

[82] Котванова М. К., Евсеев А. М., Борисова А. П., Торченкова Е. А., Захаров С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия, 1984. 25. С. 551. [83] Татьяна И. В., Борисова А. П., Торченкова Е. А., Спицын В. И. // ДАН СССР. 1981. 256. С. 618. [84] Татьяна И. В., Борисова А. П., Торченкова Е. А., Евсеев А. М. // ЖНХ. 1982. 27. С. 118. [85] Борисова А. П., Котванова М. К., Торченкова Е. А., Спицын В. И. // ДАН СССР. 1984. 275. С. 1091. [86] Борисова А. П., Котванова М. К., Торченкова Е. А., Спицын В. И. // ДАН СССР. 1986. 288. С. 1361. [87] Борисова А. П., Моросанова С. А., Колли Н. Я. // I Всесоюз. конф. «Математические методы и ЭВМ в аналитической химии». Тез. докл. М., 1986. С. 45.

Поступила в редакцию  
24.09.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1987. Т. 28, № 3

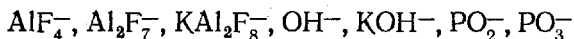
УДК 541.118

### ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ХРОМАТА НАТРИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{NaCrO}_4^-$

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

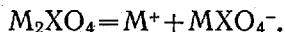
(кафедра физической химии)

С 1978 года проводятся исследования отрицательных ионов в парах солей неорганических соединений при высокой температуре. Зарегистрированы разнообразные отрицательные ионы (например,



и другие), определены их энтальпии образования и рассчитано сродство к электрону [1—4].

Особый интерес вызывают отрицательные ионы типа  $\text{KSO}_4^-$  [5],  $\text{KCrO}_4^-$  [6],  $\text{NaSO}_4^-$  [7]. Определение их энтальпий образования позволяет рассчитать энергии гетеролитической диссоциации ( $U_{\text{гд}}$ ) для соответствующих солей двухосновных кислот до первой ступени



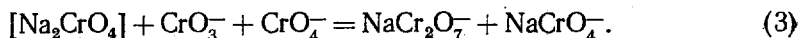
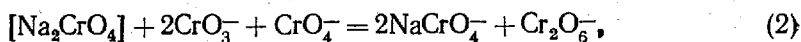
Полученную  $U_{\text{гд}}$  можно назвать экспериментальной, поскольку ее однозначно определяют по результатам исследований. В то же время для описания газофазных молекул типа  $\text{M}_2\text{XO}_4$  к настоящему времени предложены разные ионные потенциальные функции [8, 9], на основе которых можно произвести теоретический расчет энергии гетеролитической диссоциации. Сравнение теоретических и экспериментальных значений  $U_{\text{гд}}$  поможет установить правомерность использования этих ионных потенциальных функций [10].

Цель настоящей работы — исследование отрицательных ионов в насыщенном паре хромата натрия, определение энтальпии образования иона  $\text{NaCrO}_4^-$  и расчет энергии гетеролитической диссоциации хромата натрия по первой ступени.

Хромат натрия синтезирован из бихромата натрия. Качество полученного препарата контролировали рентгенофазовым анализом. Работу проводили на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий (сочетаний эффузионной камеры Кнудсена с масс-спектральной регистрацией заряженных компонентов пара) [1, 5]. Использовали платиновый тигель с отношением площади испарения к площади эффузии  $\approx 150$ . В ходе эксперимента измеряли

только отрицательные ионы, нейтральные компоненты пара не регистрировали.

Испарение чистого хромата натрия проводили в интервале температур 1170—1280 К. Зарегистрирован масс-спектр отрицательных ионов  $\text{CrO}_3^-$  (1000),  $\text{CrO}_4^-$  (1,9),  $\text{NaCrO}_4^-$  (6,5),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  (1,6),  $\text{NaCr}_2\text{O}_7^-$  (1,9),  $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-$  (2,0); в скобках приведены ионные токи в относительных единицах при 1255 К. По измеренным ионным токам рассчитаны константы равновесия реакций



Квадратные скобки означают, что вещество находится в конденсированном состоянии. Для чистого хромата активность считали равной единице. Отношение парциальных давлений ионов рассчитывали по измеренным ионным токам [1]:

$$\frac{P(A^+)}{P(B^-)} = \frac{I(A^-)M(A^-)i(B^-)}{I(B^-)M(B^-)i(A^+)}$$

где  $I$  — измеряемый ионный ток на электронном умножителе,  $M$  — молекулярный вес,  $i$  — содержание измеряемого изотопа.

Температурная зависимость констант равновесия (1)—(3) аппроксимирована прямой линией в координатах  $\ln K$ — $1/T$ :

$$\ln K(1) = -443/T - 0,072,$$

$$\ln K(2) = 7260/T - 14,3,$$

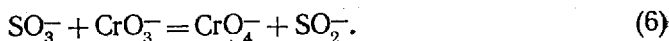
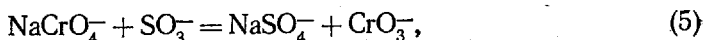
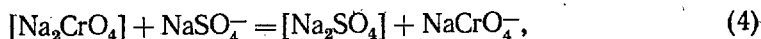
$$\ln K(3) = 3420/T - 6,41.$$

Погрешность полученных аппроксимирующих уравнений в зависимости от температуры можно оценить по формуле

$$s(\ln K) = 0,31 \left[ \frac{1}{30} + 6,5 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{1237} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Для определения энтальпии образования иона  $\text{NaCrO}_4^-$  исследована система  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (два состава: 50 и 80 мол. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Зарегистрированы отрицательные ионы:  $\text{SO}_2^-$  (0,04),  $\text{SO}_3^-$  (0,19),  $\text{NaSO}_4^-$  (0,25),  $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  (0,012),  $\text{CrO}_3^-$  (1000),  $\text{CrO}_4^-$  (1,6),  $\text{NaCrO}_4^-$  (4,53),  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$  (1,08),  $\text{NaCr}_2\text{O}_7^-$  (1,1),  $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-$  (0,79),  $\text{Na}_3\text{CrSO}_8^-$  (0,17). В скобках приведены ионные токи в относительных единицах, зарегистрированные при составе 50 мол. %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

По измеренным ионным токам, рассчитаны константы равновесия реакций (табл. 1)



Остановимся более подробно на реакции (4). Для расчета константы равновесия:

$$K(4) = \frac{P(\text{NaCrO}_4^-)}{P(\text{NaSO}_4^-)} \cdot \frac{a(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{a(\text{Na}_2\text{CrO}_4)}$$

Константы равновесия реакций (4) — (6)

| № эксперимента | T (K) | ln K (4) | $s_i^B$ | $n_i^r$ | ln K (5) | $s_i$ | $n_i$ | ln K (6) | $s_i$ | $n_i$ |
|----------------|-------|----------|---------|---------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| Ia             | 1344  | 2,32     | 0,30    | 2       | 5,65     | 0,10  | 2     | -8,03    | 0,05  | 2     |
|                | 1387  | 2,43     | 0,10    | 3       | 5,61     | —     | 1     | -7,61    | —     | 1     |
|                | 1480  | 2,70     | 0,37    | 2       | 5,39     | —     | 1     | -7,78    | —     | 1     |
|                | 1344  | 2,98     | 0,44    | 2       | 5,14     | —     | 1     | -8,22    | —     | 1     |
|                | 1387  | 3,08     | 0,16    | 2       | 5,21     | —     | 1     | -7,81    | —     | 1     |
| IIб            | 1300  | 3,00     | 0,27    | 6       | 5,29     | 0,06  | 3     | -7,44    | 0,05  | 3     |
|                | 1335  | 2,58     | 0,20    | 6       | 5,21     | 0,08  | 3     | -7,57    | 0,03  | 3     |
|                | 1385  | 2,54     | 0,14    | 7       | 5,07     | 0,20  | 4     | -7,11    | 0,19  | 4     |

<sup>a</sup> 50 мол. % сульфата натрия; <sup>б</sup> 80 мол. % сульфата натрия; <sup>в</sup>  $s_i$  — стандартное отклонение отдельного измерения; <sup>г</sup>  $n_i$  — число измерений константы равновесия при данной температуре.

необходима активность компонентов в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Активность хромата натрия определяли через ионно-молекулярную реакцию (1) по уравнению

$$a(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = \frac{P(\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{O}_8^-)}{P(\text{NaCrO}_4^-)} \cdot \frac{1}{K(1)}$$

Аналогичным образом активность хромата натрия определена по реакциям (2) и (3). Полученные величины хорошо согласуются между собой (табл. 2).

Таблица 2

Активность компонентов в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 

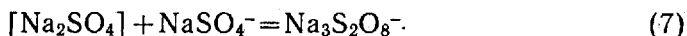
| № эксперимента | Содержание | T, K | $a(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ |       |      |     |      |     | $a(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ |     |
|----------------|------------|------|------------------------------|-------|------|-----|------|-----|-----------------------------|-----|
|                |            |      | (1) <sup>a</sup>             | $n^b$ | (2)  | $n$ | (3)  | $n$ | (7)                         | $n$ |
| I              | 50 мол. %  | 1344 | 0,63                         | 2     | 0,53 | 2   | 0,52 | 2   | 0,24                        | 2   |
|                |            | 1387 | 0,54                         | 2     | 0,57 | 1   | 0,50 | 1   | 0,24                        | 3   |
|                |            | 1490 | 0,74                         | 2     | 0,90 | 1   | 0,65 | 1   | 0,42                        | 2   |
|                |            | 1344 | 0,64                         | 2     | 0,80 | 1   | 0,79 | 1   | 0,47                        | 2   |
|                |            | 1387 | 0,66                         | 2     | 0,94 | 1   | 0,76 | 1   | 0,52                        | 2   |
| II             | 80 мол. %  | 1300 | 0,13                         | 6     | 0,09 | 3   | 0,10 | 3   | 0,94                        | 6   |
|                |            | 1335 | 0,15                         | 6     | 0,12 | 3   | 0,14 | 3   | 0,96                        | 6   |
|                |            | 1385 | 0,12                         | 7     | 0,15 | 4   | 0,13 | 4   | 0,82                        | 7   |

<sup>a</sup> В скобках приведены номера реакций, по константам равновесия которых рассчитывалась активность; <sup>б</sup>  $n$  — количество измерений.

Активность сульфата натрия рассчитывали из отношения ионных токов  $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  и  $\text{NaSO}_4^-$

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{P(\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)}{P(\text{NaSO}_4^-)} \cdot \frac{1}{K(7)}$$

где  $K(7)$  — константа равновесия ионно-молекулярной реакции



Для определения численных значений  $K(7)$  проводили испарение чистого сульфата натрия. Зарегистрированы отрицательные ионы:  $\text{SO}_2^-$  (3,8),  $\text{SO}_3^-$  (100),  $\text{SO}_4^-$  (16,7),  $\text{NaSO}_4^-$  (33),  $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$  (7,1). Масс-спектр приведен при 1387 К. Полученные значения в интервале температур 1255—1473 К аппроксимированы прямой линией:

$$\ln K(7) = 1285/T - 1,67.$$

Погрешность этого уравнения в зависимости от температуры оценивали по формуле:

$$s[\ln K(7)] = 0,23 \left[ \frac{4}{107} + 8,9 \cdot 10^6 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{1373} \right)^2 \right]^{1/2}$$

По III закону термодинамики рассчитаны энтальпии реакций (4)—(6) (табл. 3). Необходимые термодинамические функции участников реакций взяты из литературы (табл. 4). Энтальпии реакций, определенные по результатам двух экспериментов с разным составом сис-

Таблица 3

Энтальпии реакций (4) — (6) (кДж/моль)

| № эксперимента             | $\Delta H_0^0$ (4) | $\Delta H_0^0$ (5) | $\Delta H_0^0$ (6) |
|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| I <sup>a</sup>             | $-37,8 \pm 5,5$    | $-72,6 \pm 3,3$    | $91,2 \pm 3,3$     |
| II <sup>a</sup>            | $-37,1 \pm 4,7$    | $-68,2 \pm 1,8$    | $83,0 \pm 3,2$     |
| Рекомендовано <sup>б</sup> | $-37 \pm 15$       | $-70 \pm 18$       | $88 \pm 14$        |

<sup>a</sup> Приведено стандартное отклонение отдельного измерения. <sup>б</sup> Приведена полная погрешность с учетом погрешности термодинамических функций участников реакции.

Таблица 4

Вспомогательная термодинамическая информация

| Соединение                     | $\Delta f H_0^0$ , кДж/моль | Литература  | $\Phi_{1200}^0$ | $\Phi_{1400}^0$ | $\Delta \Phi$ | Литература |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|------------|
|                                |                             |             | Дж/моль·К       |                 |               |            |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , тв  | $-1376,4 \pm 0,4$           | [11]        | 246,8           | 275,7           | $\pm 1,5$     | [11]       |
| $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , тв | $-1335,2 \pm 3,3$           | [12]        | 271,9           | 301,4           | $\pm 2,5$     | [13]       |
| $\text{NaSO}_4^-$              | $-972 \pm 12$               | [7]         | 367,8           | 383,6           | $\pm 7,3$     | [7]        |
| $\text{SO}_2^-$                | $-400,1 \pm 3,5$            | [11]        | 277,3           | 285,4           | $\pm 3,0$     | [11]       |
| $\text{SO}_3^-$                | $-601,1 \pm 7,4$            | [5]         | 299,4           | 309,3           | $\pm 3,7$     | [5]        |
| $\text{CrO}_3^-$               | $-674 \pm 27$               | [6]         | 311,5           | 322,1           | $\pm 4,0$     | [11]       |
| $\text{CrO}_4^-$               | $-785 \pm 30$               | [6]         | 333,6           | 346,5           | $\pm 5,8$     | [6]        |
| $\text{NaCrO}_4^-$             | $-968 \pm 18$               | наша работа | 387,4           | 404,1           | $\pm 8,1$     | [13]       |

темы, удовлетворительно согласуются между собой. В качестве рекомендованных взяты средние значения энтальпий реакций.

Из энтальпии реакции (4) вычислена  $\Delta_f H_0^0(\text{NaCrO}_4^-) = -968 \pm \pm 18$  кДж/моль и рассчитана энергия гетеролитической диссоциации хромата натрия по первой ступени  $D(\text{Na}^+ - \text{NaCrO}_4^-) = 625$  кДж/моль ( $\Delta_f H_0^0(\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{г}) = -990$  кДж/моль [14],  $\Delta_f H_0^0(\text{Na}^+) = 603,6$  кДж/моль [11]). Эту величину можно сравнить с полученными ранее  $D(\text{K}^+ - \text{KCrO}_4^-) = 578$ ,  $D(\text{Na}^+ - \text{NaSO}_4^-) = 658$ ,  $D(\text{K}^+ - \text{KSO}_4^-) = 599$  кДж/моль [7]. Все величины хорошо коррелируют между собой.

В заключение отметим хорошую согласованность полученных в работе и имеющихся в литературе термодинамических величин. Полученное в настоящей работе значение энтальпии образования  $\text{NaCrO}_4^-$  и данные по энтальпиям образования  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  (табл. 4) позволяют рассчитать  $\Delta H_0^0(5) = -73 \pm 25$  кДж/моль. Расчетная величина находится в хорошем согласии с экспериментально найденным значением  $\Delta H_0^0(5) = -70 \pm 18$  кДж/моль. Энтальпия реакции  $\Delta H_0^0(6) = -88 \pm 14$  кДж/моль также хорошо согласуется с литературными данными  $\Delta H_0^0(6) = 91 \pm 11$  кДж/моль [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985. [2] Сидоров Л. Н. // Усп. хим. 1982. 51. С. 625. [3] Руатенко А. Т., Gorokhov L. N. // Chem. Phys. Lett. 1984. 105. Р. 205. [4] Бутман М. Ф., Кудин Л. С., Краснов К. С. // Хим. физика. 1984. 3. С. 1347. [5] Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М. // ТВТ. 1985. 23. С. 291. [6] Rudny E. B., Sidorenko L. N., Semenov G. A. // Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. Proc. 1985. 64. Р. 95. [7] Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Вовк О. М., Соколин И. Д., Алиханян А. С. // ТВТ. 1986. 24. С. 62. [8] Беляева А. А., Дворкин М. И., Щерба Л. Д. // Опт. спектр. 1975. 38. С. 308. [9] Дронин А. А., Гусаров А. В. // Коорд. хим. 1980. 6. С. 1498. [10] Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н. // XV Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Тез. докл. Ч. 1. Киев, 1985. С. 293. [11] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1979—1983. [12] Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1965—1982. [13] Вовк О. М., Рудный Е. Б. Деп. ВИНТИ. № 7573—86. [14] Кулигина Л. А., Семенов Г. А. // Вестн. ЛГУ. Сер. Физика, Химия. 1985. № 18, вып. 3. С. 39.

Поступила в редакцию  
28.04.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1987, Т. 28, № 3

УДК 541.14

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ КИСЛОРОДА $O(^1D)$ С ОЗОНОМ ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ФОТОЛИЗЕ

М. П. Попович, Ю. В. Филиппов

(кафедра физической химии)

Метастабильный атом кислорода  $O(^1D)$  исключительно реакционно-способен. С озоном он реагирует практически при каждом столкновении. Константа скорости этой реакции, найденная по скорости образования  $O(^3P)$  [1] равна  $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/молек·с; измерения, выполненные по излучению 630 нм, связанному с запрещенным переходом  $O(^1D)$  в основное состояние  $O(^3P)$  дают такую же величину [2, 3]. Таким образом, видно, что измерения, проводимые по исчезновению исходных атомов  $O(^1D)$  и по появлению предполагаемых продуктов (атомов  $O(^3P)$ ), приводят к одинаковым результатам.