} \quad (j = \overline{(k+1), l}). \quad (4)$$

Верхние индексы (или \circ , или \odot , или \otimes) в уравнении (4) и остальных обозначают стандартизацию соответствующих парциальных характеристик деталей компонентов в отношении эффектов среды: \circ — как в чистом растворителе (однокомпонентном в терминах исходных, например в чистой воде), \odot — как в чистом сложном растворителе (многокомпонентном в терминах исходных, например в двухмолярном водном растворе перхлората натрия или в каком-либо водно-спиртовом растворе и т.д.), \otimes — как в растворе данного состава. Нижний индекс x указывает на необходимость при стандартизации неунитарных парциальных характеристик (\bar{G}_i, \bar{S}_i) считаться с влиянием выбора концентрационной шкалы: $X=C$ — молярная, m — моляльная, N — мольно-дольная шкалы. С учетом необходимости универсально стандартизировать эффекты сольватации в содержательном и формальном аспектах предпочтительным оказывается вариант молярной шкалы [10, 12, 15, 16], но в практике распространены и другие. Опираясь на критерий внутреннего равновесия [9] (принцип сохранения в традиционной форме), нетрудно показать, что для состояний в растворах исходной системы имеет место строгое равенство

$$\Delta \bar{G}_j = 0. \quad (5)$$

Вместе с тем $\Delta \bar{H}_j$, $\Delta \bar{S}_j$ и другие параметры могут лишь приближенно оказаться нулями в некоторых случаях.

Далее для стандартных характеристик базисных процессов при конкретных (не обязательно стандартных) P, T справедливо следующее:

$$\Delta \bar{G}_{xj}^{\circ, \odot, \otimes} = -RT \ln K_{xj}^{\circ, \odot, \otimes}, \quad (6)$$

$$\Delta \bar{G}_{xj}^{\otimes} - \Delta \bar{G}_{xj}^{\odot(\otimes)} = RT \ln K_{xj}^{\odot(\otimes)} - RT \ln K_{xj}^{\otimes} = RT \ln \frac{\gamma_{xj}^{\odot(\otimes)}}{\prod_i (\gamma_{xi}^{\odot(\otimes)})^{v_{ij}}}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \ln K_{xj}^{\circ}}{\partial T} - \frac{\partial \Delta(\ln X^{\circ})_j}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_j^{\circ}}{RT^2} \quad (\text{аналогично для } K_{xj}^{\odot, \otimes}), \quad (8)$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{H}_j^{\circ}}{\partial T} = \Delta \bar{C}_{pj}^{\circ}, \quad \frac{\partial \Delta \bar{G}_{xj}^{\circ}}{\partial T} = -\Delta \bar{S}_{xj}^{\circ} - RT \frac{\partial \Delta(\ln X^{\circ})_j}{\partial T} \quad (9)$$

(аналогично для ΔH_j^\ominus , ΔH_j^\otimes , ΔG_{xj}^\ominus , ΔG_{xj}^\otimes),

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_{xj}^\ominus}{\partial P} = \Delta \bar{V}_j^\ominus - RT \frac{\partial \Delta(\ln X^\ominus)_j}{\partial P} \quad (\text{аналогично для } \Delta \bar{G}_{xj}^\otimes, \Delta \bar{G}_{xj}^\otimes). \quad (10)$$

В уравнениях (6)—(8) параметры k — соответствующим образом стандартизованные (см. верхние и нижние индексы) константы равновесия j -го процесса (1). В

уравнениях (8)—(10) термы вида $\frac{\partial \Delta(\ln X^\ominus)_j}{\partial T}$ для $X^\ominus = m^\ominus$, N^\ominus становятся нулями,

а для $X^\ominus = C^\ominus$ превращаются в соотношения вида $\frac{\partial \Delta(\ln \rho^\ominus)_j}{\partial T}$, где ρ^\ominus — плотность

растворителя (аналогично для \otimes , \ominus). Все частные производные в уравнениях (8)—(10) относятся к пространству T, P, n в произвольно взятой точке $T, P, n \rightarrow n^\ominus$, где n^\ominus — вектор детального состава чистого растворителя (аналогично для \otimes , \ominus).

В химико-термодинамических описаниях процессов, в качестве реагентов (начальных и конечных) которых фигурируют только конденсированные фазы — *индивидуальные вещества* — обычно используют линейные комбинации удельных молярных характеристик соответствующих фаз. В этом случае парциальные молярные характеристики соответствующих детальных или исходных компонентов оказываются строго равными удельным характеристикам фаз. Впрочем, в этом подходе можно не ограничиваться конденсированными индивидуальными веществами, а включить в его рамки и произвольные газовые фазы с единственным ограничением, чтобы условия позволяли применить и к ним понятие об индивидуальном веществе. Допустимым (а иногда и конструктивным, например, в области термехимии) является подход, в котором и твердые, и жидкие растворы как целое тоже рассматриваются в качестве реагентов тех или иных процессов. Тогда соответствующие удельные характеристики нетрудно получить путем нормировки величины Y , оцениваемой по какому-либо из соотношений (2) или иным путем, на средний моль, связанный со стехиометрией реакции. При участии в качестве реагентов и фаз (индивидуальных веществ или/и фаз-растворов), и химических форм (в том числе в разных фазах-растворах, включая и случай одного и того же детального компонента, но в разных фазах-растворах) нетрудно по тем же правилам построить соответствующие гибридные линейные комбинации из удельных и парциальных характеристик. Экстенсивные характеристики таких систем, очевидно, отображаются как суммы экстенсивных характеристик всех составляющих их фаз.

В описаниях изменений термодинамических характеристик *закрытой системы* как целого, интегральных и дифференциальных термодинамических характеристик конкретных внутренних процессов при любых отклонениях системы от состояния внутреннего равновесия и вне зависимости от причин и механизмов этих отклонений весьма эффективными становятся представления о так называемых *внутренних координатах*. Однако сам выбор набора внутренних координат, необходимых и/или достаточных для описания таких отклонений, и совместного с ним уровня детализации, в принципе, может зависеть от причин и механизмов соответствующих процессов (и, как правило, неоднозначен). Пожалуй, отметим, что в рамках нашего подхода множеству состояний данной открытой системы, отличающихся составом в терминах молярных количеств исходных компонентов, можно ставить в соответствие множество *закрытых систем*. Хотя понятия о *внутренних координатах* возникли давно (Де Донде и др. [21, с. 25, 59]), все же их конструктивное преломление на представления о *полноте описания, уровнях детализации*,

установление их безусловной взаимосвязи с тем, что дает результат развития в том же направлении подхода Гиббса, потребовали от нас определенной проработки [2, с. 173; 8, с. 42—45, 55, 56; 9, с. 11, 25, 46—48; 13]. В качестве внутренних координат для конкретной фазы-раствора вполне естественно выбрать мольные количества небазисных детальных компонентов ($n_j = \xi_j$) в рамках полного списка для обоснованно принятого уровня детализации. В этих терминах, например, изменение энергии Гиббса раствора, эквивалентного по брутто-составу (n^*) какому-то раствору исходной системы, при изменении вектора ξ от ξ_1 до ξ_2 дается уравнением:

$$\Delta G(T, P, n^*, \xi_1, \xi_2) = \sum_{j=(k+1)}^l \int_{\xi_{j1}}^{\xi_{j2}} \Delta \bar{G}_j(T, P, n^*, \xi) d\xi_j, \quad (11)$$

если условиться при последовательных интегрированиях фиксировать остальные координаты ξ , но последовательно заменять в этом векторе величины ξ_{j1} на ξ_{j2} . Конечно, это же самое можно отобразить и в форме полного (под знаком интеграла сумма по всем координатам) криволинейного интеграла от точки ξ_1 до ξ_2 , который не зависит от пути, так как вектор ξ при фиксированных T, P, n^* оказывается полным пространством независимых переменных. Естественно, что вектор ξ_2 может отвечать и состоянию внутреннего равновесия, в котором этот раствор становится одним из растворов соответствующей исходной системы.

Совокупность уравнений (2)—(11) пригодна для полного описания любой гомогенной системы на любом уровне детализации и предопределяет взаимосвязи парциальных молярных характеристик детальных компонентов между собой [13] и с экстенсивными характеристиками фазы-раствора (2). На этой базе (2)—(11) нетрудно сформировать более общую систему уравнений для соответствующего химико-термодинамического "структурирования" произвольных гетерогенных систем.

С нашим подходом к химико-термодинамическому описанию любых открытых гомогенных и гетерогенных систем на произвольных уровнях их детализации естественным образом соотносятся и фундаментальное уравнение Гиббса (данное фактически в терминах массовых количеств исходных компонентов в качестве независимых переменных состояния [17, с. 68]), и две сопряженные с ним дополнительные формы (первая — в терминах полного списка мольных количеств детальных компонентов для произвольного уровня детализации произвольной исходной системы, взятых в качестве независимых переменных состояния, вторая — количеств базисных в качестве исходных и небазисных в качестве внутренних координат компонентов [13]). В терминах таких переменных нетрудно представить как первоначально рассмотренные Гиббсом наиболее общие формы критериев равновесия "любой изолированной системы" [17, с. 62], так и все остальные критерии *внутреннего равновесия* [9, с. 21, 46]. Отметим, что при последовательном развитии идеи Гиббса отчасти теряет смысл распространенное ныне соотнесение критериев равновесия с изоэнтальпийно-изохорными (изобарно-изотермическими и т.д.) процессами и/или системами. Наоборот, внимание акцентируется на многообразии критериев *внутреннего равновесия* [9, с. 21, 46] для одной и той же (произвольно взятой) системы и на канонических взаимосвязях таких критериев (причем с учетом *парного принципа локальности и частичности любых равновесий*). По-видимому, достаточно очевидно, что почти всегда оба последних пространства независимых переменных шире первого ($(l+2)$ почти всегда больше (k^*+2)). В любом из этих двух пространств возможен переход к подпространству размерности (k^*+2) , которое, в свою очередь, одно-однозначно соотносится с про-

странством исходной системы (T, P, n^*). Для такого перехода следует привлечь $(l-k)$ независимых взаимосвязей между переменными состава, отражающих факт равновесия относительно $(l-k)$ взаимопревращений (1) в исходной системе, и/или $(k-k^*)$ независимых взаимосвязей, отражающих лишь следствия принципа сохранения определенного числа (не менее k) формальных элементов [2, с. 7; 6; 8, с. 5; 10, 13] при формировании из вещества k^* исходных компонентов вещества l детальных.

Автор считает приятным долгом поблагодарить А.П. Рыжих за полезное обсуждение положений статьи и большую помощь в ее оформлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту № 97-05-64250.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белеванцев В.И., Федоров В.А. // Координац. химия. – 1977. – 3, № 5. – С. 638 – 642.
2. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. – Новосибирск: Наука, 1978. – 254 с.
3. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. // Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 5 – 14.
4. Белеванцев В.И. // Там же. – 1982. – С. 20 – 39.
5. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. // Там же. – С. 11 – 19.
6. Белеванцев В.И. Основные этапы в постановке и организации исследования сложного химического равновесия в растворе. – Новосибирск, 1983. – 19 с. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1229-83.
7. Белеванцев В.И. Понятие о химической форме и стандартизация при определении характеристик процессов в растворе. – Новосибирск, 1985. – 34 с. – Рукопись деп. в ВИНТИ, № 6718-B-85.
8. Белеванцев В.И. Постановка и описание исследований сложных равновесий в растворах: Учебн. пособие – Новосибирск: НГУ, 1987. – 80 с.
9. Белеванцев В.И. Система определений основных понятий термодинамики. – Новосибирск, 1988. – 59 с. – (Препр. / СО АН СССР ИНХ).
10. Белеванцев В.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1990. – № 5. – С. 18 – 26.
11. Белеванцев В.И. Неформальные математические модели в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 15 – 26.
12. Белеванцев В.И. // Сиб. хим. журн. – 1991. – № 2. – С. 113 – 117.
13. Белеванцев В.И. // Там же. – С. 118 – 129.
14. Белеванцев В.И. // Докл. АН СССР. – 1991. – 320, № 5. – С. 1147 – 1151.
15. Белеванцев В.И. // Сиб. хим. журн. – 1991. – № 4. – С. 5 – 16.
16. Белеванцев В.И. Автореф. дис. на соискание уч. степ. докт. хим. наук. – Новосибирск, 1992. – 55 с.
17. Гиббс Дж.В. Термодинамика и статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
18. Менделеев Д.И. Сочинения. – Л., 1937. – 4. – 561 с.
19. Аррениус С. Теории химии. – Спб., 1907. – 176 с.
20. Вант-Гофф Я.Г. Химическое равновесие. – М., 1902. – 114 с.
21. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.

Институт неорганической
химии СО РАН
Новосибирск
E-mail: l311@che.nsk.ru

Статья поступила
30 апреля 1997 г.