

УДК 541.51

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$  И  $NaPO_3$

Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н.

Сорокин И. Д., Алексанян А. С.

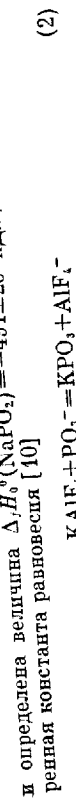
Выполнено масс-спектральное исследование лонного и молекулярного состава пара метафосфата натрия. Зарегистрированы молекулы и ионы  $NaPO_3$ ,  $NaPO_2$ ,  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $NaPO_3^-$ ,  $NaPO_2^-$ ,  $NaPO_3^+$ ,  $NaPO_2^+$ . Проведены измерения позволили найти следующие термодинамические величины:  $\Delta_i H_0^0(PO_2^-) = -645 \pm 18$ ,  $\Delta_i H_0^0(PO_3^-) = -367 \pm 21$ ,  $\Delta_i H_0^0(PO_3) = -943 \pm 16$ ,  $\Delta_i H_0^0(NaPO_3) = -577 \pm 24$  кДж/моль. Выполнен анализ литературных данных и выбраны рекомендуемые величины  $\Delta_i H_0^0(NaPO_3, г) = -860 \pm 13$ ,  $\Delta_i H_0^0(KPO_3, г) = -900 \pm 13$  кДж/моль. На основе анализа энергий гетеролитической диссоциации сделана оценка  $\Delta_i H_0^0(KPO_3) = -607 \pm 35$  кДж/моль.

Образование ионов  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$  в пламенных устройствах ведет к понижению электропроводности плазмы [1]. Поэтому для инженерных расчетов необходимы точные данные об энтальпиях образования этих ионов. В [2] при изучении ионно-молекулярных равновесий в пламенах получены значения  $\Delta_i H_0^0(PO_2^-) = -601 \pm 25$  кДж/моль. В справочнике [3] на основе анализа энергий разрыва связей предсказывалась величина  $\Delta_i H_0^0(PO_2^-) = -588 \pm 30$  кДж/моль. В [4] при изучении влияния добавки соединений фосфора на концентрацию электронов показано, что волевые ионы оксидов фосфора значительно меньше, чем ожидалось согласно [2]. Однако в [5, 6] установлено, что меньшее влияние соединений фосфора можно объяснить образованием в газовой фазе молекул  $KPO_2$  и  $KPO_3$ .

О термодинамических показателях появления их в газовой фазе, хотя есть очевидные доказательства появления их в газовой фазе, в [7, 8] методом ИК-спектроскопии с матричной изоляцией показано, что при испарении фосфатов щелочных металлов из платиновых тиглей газовая фаза состоит из  $MPO_3$ , а при испарении из молибденовых — из  $MPO_2$ . В [9] масс-спектрометрическим способом измерена константа равновесия реакции



и определена величина  $\Delta_i H_0^0(NaPO_3) = -491 \pm 20$  кДж/моль. Ранее измеренная константа равновесия [10]



позволила определить  $\Delta_i H_0^0(PO_3^-) = -980 \pm 23$  кДж/моль. Однако, как показал анализ литературы (см. Приложение), использованная величина  $\Delta_i H_0^0(KPO_3, г) = -936 \pm 17$  кДж/моль не согласована с давлением насыщенного пара. Это привело к изменению энтальпии образования  $PO_3^-$ .

В данной работе выполнено исследование молекулярного и ионного состава пара метафосфата натрия с целью уточнения значительной энтальпии образования  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$  и  $NaPO_3$ .

Эксперимент. 1. Давления фосфита и метафосфата натрия. Работа проводилась на масс-спектрометре МС-1301 методом высокотемпературной волюты с ионизацией электронным ударом. Метафосфат натриевого пара. Это привело к изменению энтальпии образования  $PO_3^-$ .

Зарегистрированы ионы  $Na^+$  (300),  $PO_2^+$  (27),  $PO_3^+$  (3,7),  $NaPO_3^+$  (3,3),  $NaPO_2^+$  (10),  $NaPO_3$ , (1) при  $T = 1215$  К,  $U_{\text{ион}} = 70$  В (в скобках указана

относительная интенсивность). Данный масс-спектр существенно отличается от масс-спектра метафосфата натрия, полученного при испарении из платинового тигля (в паре только  $NaPO_3$ , [11];  $Na^+$  (143),  $PO_2^+$  (6,4),  $NaPO_3^+$  (0,9),  $NaPO_2^+$  (0,7),  $NaPO_3$  (4). Это свидетельствует о появлении в молибденовом тигле молекулы  $NaPO_3$ . Константа чувствительности определена по ионному току  $Ag^+$  (давление серебра взято из [12], атомные сечения ионизации — из [13], молекулярные сечения ионизации рассчитаны по аддитивной схеме).

Определены давления  $NaPO_3$  и  $NaPO_2$  над жидким метафосфатом натрия при испарении из молибденового тигля с добавкой серебра в интервале температур 1140–1300 К (в Па):  $\ln p(NaPO_3) = -23800/T + 19,7$ ;  $\ln p(NaPO_2) = -41300/T + 33,8$ .

Стандартные отклонения приведенных уравнений в зависимости от температуры можно рассчитать по следующей формуле:

$$s(\ln p) = \sigma, \left\{ \frac{1}{47} + \left( \frac{T^{-1} - 1215^{-1}}{0,171 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

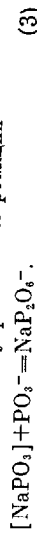
где  $\sigma = 0,41$  для  $NaPO_3$  и  $\delta = 0,55$  для  $NaPO_2$ .

2. Ионно-молекулярные равновесия. Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [14]. Использовались платиновый, никелевый и молибденовый тигли. Ионные токи измерялись электронным умножителем ВЭУ-6. Коэффициент умножения для иона  $PO_3^-$   $\gamma = I_m/I_0 \approx 10^6$ , где  $I_m$  — ток, измеренный умножителем,  $I_0$  — электроток. Для перехода к отношению давлений ионов использовалась формула [14]

$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I_m(A^-) \gamma(B^-)}{I_m(B^-) \gamma(A^-)} \left( \frac{M(A)}{M(B)} \right)^{1/2} = \frac{I_m(A^-) M(A)}{I_m(B^-) M(B)}$$

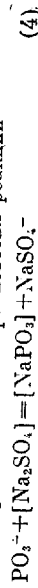
Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 1.

При испарении метафосфата натрия из платинового тигля зарегистрированы ионы  $PO_2^-$  (0,70),  $PO_3^-$  (6400),  $NaPO_3^-$  (12). При испарении из молибденового тигля с добавкой серебра масс-спектр отрицательных ионов существенно изменился:  $PO_2^-$  (63),  $PO_3^-$  (400),  $NaPO_3^-$  (0,036),  $NaPO_2^-$  (0,099),  $NaPO_3$  (0,100). В скобках указан ионный ток, измеренный умножителем ( $\times 10^4$  А), при 1164 К. При испарении из платинового тигля  $NaPO_3$  испаряется конгруэнтно и без разложения [11] ( $a(NaPO_3) = 1$ ). Это позволило рассчитать константу равновесия реакции

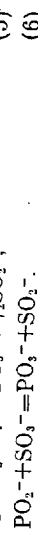
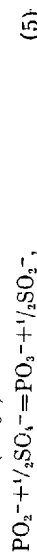


Квадратные скобки означают, что вещество находится в конденсированном состоянии.

Для определения энтальпии образования ионов  $PO_2^-$  и  $PO_3^-$  изучались ионно-молекулярные равновесия в системе  $Na_2SO_4 - NaPO_3$  в платиновом и никелевом тиглях. Измерены константы равновесия реакций

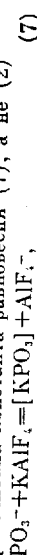


$$\left( \ln K_p(4) = \ln \frac{I(NaSO_4^-) I(NaPO_3)}{I^2(PO_3^-)} - \ln K_p(3) + \ln 3,63 \right),$$



Активность сульфата натрия в равновесии (4) принималась равной единице, так как он является основным компонентом системы (>97 моль.%).

В табл. 1 приведены также данные, полученные при изучении ионно-молекулярного равновесия в системе  $KPO_3 - KAlF_6$ , [10]. Однако в отличие от [10] в табл. 1 рассчитана константа равновесия (7), а не (2)



$$\ln K_p(7) = \ln \frac{I^2(AlF_6^-)}{I(PO_3^-) I(KAlF_6)} - \ln K_p(8) + \ln 0,548,$$

Таблица 1

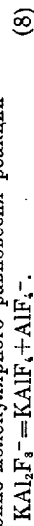
Константы равновесия реакции

Условия эксперимента <sup>2</sup>	Реакция	T, K	ln K <sub>p</sub>	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	ΔH <sub>0</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль
NaPO <sub>3</sub> тигель Pt R=0,3 мм E <sub>1</sub> =160 В/мм E <sub>2</sub> =0 В/мм	(3) <sup>1</sup>	1070	-6,70	0,12	3	-
		1118	-6,10	0,12	4	-
		1164	-5,45	0,15	4	-
NaPO <sub>3</sub> < 5 моль. % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> > 95 моль. % тигель Pt R=0,3 мм E <sub>1</sub> =90 В/мм E <sub>2</sub> =20 В/мм	(4)	1210	-14,99	0,68	3	142,1
		1255	-14,62	-	1	142,8
		1317	11,06	0,01	2	-128,3
NaPO <sub>3</sub> < 1 моль. % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> > 99 моль. % тигель Ni R=0,35 мм E <sub>1</sub> =80 В/мм E <sub>2</sub> =40 В/мм	(5)	1344	10,93	0,42	5	-129,5
		1370	11,66	-	1	-140,3
		1210	7,75	-	1	-81,5
KPO <sub>3</sub> > 97 моль. % KAlF <sub>6</sub> < 3 моль. % тигель Pt	(7)	987	19,12	0,15	4	-349,3
		1023	17,87	0,32	3	-350,6
		1300	8,92	0,06	2	-208,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> тигель Pt R=0,3 мм E <sub>1</sub> =12 В/мм E <sub>2</sub> =25 В/мм	(9)	1344	7,90	0,08	2	-205,9
		1370	7,43	0,01	2	-204,6
		1300	12,12	0,00	2	-351,8
KPO <sub>3</sub> > 97 моль. % KAlF <sub>6</sub> < 3 моль. % тигель Pt	(10)	1344	10,78	0,24	2	-348,8
		1370	9,96	0,12	2	-346,2
		1300	28,12	0,05	2	-680,6
KPO <sub>3</sub> > 97 моль. % KAlF <sub>6</sub> < 3 моль. % тигель Pt	(11)	1344	26,02	0,11	2	-680,2
		1370	24,76	0,06	2	-678,9
		1300	28,12	0,05	2	-680,6

$$s_i \ln K_p (3) = -16700/T + 8,90; s (\ln K) = 0,12 \left[ \frac{1}{T} + \left( \frac{T-1-1120}{0,9 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/2} \right]$$

<sup>1</sup> R — радиус эффективного отверстия, E<sub>1</sub> — напряженность поля между тиглем и вытравливающим электродом, E<sub>2</sub> — напряженность поля после вытравливающего электрода, s<sub>i</sub> — стандартное отклонение отдельного измерения, n<sub>i</sub> — число точек.

где K<sub>p</sub> (8) — константа ионно-молекулярного равновесия реакции



Численные значения K<sub>p</sub> (8) взяты из [14].

Для определения энтальпии образования NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, принимаем участие в равновесии (4), изучены ионно-молекулярные равновесия над чистым сульфатом натрия. Зарегистрированы ионы <sup>32</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (415), <sup>32</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (438), <sup>32</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (11,6), Na<sup>32</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (208), Na<sup>32</sup>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> (3,0). В скобках указаны ионные токи, измеренные умножителем (×10<sup>10</sup> А), при 1344 К. Определены константы равновесия реакции



Давления кислорода и натрия рассчитывались из условия конгруэнтности испарения Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [3] (более подробно см. [15]). Для примера приведем давления продуктов диссоциации над сульфатом натрия при 1300 К (в Па): p(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,15; p(Na) = 0,22; p(O<sub>2</sub>) = 0,13; p(SO<sub>2</sub>) = 0,18.

Измеренные выше константы равновесия позволяют рассчитать K<sub>p</sub> реакции



Таблица 2

Определение давления кислорода

T, K	Тигель Pt			Тигель Mo+Ag			n <sub>i</sub>	s <sub>i</sub>	p(O <sub>2</sub> ), Па	ΔH <sub>0</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	n <sub>i</sub>
	$\frac{I(\text{O}_2)}{I(\text{O}_2)}$	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>	$\frac{I(\text{O}_2)}{I(\text{O}_2)}$	s <sub>i</sub>	n <sub>i</sub>					
1070	9,88	-	1	1,1·10 <sup>-6</sup>	-	1	3,3·10 <sup>-13</sup>	-	-0,45	-	1
1118	9,78	0,28	4	1,6·10 <sup>-5</sup>	2,06	2	3,1·10 <sup>-12</sup>	0,23	-	0,54	5
1164	9,18	0,13	3	6,1·10 <sup>-5</sup>	1,84	5	2,6·10 <sup>-11</sup>	0,27	-2,01	0,61	5
1210	9,18	-	-	-	4,56	5	1,5·10 <sup>-10</sup>	0,20	-1,92	0,56	3
1255	9,18	-	-	-	4,30	5	7,7·10 <sup>-9</sup>	0,08	-2,52	0,35	3
1300	9,18	-	-	-	4,42	2	7,1·10 <sup>-9</sup>	0,18	-2,78	0,19	2

<sup>1</sup> n<sub>i</sub> — число точек.

<sup>2</sup> s<sub>i</sub> — стандартное отклонение отдельного измерения.

<sup>3</sup> Определено из отношения ионных токов NaPO<sub>3</sub><sup>-</sup> к PO<sub>3</sub><sup>-</sup> в K<sub>p</sub> (3).

В сочетании с измеренными отношениями ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup> это дает возможность определить парциальное давление кислорода, устанавливающегося при испарении метафосфата натрия из платинового и молибденового тиглей (табл. 2).

**Осушение результатов. 1. Энтальпии образования NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup>.** Расчет энтальпий реакций проведен по III закону термодинамики. Для SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Na, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(к), KAlF<sub>6</sub>, AlF<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup> термодинамические функции взяты из [3], для SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> — из [15], для остальных соединений рассчитаны в данной работе (см. Приложение). Погрешность определения энтальпий реакций рассчитывалась, как в [15]; учитывались случайная погрешность, возможная систематическая погрешность измерения ионных токов (коэффициент 1,4), погрешность расчета термодинамических функций.

Энтальпии реакций ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (9) = -206,3 ± 7,2 и ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (10) = -349,0 ± 9,9 кДж/моль хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными в [15] при изучении ионно-молекулярных равновесий над K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (9) = -201,0 ± 6,5; ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (10) = -344,0 ± 9,5 кДж/моль. В качестве рекомендаций взяты средние значения ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (9) = -203,7 ± 6,0; ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (10) = -346,5 ± 9,0 кДж/моль, что дало энтальпии образования ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -603,8 ± 7,0 и ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -746,6 ± 9,7 кДж/моль (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -400,1 ± 3,5 кДж/моль [3]). При использовании ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (11) = -680 ± 12 кДж/моль получена энтальпия образования ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -972 ± 12 кДж/моль (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (Na) = 107,8 ± 0,7 кДж/моль [3]). Для реакции (4) ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (4) = 142 ± 14 кДж/моль и, следовательно, ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -948 ± 18 кДж/моль, (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, к) = -1376,4 ± 0,4 кДж/моль [3]). Для реакции (7) ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (7) = -350 ± 14 и ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -938 ± 21 кДж/моль (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (AlF<sub>3</sub>) = -1945 ± 10 [16]), ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (KAlF<sub>6</sub>, г) = -1894 ± 11 кДж/моль [17]). Согласно полученным величинам вполне удовлетворительное, в качестве рекомендованного значения выбрано среднее ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -943 ± 16 кДж/моль. Это дает средство к электрону для радикала PO<sub>3</sub><sup>-</sup> EA = 433 ± 51 кДж/моль (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = -510 ± 50 кДж/моль [18]).

Энтальпия образования PO<sub>2</sub><sup>-</sup> также получена из двух равновесий (5) и (6): ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (5) = -130,5 ± 8,3 и ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = -639 ± 20 кДж/моль, ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (6) = -88,1 ± 9,4 и ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = -651 ± 22 кДж/моль. В качестве рекомендованного выбрано среднее значение ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = -645 ± 18 кДж/моль. Средство к электрону PO<sub>2</sub><sup>-</sup> составило 367 ± 21 кДж/моль (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = -278 ± 10 кДж/моль [3]). Причину расхождения с результатами [2] (ΔH<sub>0</sub><sup>0</sup> (PO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = -601 ± 25 кДж/моль) выявить трудно, так как методики измерения констант равновесия в данной работе и в [2] существенно отличаются.

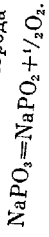
Таблица 3

Энергия гетеролитической диссоциации (в кДж/моль)

Величина	$D(A^+ - B^-)$ (электрон-ионный мент)	$E_r$ (0) = 0	$E_r$ (0) = 0	Величина	$D(A^+ - B^-)$ (электрон-ионный мент)	$E_r$ (0) = 0	$E_r$ (0) = 0
$D(Na^+ - NaSO_4^-)$	660	773	715	$D(K^+ - PO_4^-)$	467	490	474
$D(K^+ - KSO_4^-)$	589	696	662	$D(Na^+ - PO_4^-)$	536	533	727
$D(Na^+ - PO_4^-)$	522	548	511	$D(K^+ - PO_4^-)$	471	476	655

<sup>1</sup> Оцененная величина.

**2. Энтальпия образования NaPO<sub>3</sub>.** Результаты экспериментов данной работы по изучению испарения NaPO<sub>3</sub>, полученные по методу высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом и находящиеся в полном согласии с данными ИК-спектроскопии [7, 8], свидетельствуют, что при испарении NaPO<sub>3</sub> из разных тиглей состав пара меняется NaPO<sub>3</sub>.  
Соотношение фосфита и метафосфата натрия в паре появляется только в случае изменения давления кислорода



Данные, полученные методом ионно-молекулярных равновесий, подтверждают этот факт (см. масс-спектр и табл. 2). Давление кислорода, определенное по равновесию (12) через отношение ионных токов PO<sub>3</sub><sup>-</sup> и PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, при переходе от платинового к молибденовому тиглю уменьшилось в 10<sup>3</sup> раз, что соответствует увеличению отношения  $P(NaPO_3)/P(NaPO_3)$  в ~10<sup>3</sup> раз.  
Величина  $K_p$  (13) рассчитана при объединении отношения давления кислорода и NaPO<sub>3</sub> (масс-спектрометрия с электронным ударом) и давления деновом тигле с ионно-молекулярных равновесий, измеренных в молибденовом тигле с платиновой серебра. Погрешность  $K_p$  (13) оценена в коэффициентом 10. Отсюда по III закону  $\Delta H_f^\circ(13) = 283 \pm 20$  кДж/моль и  $\Delta H_f^\circ(NaPO_3, r) = -577 \pm 24$  кДж/моль. Согласно [9] по равновесию (4)  $K_p, 1200$  (4) = 3,2 · 10<sup>-4</sup> и  $K_p, 1200$  (4) = 1,3 · 10<sup>-13</sup> по нашим данным. Отличье составляет четыре порядка. Можно согласовать данные, если предположить, что ион Na<sup>+</sup> в [9] не молекулярный, а получался в результате диссоциативной ионизации NaPO<sub>3</sub> и NaPO<sub>3</sub>.

**3. Энергия гетеролитической диссоциации.** Для солей щелочных металлов большее значение имеет энергия гетеролитической диссоциации. В табл. 3 приведены ее значения, рассчитанные на основе полученных данных для сульфатов, метафосфатов и фосфитов натрия и калия. Для теоретической интерпретации рассчитана энергия кулоновского взаимодействия, поскольку именно она внесет наибольший вклад в энергию гетеролитической диссоциации (80-95%)

$$E_s = 1391 \sum_{i>j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \text{ кДж/моль}$$

где  $z_i$  — заряд атома в единицах электронного заряда. При расчете применялись следующие допущения: для молекул Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приняты геометрии из [3] для молекул NaPO<sub>3</sub>, KPO<sub>3</sub>, NaPO<sub>3</sub>, KPO<sub>3</sub>, она выбиралась автором (см. Приложение); при удалении целочного металла анион не претерпевает искажений; целочный металл имеет заряд +1; выбранный для расчета распределения заряда в анионе — заряд атома кислорода  $q(O) = 0$  (точечный анион) и  $q(O) = -1$ . Полученные результаты представлены в табл. 3. Экспериментальные и теоретические значения хорошо коррелируют между собой. Особенно хорошо коррелирует разность энергий гетеролитической диссоциации и энергии кулоновского взаимодействия.

Таблица 4

Энтальпия сублимации NaPO<sub>3</sub> и KPO<sub>3</sub>

Метод, литература	$\Delta_s H_0^\circ (NaPO_3)$ , кДж/моль			$\Delta_s H_0^\circ (KPO_3)$ , кДж/моль		
	II закон	III закон	III закон	II закон	III закон	III закон
Масс-спектральный [11, 24]	1140-1345 K	347,5	322,5	1050-1200 K		
Масс-спектральный [25]	1116-1316 K	336,3	350,4	314,8	335,4	335,4
Метод «погожа» [26]	1250-1350 K	340,6	357,0	326,9	332,2	332,2
Метод «точек кипения» [26]				303,5	340,1	340,1
				1377-1474 K	343,2	341,0

Термодинамические функции

T, K	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		NaPO <sub>3</sub>		KPO <sub>3</sub>		NaPO <sub>3</sub>		KPO <sub>3</sub>	
	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ - S_0^\circ$ , Дж/моль·К	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ - S_0^\circ$ , Дж/моль·К	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ - S_0^\circ$ , Дж/моль·К	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ - S_0^\circ$ , Дж/моль·К	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ - S_0^\circ$ , Дж/моль·К
11,8	16,7	15,2	16,5	17,0	14,9	14,9	16,3			
298	218,3	258,9	246,7	254,7	263,6	254,7	263,6	45,3	58,5	58,5
400	230,6	276,7	262,2	271,8	281,2	281,2	281,2	61,7	74,2	74,2
600	249,7	305,7	285,6	298,4	308,4	308,4	308,4	90,0	104,3	104,3
800	265,0	329,6	303,6	319,6	329,8	329,8	329,8	114,3	126,7	126,7
1000	277,9	350,0	318,3	337,2	347,6	347,6	347,6	137,8	149,2	149,2
1200	289,9	367,8	329,7	352,4	362,9	362,9	362,9	161,0	171,4	171,4
1400	298,9	383,6	344,5	365,7	376,3	376,3	376,3	181,7	192,1	192,1
1600	307,7	397,7	351,1	377,5	388,2	388,2	388,2	200,6	211,2	211,2
1800	315,7	410,4	359,7	388,2	398,9	398,9	398,9	217,7	228,7	228,7

<sup>1</sup> T пл. = 901 K,  $\Phi_{901}^\circ = 25,4$  Дж/моль·К.  
<sup>2</sup> T ф.п. = 733 K,  $\Phi_{733}^\circ = 118,4$  Дж/моль·К; T пл. = 1086 K,  $\Phi_{1086}^\circ = 138,1$  Дж/моль·К.

Роль гетеролитической диссоциации для солей натрия и калия. На этом основании оценена величина  $D(K^+ - PO_4^-) = 471$  кДж/моль и получено  $\Delta_s H_0^\circ (KPO_3) = -607 \pm 35$  кДж/моль.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**PO<sub>3</sub>** — структура D<sub>3h</sub>, R(P-O) = 0,148 нм (как в NaPO<sub>3</sub> [19]),  $I_{A_{1g}}/I_{E_g} = 1330$  · 10<sup>-11</sup> г·см<sup>6</sup>. Частоты нормальных колебаний 1008, 478, 1278(2), 512(2) см<sup>-1</sup> при вращении вокруг оси симметрии PO<sub>3</sub> в молекулах метафосфатов щелочных металлов NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>.  
**NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>** — структура C<sub>2v</sub>, R(Na-O) = 0,22 нм, R(S-O) = 0,147 нм,  $I_{A_{1g}}/I_{E_g} = 21700$  · 10<sup>-11</sup> г·см<sup>6</sup>. Частоты — 1100, 961, 610, 550, 295, 470, 1100, 610, 75, 1157, 650, 320 см<sup>-1</sup>. Молекулярные постоянные оценены на основе соответствующих величин для NaPO<sub>3</sub>.  
**NaPO<sub>3</sub>** — структура C<sub>2v</sub>, R(Na-O) = 0,22 нм, R(P-O) = 0,15 нм,  $\angle OPO = 115^\circ$ . Частоты, связанные с колебаниями Na<sup>+</sup>, приняты равными аналогичным частотам в NaNO<sub>3</sub> [3].  
**NaNO<sub>3</sub>** — структура C<sub>2v</sub>, R(Na-O) = 0,22 нм, R(K-O) = 0,245 нм, R(P-O) = 0,148 нм,  $\angle OPO = 120^\circ$ ,  $I_{A_{1g}}/I_{E_g} = 8770$  · 10<sup>-11</sup> г·см<sup>6</sup>. Частоты — 1330, 1008, 515, 230, 1223, 515, 160, 480, 60 см<sup>-1</sup>. Молекулярные постоянные выбраны на основе [8, 19, 20]; значения частоты для NaNO<sub>3</sub> и KNO<sub>3</sub> [3].  
Погрешность рассчитанных термодинамических функций равными частотам в [3]. Погрешность определения  $I_{A_{1g}}/I_{E_g}$  принималась равной 15% для PO<sub>3</sub>, 30% для остальных случаев. Погрешности оцененных частот  $\Delta_s H_0^\circ = 100$  см<sup>-1</sup> ( $v < 250$  см<sup>-1</sup>),  $\Delta_s H_0^\circ = 250$  см<sup>-1</sup> ( $100 < v < 250$ ),  $\Delta_s H_0^\circ = 20$  см<sup>-1</sup> ( $v < 100$ ), погрешность экспериментальных частот  $\Delta_s H_0^\circ = 15$  см<sup>-1</sup>. В результате погрешность в  $\Phi_{901}^\circ$  при 1200 K составляет

вида 2,8; 7,3; 6,0; 6,3; 6,5 Дж/моль-К для  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{NaPO}_2$  и  $\text{KPO}_3$  соответственно.

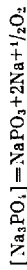
$\text{KPO}_3$  (к. ж.). Величины  $S_{298}^0$ ,  $H_{298}^0 - H_0^0$  и данные о фазовых переходах взяты из [21], данные о теплоемкости в интервале 300–1200 К — из [22].

$\text{NaPO}_3$  (к. ж.). Величины  $S_{298}^0$  и  $H_{298}^0 - H_0^0$  и данные о фазовых переходах взяты из [21];  $c_{p,300}^0 = 142$ ,  $c_{p,900}^0 = 143$ ,  $c_{p,ж}^0 = 180$  Дж/моль-К — теплоемкости оценены на основе сравнения значений теплоемкостей между солями натрия и калия галогенидов и нитратов. Для расчета термодинамических функций через полученные значения и  $c_{p,298}^0 = 86,6$  Дж/моль-К [21] проведена параболка  $c_p^0 = 85,7 + 0,0660 T - 1,67 \cdot 10^{-5} T^2$  ( $300 < T < 900,75$  К).

В качестве проверки расчет высокотемпературных теплоемкостей проводился также по эмпирическому уравнению с двумя параметрами —  $c_{p,298}^0$  и температурной плавления [23]. Это привело к значениям  $\Phi_{301}^0 = 126,0$  и  $\Phi_{1066}^0 = 157,9$  Дж/моль-К для  $\text{NaPO}_3$  и  $\text{KPO}_3$  соответственно, хорошо согласующимся с рассчитанными выше  $\Phi_{301}^0 = 125,4$  и  $\Phi_{1066}^0 = 158,1$  Дж/моль-К. Погрешность расчета  $\Phi_p^0$  при 1200 К оценивается в 4 и 6 Дж/моль-К для  $\text{KPO}_3$  (к) и  $\text{NaPO}_3$  (к) соответственно.

В табл. 4 помещены энтропии сублимации метасфатов натрия и калия, полученные из экспериментальных данных о давлении насыщенного пара при различных значениях термодинамических функций (табл. 5). В качестве рекомендаций вых значений выбраны средние из величин, полученных по III закону,  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3) = 330 \pm 13$ ,  $\Delta H_0^0(\text{KPO}_3) = 337 \pm 12$  кДж/моль. Используя  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3, \text{к}) = -1210,2 \pm 1,7$  и  $\Delta H_0^0(\text{KPO}_3, \text{к}) = -1236,8 \pm 4,2$  кДж/моль [21], получены энтропии образования газобразных молекул  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3) = -860 \pm 13$ ,  $\Delta H_0^0(\text{KPO}_3) = -900 \pm 13$  кДж/моль.

Существует еще одна возможность расчета  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3, \text{г})$ . В [27] измерены давления продуктов диссоциации над ортофосфатом натрия при 4478 К. На основе этого авторами рассчитана энтропия реакции



по III закону  $\Delta H_0^0 = 1242 \pm 25$  кДж/моль. Для твердого  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  значения  $S_{298}^0$  и  $H_{298}^0 - H_0^0$  взяты из [21]. Высокотемпературная теплоемкость оценена по эмпирическому уравнению [23]. Отсюда  $\Phi_{4478}^0(\text{Na}_2\text{PO}_4, \text{к}) = 326,2$  Дж/моль-К. Используя  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3, \text{к}) = -1902,3 \pm 1,3$  [21] и  $\Delta H_0^0(\text{Na})$  [3], получено значение  $\Delta H_0^0(\text{NaPO}_3, \text{г}) = -876 \pm 25$  кДж/моль, хорошо согласующееся с энтропией образования, рассчитанной выше.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30.X.1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Wormhoudt J. C., Kolb C. E.* Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1979, N 561, v. 1, p. 457.
2. *Miller W. J. J.* Chem. Phys., 1978, v. 69, N 8, p. 3709.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 3-е изд., перераб. и распр./Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1979—1983.
4. *Annen K. D., Kuzmenko P. J., Keating R., Self S. A. J.* Energy, 1981, v. 5, N 1, p. 31.
5. *Freedman A., Wormhoudt J. C., Kolb C. E.* ACS Symp. Ser. N 179, 1982, p. 601.
6. *Unkel W., Freedman A.* AIChE J., 1983, v. 21, N 12, p. 1648.
7. *Ogden J. S., Williams S. J. J.* Chem. Phys., 1980, v. 73, N 4, p. 2007.
8. *Venticenni L., Gingesich K. A. J.* Mol. Struct., 1983, v. 98, N 3/4, p. 195.
9. *Gingesich K. A., Miller F. J.* Chem. Phys., 1975, v. 63, N 3, p. 1211.
10. *Сидоров Л. Н., Рудный Е. Б., Никитин М. И., Сорокин И. Д.* ДАН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1172.
11. *Стеблевский А. В., Алижанян А. С., Соколова И. Д., Горгоракки В. И.* ЖНХ, 1974, т. 19, № 6, с. 1450.
12. *Paule R. C., Mandel J.* Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, N 3, p. 397.
13. *Mann J. B.* Recent Development in Mass Spectrometry/Ed. Ogata K., Hayakawa T. Univ. Tokyo Press, Baltimore, 1970, p. 814.
14. *Sidorov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. V., Sorokin I. D.* Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1980, v. 35, N 3/4, p. 203.
15. *Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Воек О. М.* ТВТ, 1985, т. 23, № 2, с. 291.
16. *Изолюка Н. А.* Дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
17. *Skokan E. V., Sorokin I. D., Sidorov L. N., Nikitin M. I.* Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1982, v. 43, N 2, p. 309.
18. *Стеблевский А. В., Алижанян А. С., Соколова И. Д., Горгоракки В. И.* ЖНХ, 1977, т. 22, № 1, с. 23.

19. *Петров К. П., Угаров В. В., Рембади И. Г.* ЖСХ, 1981, т. 22, № 4, с. 158.
20. *Jerry S. N., Ogden J. S. J.* Chem. Soc. Data. Trans., 1979, N 10, p. 1465.
21. Термические константы веществ. Спр./Под ред. Глушко В. П. М.: ВНИИТИ, 1965—1982.
22. *Смирнова Е. П., Рыбина С. Г., Черепанова А. С., Илларионов В. В.* Тр. Научн. ин-та по уборк. и инсект. вл. Я. В. Самойлова, М., 1973, вып. 221, с. 87.
23. *Окладов Н. С., Идарибаев А. А., Цезарейшвили Д. Ш.* Изв. АН ГрузССР. Сер. хим., 1979, т. 5, № 3, с. 254.
24. *Алижанян А. С., Стеблевский А. В., Горгоракки В. И., Соколова И. Д.* ДАН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 629.
25. *Ратковский И. А., Ашуйко В. А., Уриц В. А., Фриско Л. Я.* Изв. вузов. Хим. и хим. техн., 1976, т. 19, № 5, с. 675.
26. *Силкаев В. А.* Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Алма-Ата, Казахский ГУ, 1981.
27. *Стеблевский А. В., Алижанян А. С., Соколова И. Д., Горгоракки В. И.* ЖНХ, 1978, т. 23, № 2, с. 309.