

Л.Н. СИДОРОВ, Е.Б. РУДНЫЙ, М.И. НИКИТИН, И.Д. СОРОКИН

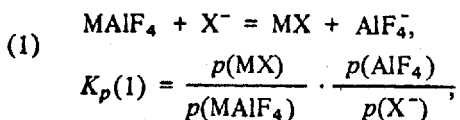
### ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ АНИОННОГО ОБМЕНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ $PO_3^-$ , $VO_2^-$ , $ReO_4^-$

(Представлено академиком А.В. Новоселовой 9 II 1983)

Присутствие в плазме, образующейся при сгорании угля, отрицательных ионов типа  $PO_3^-$ ,  $VO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $CrO_3^-$ ,  $VO_2^-$  существенно влияет на электропроводность плазмы и тем самым на эффективность и себестоимость МГД-генераторов [1]. Поэтому для инженерных расчетов необходимы точные данные по энтальпиям образования этих ионов. Однако до сих пор не было метода пригодного для эффективно и надежного решения этой задачи.

В нашей работе изложены методы изменения константы равновесия газофазной ионно-молекулярной реакции анионного обмена между двумя солями щелочного металла и константы гетеролитической диссоциации кислородсодержащей соли на положительные и отрицательные ионы.

Изучено ионно-молекулярное равновесие типа (1) в насыщенных парах соли щелочного металла  $MX$

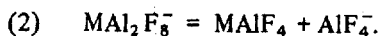


где  $M$  — щелочной металл ( $Na$  или  $K$ );  $AlF_4^-$  — ион, с известной энтальпией образования;  $X^-$  — ион, энтальпию которого нужно определить ( $PO_3^-$ ,  $VO_2^-$ ,  $ReO_4^-$ ).

Выбор в качестве стандарта аниона  $AlF_4^-$  связан с тем, что известна  $\Delta H_{f, 298}^0(AlF_4^-)$  и, кроме того, этот анион легко вводится в изучаемую систему путем добавки соли  $MAlF_4$ . Важным преимуществом является и простота определения давления молекул  $MAlF_4$  по отношению ионных токов  $MAl_2F_8^-$  и  $AlF_4^-$  согласно уравнению

$$p(MAlF_4) = K_p(2) \cdot \frac{p(MAl_2F_8^-)}{p(AlF_4^-)}$$

где  $K_p(2)$  — константа равновесия реакции



Значения  $K_p(2)$  в зависимости от температуры приведены в [2].

Постановку эксперимента рассмотрим на примере метабората натрия. В эффузионную камеру помещается двухкомпонентная система  $NaBO_2-NaAlF_4$  (менее 3 мол.%), насыщенный пар которой содержит как нейтральные молекулы  $NaBO_2$  и  $NaAlF_4$ , так и ионы  $VO_2^-$  и  $AlF_4^-$ .

Отношение парциальных давлений ионов определяется экспериментально путем масс-спектрометрического измерения ионных токов. Давление  $NaBO_2$  берется из литературных данных, так как давление  $NaBO_2$  в такой двухкомпонентной системе (более 97 мол.%  $NaBO_2$ ) не может заметно отличаться от давления насыщенного пара чистого компонента. Для определения давления  $NaAlF_4$  используются ионы  $NaAl_2F_8^-$ . На основе этих измерений можно рассчитать константу равновесия реакции (1).

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [2]. Ионные токи измеряли электронным

Таблица 1  
Термодинамические функции\*

Функции	PO <sub>3</sub>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	KPO <sub>3</sub>	KReO <sub>4</sub>
(H <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> - H <sub>0</sub> <sup>0</sup> ), кДж/моль	11,8	15,2 800 К	15,7	20,0
-(G <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> - H <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> )/T, Дж/моль·К	279	323 900 К	344	391
	284	330 1000 К	350	400
	289	337 1100 К	357	409
	294	344	363	417

\* Рассчитаны на основе оцененных молекулярных постоянных.

Таблица 2  
Энтальпии реакций MAIF<sub>4</sub> + X<sup>-</sup> = MX + AIF<sub>4</sub><sup>-</sup> (кДж/моль)

MX	T, К	Кол-во точек	ΔH <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> (1)*, III закон	ΔH <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> (1)**, II закон	ΔH <sub>f,1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> (X <sup>-</sup> )
KReO <sub>4</sub>	755-825	7	14 ± 11	1 ± 25	-976 ± 30
KPO <sub>3</sub>	980-1025	7	-24 ± 11	-10 ± 17	-993 ± 23
NaBO <sub>2</sub>	950-1070	10	-20 ± 11	-38 ± 26	-736 ± 18

\* Приведена предельная погрешность, которая включает случайную ошибку, погрешности в давлениях MX и MAIF<sub>4</sub> - 50%, погрешность в ΔF - 8 кДж/моль·К. Суммарная погрешность находилась как σ = (Σσ<sub>i</sub>)<sup>1/2</sup>.

\*\* Приведено среднее квадратичное отклонение.

Таблица 3  
Энтальпия реакции гетеролитической диссоциации перрената калия<sup>a</sup>

T, К	I(K <sup>+</sup> )/I(ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) I'(K <sup>+</sup> )/I(AIF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	K <sub>p</sub> (3) <sup>b</sup> . · 10 <sup>-25</sup>	p(KAIF <sub>4</sub> ) <sup>b</sup> . · 10 <sup>-7</sup>	p(KReO <sub>4</sub> ) <sup>c</sup> . · 10 <sup>-7</sup>	K <sub>p</sub> (3) <sup>c</sup> . · 10 <sup>-14</sup>	ΔH <sub>1,2,3,4</sub> <sup>0</sup> (3), кДж/моль
809	4,3	22,8	5,3	8,2	16	429
833	0,048	145	190	15	22	439
833	0,062	145	190	15	28	437
765	1,2	0,52	0,63	1,6	0,06	442
766	1,3	0,57	1,1	1,7	0,12	438
774	0,73	1,15	1,7	2,2	0,15	440
806	3,4	17,7	2,5	7,3	5,1	435
800	2,9	10,7	2,3	5,9	3,0	435
848	6,7	459	17	27	470	426
836	17	184	3,9	19	160	427

H<sub>1,2,3,4</sub><sup>0</sup> ± σ = 435 ± 6 кДж/моль

<sup>a</sup> Все константы и давления - безразмерные, отнесенные к стандартному состоянию p = 1 атм = 1·0,13·10<sup>5</sup> Па.

<sup>b</sup> Данные для расчета взяты: KAIF<sub>4</sub> - [5, 7], K<sup>+</sup> - [12], AIF<sub>4</sub><sup>-</sup> - [4, 8].

<sup>c</sup> Рассчитывалось через отношение ионных токов I(KAl<sub>2</sub>F<sub>7</sub>)/I(AIF<sub>4</sub>) [2].

<sup>d</sup> Данные для расчета взяты из [6].

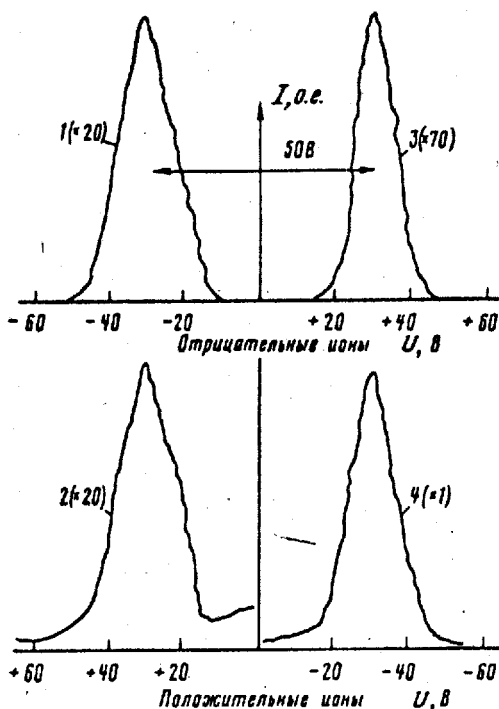
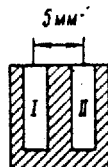


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионного тока от разности потенциалов на отклоняющем конденсаторе,  $T = 809$  К. 1 -  $\text{AlF}_4^-$ , 2 -  $\text{K}^+$  из камеры I;  $p(\text{KAlF}_4) = 5,3 \cdot 10^{-7}$  атм; 3 -  $\text{ReO}_4^-$ , 4 -  $\text{K}^+$  из камеры II,  $p(\text{KReO}_4) = 8,2 \cdot 10^{-7}$  атм. I - бинарная система  $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ; II -  $\text{KReO}_4$ .

умножителем ВЭУ-6. Отношение давлений ионов находили по формуле [3]

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

где  $I$  - ионный ток, измеренный на множителе,  $\gamma$  - коэффициент умножения электронного множителя. В работе использовали промышленные марки ХЧ препараты:  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{KReO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{NaF}$ . Испарение проводилось из никелевых или платиновых тиглей.

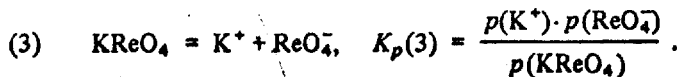
Измерения выполнены в насыщенном паре следующих систем:  $\text{KPO}_3-\text{KAlF}_4$  ( $\text{PO}_3^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{KAl}_2\text{F}_8^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F} \cdot \text{AlF}_4^-$ ,  $\text{KAlF}_4 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{KPO}_3 \cdot \text{PO}_2\text{F}_2^-$ );  $\text{KReO}_4-\text{KAlF}_4$  ( $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{KAl}_2\text{F}_8^-$ ,  $\text{ReO}_3 \cdot \text{AlF}_4^-$ );  $\text{NaBO}_2-\text{NaAlF}_4$  ( $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{NaAl}_2\text{F}_8^-$ ,  $\text{NaB}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BO}_2 \cdot \text{AlF}_3^-$ ,  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{AlF}_4^-$ ,  $\text{BF}_4\text{O}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). В скобках указан зарегистрированный масс-спектр отрицательных ионов.

Везде содержащее компоненту  $\text{MAlF}_4$  составляло менее 3 мол.%. Кроме этого, предварительные опыты с другими солями кислородсодержащих кислот показали наличие в паре следующих ионов:  $\text{BOF} \cdot \text{AlF}_4^-$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_m\text{F}_n^-(m+n=4)$ ,  $\text{KCrO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ .

Для расчета энтальпий реакций типа (1) по найденным значениям констант равновесия использовали термодинамические функции участников реакций:  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  [4];  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{NaAlF}_4$  [5];  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{KReO}_4$  оценены в настоящей работе (см. табл. 1). Для расчета энтальпии образования анионов  $\text{X}^-$  из энтальпий реакций (1) из литературы взяты следующие термохимические величины (в кДж/моль):  $\Delta H_f^0, 298(\text{KReO}_4) = -891 \pm 25$ ;  $\Delta H_f^0, 298(\text{KPO}_3) = -946 \pm 17$  [6];  $\Delta H_f^0, 298(\text{NaBO}_2) = -633 \pm 10$  [4];  $\Delta H_f^0, 298(\text{KAlF}_4) = -1897 \pm 8$ ;  $\Delta H_f^0, 298(\text{NaAlF}_4) = -1846 \pm 6$  [7];  $\Delta H_f^0, 298(\text{AlF}_4^-) = -1968 \pm 8$  [8].

В табл. 2 приведены данные по реакциям типа (1). Энтальпии реакций, рассчитанные по II закону термодинамики, на наш взгляд, хорошо согласуются с данными, рассчитанными по III закону, если принять во внимание узость температурного интервала и ограниченное количество экспериментальных данных. В дальнейшем использовали только величины, полученные по III закону.

Наряду с этим сделана попытка прямо измерить константу диссоциации:



Здесь требуется измерение как отрицательных, так и положительных ионов и, кроме того, определение константы чувствительности прибора. Для этого использовали двоянный тигель, в одну камеру которого помещали исследуемое вещество  $KReO_4$ , в другую вещество-стандарт  $KAlF_4$  с известной константой диссоциации  $K_p(3') = p'(K^+) \cdot p(AlF_4^-)/p(KAlF_4)$  и давлением. Тогда мы можем записать:

$$K_p(3) = K_p(3') \cdot \frac{p(KAlF_4)}{p(KReO_4)} \cdot \frac{p(K^+)}{p'(K^+)} \cdot \frac{p(ReO_4^-)}{p(AlF_4^-)}$$

Здесь  $p(K^+)$  и  $p(ReO_4^-)$  и давления ионов в камере с перренатом калия,  $p'(K^+)$  и  $p(AlF_4^-)$  — давления ионов в камере с тетрафторалюминатом калия. Теперь уже мы можем прямо в эксперименте измерять отношение давлений положительных и отрицательных ионов из разных камер через отношение ионных токов, так как константы чувствительности в одном эксперименте для разных камер должны быть одинаковы.

Рассмотрим подробнее измерение ионных токов в этом эксперименте. Для разделения ионных токов из разных камер использовали пластины отклоняющегося конденсатора, расположенного после выходной щели ионного источника [2]. Типичный вид зависимости ионного тока от потенциала на пластине отклоняющегося конденсатора приведен на рис. 1. Как видно, меняя разность потенциалов, можно полностью разделить ионы из разных камер. Из камеры с перренатом калия зарегистрированы следующие ионы:  $K^+$ ,  $K_2ReO_4^+$ ,  $ReO_4^-$ , из второй камеры —  $K^+$ ,  $K_2AlF_4^+$ ,  $AlF_4^-$ ,  $Al_2F_7^-$ ,  $KAl_2F_7^-$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 3. Расчет  $\Delta H_{298}^0(3)$  по III закону дает значение 435 кДж/моль, что приводит к  $\Delta H_{f,298}^0(ReO_4^-) = -970$  кДж/моль. Это значение хорошо согласуется с полученной энтальпией образования через реакцию (1) (см. табл. 1).

В литературе отсутствуют данные по энтальпии образования  $PO_3^-$ , но имеются три работы, где приведены значения энтальпий образования  $VO_2^-$  [9, 10] и  $ReO_4^-$  [11]. Для  $VO_2^-$  наши данные согласуются с [9]\* и значительно расходятся с [10]. Различие имеется и для  $ReO_4^-$ . В настоящее время пока еще трудно указать причину расхождения.

Авторы искренне благодарят Л.В. Кубасову, А.В. Макарова, П.Е. Казина за предоставление препаратов.

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Поступило  
21 II 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wormhoudt J.C., Kolb C.E. — Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1979, 561, vol. 1, p. 457–477.
2. Sidorov L.N., Nikitin M.I., Skokan E.V., Sorokin I.D. — Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1980, vol. 35, N 1, p. 203–214.
3. Sidorov L.N., Sorokin I.D., Nikitin M.I., Skokan E.V. — Ibid., 1981, vol. 39, N 2, p. 311–325.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Отв. ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981, т. 3, с. 4.
5. Huglen R. Thethis 32. Inst. for Uorganisk Kjemii, Norges Tekniske Hogskole, Universitetet i Trondheim, 1976.
6. Термодинамические константы веществ / Отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981, т. 10, вып. 2.
7. Skokan E.V., Sorokin I.D., Sidorov L.N., Nikitin M.I. — Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1982, vol. 43, N 2, p. 309–325.
8. Никитин М.И., Сидоров Л.Н., Скокан Е.В., Сорокин И.Д. — ЖФХ, 1981, т. 55, № 8, с. 1944–1949.
9. Jensen D.E. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, N 8, p. 2123–2132.
10. Srivastava R.D., U O.M., Farber M. — Ibid., 1971, vol. 67, N 10, p. 2941–2944.
11. Gould R.K., Miller W.J. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 2, p. 644–649.
12. JANAF Thermochemical Tables. 2nd ed. Wash.: NSRDS-NBS 37, 1971.

\* Экспериментальные данные [9] пересчитаны в [4] с использованием новых термодинамических данных.