

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА,
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

УДК 541.118

РУДНЫЙ Евгений Борисович

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ
ОБРАЗОВАНИЯ АНИОНОВ НЕКОТОРЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОТ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

02.00.04 — физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1985

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ в лаборатории электронографии.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук **Сидоров Лев Николаевич**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук **Гурвич Лев Вениаминович**

кандидат химических наук **Казенас Евгений Константинович**

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: **Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, г. Ленинград.**

Защита диссертации состоится « *4* » *октября* 1985 г.
в *15³⁰* часов на заседании специализированного ученого совета Д.053.05.44 по химическим наукам при МГУ им. М. В. Ломоносова по адресу: 119899, ГСП, Москва В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан « *2* » *сентября* 1985 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук



(**Е. В. Калашникова**)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Актуальность определения термодинамических величин отрицательных ионов обусловлена запросами современного производства. Для моделирования многих процессов - МГД-генераторы, разрядные устройства, прохождение радиоволн через нижние слои ионосферы - необходимо рассчитывать концентрацию электронов в газовой фазе, для чего нужны данные о термодинамике положительных и отрицательных ионов. В настоящее время более важной задачей является изучение отрицательных ионов, так как термодинамика положительных ионов изучена достаточно хорошо.

Выбор объектов настоящего исследования - кислородсодержащие анионы PO_3^- , PO_2^- , CrO_3^- , BO_2^- и др. - в первую очередь связан с образованием подобных анионов в плазме МГД-генераторов на твердом топливе. Возникновение анионов связано с присутствием в угле неорганических шлаков и приводит к снижению электропроводности плазмы и КПД установки по сравнению с ожидаемыми величинами. Для моделирования происходящих процессов и выбора наиболее оптимального режима работы МГД-генератора необходимы точные данные по энтальпиям образования этих отрицательных ионов.

Кроме потребностей практики на постановку настоящего исследования повлияли еще два аспекта.

Во-первых, изучение кислородсодержащих анионов позволило предложить простой способ определения низких давлений кислорода, что расширило возможности высокотемпературной масс-спектрометрии.

Во-вторых, определение энтальпий образования анионов KSO_4^- , $NaSO_4^-$, $KCrO_4^-$ позволило провести расчеты энергий кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для солей щелочных металлов двухосновных кислот по первой ступени. Это представляет некоторый интерес с точки зрения теории химического строения.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. 1) Измерение констант ионно-молекулярных равновесий с участием интересующих анионов и последующее определение их энтальпий образования. 2) Использование измеренных констант равновесия для определения низких давлений кислорода и изучение испарения метафосфата натрия. 3) Сопоставление энергий кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для сульфатов натрия и калия и хромата калия, полученных их экспериментальных

энтальпий образования анионов и рассчитанных исходя из "ионных" представлений.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Впервые определены энтальпии образования анионов PO_3^- , SO_4^- , CrO_4^- , NaSO_4^- , KSO_4^- , KCrO_4^- . Уточнены энтальпии образования анионов PO_2^- , SO_3^- , CrO_3^- , ReO_4^- , BO_4^- . Настоящая работа является первой по использованию метода ионно-молекулярных равновесий для определения давления кислорода. На основе измерений давления кислорода определена энтальпия образования молекулы NaPO_2 .

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Полученные в настоящей работе результаты переданы в Институт высоких температур АН СССР для включения в Банк данных ИВТАН-ТЕРМО.

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано семь статей.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертационной работы докладывались на III Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии (Ленинград, 1981 г.), X Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике (Москва, 1984 г.), III Всесоюзном совещании по изучению структуры молекул в газовой фазе (Иваново, 1984 г.), VI Всесоюзной конференции по фосфатам "Фосфаты-84" (Алма-Ата, 1984 г.), V Всесоюзной школе "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Новосибирск, 1985 г.), конференциях молодых ученых Химического ф-та МГУ (Москва, 1983, 1984 и 1985 гг.).

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ. Диссертация состоит из литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, приложения и списка литературы из 122 названий, содержит 168 страниц, включая 3 рисунка и 40 таблиц.

Литературный обзор состоит из шести разделов. В первых трех разделах рассмотрены проблемы, приведшие к появлению настоящей работы: влияние отрицательных ионов на свойства слабоионизированных газов (раздел 1), литературные данные по испарению фосфатов натрия в разных условиях и связь продуктов испарения с давлением кислорода (раздел 2), проблемы расчета энергии кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для солей двухосновных кислот (раздел 3). Разобраны литературные данные по энтальпиям образования кислородсодержащих неорганических анионов в газовой фазе (раздел 4), сделан обзор метода ионно-молекулярных равновесий, используемого в настоящей работе (раздел 5), рассмотрены вопросы

определения термодинамических характеристик из измеренных констант равновесия (раздел 6).

В экспериментальной части описана используемая установка (раздел 7) и приведены измеренные константы ионно-молекулярных равновесий (раздел 8). Раздел 9 посвящен методике прямого определения константы равновесия гетеролитической диссоциации.

Обсуждение результатов состоит из пяти разделов: в разделе IО описан выбор исходных термодинамических величин, используемых далее, в разделе II рассчитаны и обсуждены энтальпии образования анионов, в разделе I2 проведены оценки содержания анионов в насыщенном паре солей щелочных металлов, в разделе I3 разобраны эксперименты по определению давления кислорода при испарении метафосфата натрия, в разделе I4 сделаны расчеты энергии кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для сульфатов натрия и калия и хромата калия.

В приложение включены расчеты давлений продуктов диссоциации при конгруэнтном испарении сульфатов натрия и калия и метафосфата натрия, а также рассчитанные термодинамические функции для конденсированных веществ и газофазных молекул.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Изучение ионно-молекулярных равновесий в парах неорганических соединений возникло на основе высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом. Суть метода заключается в использовании вместо электронного удара термической ионизации. Исследуемое вещество помещается в тигель и нагревается до высокой температуры ≈ 1000 К. В тигле в результате термической ионизации образуются ионы, находящиеся в равновесии с нейтральными компонентами пара. Ионы вытягиваются электрическим полем, фокусируются линзами ионной оптики и поступают в масс-анализатор, где разделяются по отношению масса к заряду. Далее электронным умножителем измеряется ионный ток, который пропорционален давлению ионов внутри тигля. Цель эксперимента заключается в измерении нескольких ионных токов и расчете из них константы ионно-молекулярного равновесия.

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [I]. Использовались молибденовые, никелевые и платиновые тигли.

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой. Термопара калибровалась в точке плавления алюминия, поправка сос-

тавила 15 К. Точность измерения температуры оценивается в ± 3 К. Измерение эдс и поддержание заданной температуры осуществлялось высокоточным регулятором температуры ВРТ-3.

Ионные токи измерялись электронным умножителем ВЗУ-6. Ионы идентифицировались по отношению масса к заряду и изотопному распределению. Переход от отношения ионных токов к давлениям осуществлялся по формуле [2]

$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I_e(A^-)}{I_e(B^-)} \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1/2} = \frac{I_m(A^-)}{I_m(B^-)} \frac{M_A}{M_B}$$

где I_e - ионный ток на электрометре, I_m - ионный ток на выходе умножителя. Использована гипотеза $\gamma(B^-)/\gamma(A^-) = [M_A/M_B]^{1/2}$

где γ - коэффициент умножения $\gamma = I_m/I_e$.

Использовались препараты марки не хуже, чем ХЧ. Дополнительной очистке препараты не подвергались. Перед началом работы препараты выдерживались при 150-200° в течение 1.5-2 часа непосредственно внутри масс-спектрометра в эффузионной камере.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

БАРЕТРИСТРОВАННЫЕ МАСС-СПЕКТРЫ. Ниже приведены вещества или системы, помещаемые в эффузионную камеру. Приведены масс-спектры в относительных единицах, относящиеся к средней температуре (см. табл. I)

<u>NaBO₂</u> :	BO ₂ ⁻ (100), NaB ₂ O ₄ ⁻ (12)
<u>KBO₂</u> :	BO ₂ ⁻ (100), KB ₂ O ₄ ⁻ (5)
<u>Na₂SO₄</u> :	SO ₃ ⁻ (26), SO ₃ ⁻ (100), SO ₄ ⁻ (2.6), NaSO ₄ ⁻ (47), Na ₃ S ₂ O ₈ ⁻ (0.7)
<u>K₂SO₄</u> :	SO ₃ ⁻ (35), SO ₃ ⁻ (100), SO ₄ ⁻ (1.9), KSO ₄ ⁻ (86), K ₃ S ₂ O ₈ ⁻ (2)
<u>K₂CrO₄</u> :	CrO ₃ ⁻ (100), CrO ₄ ⁻ (0.05), KCrO ₄ ⁻ (0.7), Cr ₂ O ₆ ⁻ (0.03), KCr ₂ O ₇ ⁻ (0.04), K ₃ Cr ₂ O ₈ ⁻ (0.04)
<u>NaPO₃</u> :	(Pt -тигель) PO ₂ ⁻ (0.01), PO ₃ ⁻ (100), NaP ₂ O ₆ ⁻ (0.2) (Ni -тигель) PO ₂ ⁻ (5.2), PO ₃ ⁻ (100), NaP ₂ O ₅ ⁻ (0.01), NaP ₂ O ₆ ⁻ (0.04) (Mo -тигель) PO ₂ ⁻ (13), PO ₃ ⁻ (100), NaP ₂ O ₄ ⁻ (0.01), NaP ₂ O ₅ ⁻ (0.05), NaP ₂ O ₆ ⁻ (0.07)
<u>NaBO₂-NaAlF₄</u> :	BO ₂ ⁻ (37), NaB ₂ O ₄ ⁻ (1), AlF ₄ ⁻ (100), NaAl ₂ F ₇ ⁻ (0.01)

<u>$KBO_2 - KAlF_4$</u> :	$BO_2^-(31)$, $KB_2O_4^-(1.7)$, $AlF_4^-(100)$, $KAl_2F_6^-(0.04)$
<u>$KPO_3 - KAlF_4$</u> :	$PO_3^-(100)$, $AlF_4^-(34)$, $KAl_2F_6^-(0.2)$
<u>$KReO_4 - KAlF_4$</u> :	$ReO_4^-(47)$, $AlF_4^-(100)$, $KAl_2F_6^-(28)$
<u>$K_2CrO_4 - K_2SO_4$</u> :	$SO_3^-(0.03)$, $SO_4^-(0.08)$, $KSO_4^-(0.07)$, $K_2S_2O_8^-(0.0007)$, $CrO_3^-(100)$, $CrO_4^-(0.03)$, $KCrO_4^-(0.3)$, $Cr_2O_7^-(0.06)$, $KCr_2O_7^-(0.03)$, $K_2Cr_2O_7^-(0.006)$, $K_2CrSO_4^-(0.004)$
<u>$K_2CrO_4 - KBO_2$</u> :	$BO_2^-(100)$, $KB_2O_4^-(0.03)$, $KCrO_4^-(0.05)$
<u>$NaPO_3 - Na_2SO_4$</u> : (Pt -тигель)	$PO_2^-(0.02)$, $PO_3^-(100)$, $NaP_2O_6^-(0.006)$, $SO_3^-(0.004)$, $SO_4^-(0.007)$, $NaSO_4^-(0.001)$
(Ni -тигель)	$PO_2^-(0.3)$, $PO_3^-(100)$, $SO_3^-(123)$, $SO_4^-(8.0)$, $NaSO_4^-(0.7)$

В насыщенном паре солей щелочных металлов одноосновных кислот (общая формула MA , M - щелочной металл, A - анион) обнаружены ионы A^- (продукт диссоциации соли) и MA_2^- (присоединение аниона A^- к нейтральной молекуле). Подобную классификацию можно сохранить и для солей двухосновных кислот, только в качестве аниона A^- необходимо рассматривать продукт диссоциации соли по первой ступени. Кроме этого в парах солей двухосновных кислот присутствуют ионы типа XO_n ($n \leq 4$, $X = S, Cr$).

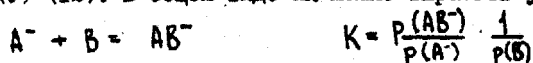
КОНСТАНТЫ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ. Исходя из зарегистрированных масс-спектров рассчитаны константы равновесий (см. табл. I), которые можно разделить на следующие группы.

1) Константы равновесия с участием одного конденсированного соединения (I)-(8). В общем виде их можно выразить уравнением



где квадратные скобки означают, что вещество находится в конденсированном состоянии. Эти константы равновесия измерены при изучении индивидуальных веществ, когда их активность равна единице.

2) Константы равновесия с участием продуктов диссоциации соли (9)-(12). В общем виде их можно выразить уравнением



При этом необходимы давления продуктов диссоциации. Эти давления в опытах с сульфатами натрия и калия рассчитаны из условия конгруэнтности испарения. (В условиях эффузионного эксперимента это

ТАБЛИЦА I. ЭНТАЛЬПИИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

равновесие	$\langle T \rangle^1$	число точек	$\Delta H^\circ (III)^B$ кДж/моль
(1) $BO_2^- + [NaBO_2] = NaB_2O_4^-$	1108	87	53 \pm 33
(2) $BO_2^- + [KBO_2] = KB_2O_4^-$	993	141	62 \pm 30
(3) $NaSO_4^- + [Na_2SO_4] = Na_2S_2O_8^-$	1357	4	36 \pm 40
(4) $KSO_4^- + [K_2SO_4] = K_2S_2O_8^-$	1267	21	38 \pm 38
(5) $KCrO_4^- + [K_2CrO_4] = K_2Cr_2O_8^-$	1197	57	22 \pm 36
(6) $2CrO_4^{2-} + CrO_4^{2-} + [K_2CrO_4] = 2KCrO_4^- + Cr_2O_7^{2-}$	1206	48	95 \pm 36
(7) $CrO_3 + CrO_4^{2-} + [K_2CrO_4] = KCrO_4^- + KCr_2O_7^-$	1208	45	43 \pm 36
(8) $PO_3^- + [NaPO_3] = NaP_2O_6^-$	1120	11	93 \pm 33
(9) ^a $SO_2^- + \frac{1}{2} O_2 = SO_3^-$	1337	6	-206 \pm 7
(9) ^b	1236	32	-201 \pm 7
(10) ^a $SO_2^- + O_2 = SO_4^{2-}$	1337	6	-349 \pm 10
(10) ^b	1267	22	-344 \pm 10
(11) $SO_2^- + Na + O_2 = NaSO_4^-$	1337	6	-680 \pm 12
(12) $SO_2^- + K + O_2 = KSO_4^-$	1236	32	-682 \pm 11
(13) $BO_2^- + NaAlF_4 = [NaBO_2] + AlF_4^-$	999	21	-355 \pm 13
(14) $BO_2^- + KAlF_4 = [KBO_2] + AlF_4^-$	1030	5	-330 \pm 16
(15) $PO_2^- + KAlF_4 = [KPO_2] + AlF_4^-$	1002	7	-350 \pm 14
(16) $ReO_4^- + KAlF_4 = [KReO_4] + AlF_4^-$	790	7	-225 \pm 17
(17) $KSO_4^- + [K_2CrO_4] = [K_2SO_4] + KCrO_4^-$	1267	26	-33 \pm 17
(18) $BO_2^- + [K_2CrO_4] = [KBO_2] + KCrO_4^-$	1130	15	125 \pm 15
(19) $PO_3^- + [Na_2SO_4] = [NaPO_3] + NaSO_4^-$	1221	4	142 \pm 14
(20) $PO_3^- + NaP_2O_5^- = PO_2^- + NaP_2O_6^-$	1181	31	18 \pm 34
(21) $2NaP_2O_5^- = NaP_2O_4^- + NaP_2O_6^-$	1190	26	11 \pm 36
(22) $K_2Cr_2O_8^- + K_2S_2O_8^- = 2K_2CrSO_4^-$	1275	18	-16 \pm 38
(23) $KCrO_4^- + SO_3^- = KSO_4^- + CrO_3$	1247	30	-66 \pm 17
(24) $CrO_3 + SO_3^- = CrO_4^{2-} + SO_2^-$	1248	30	91 \pm 11
(25) $PO_2^- + \frac{1}{2} SO_2 = PO_3^- + \frac{1}{2} SO_2^-$	1340	8	-131 \pm 8
(26) $PO_2^- + SO_3^- = PO_3^- + SO_2^-$	1293	7	-88 \pm 9

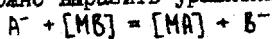
а - измерения над сульфатом натрия

б - измерения над сульфатом калия

в - приведена полная погрешность, включая случайную погрешность и погрешность термодинамических функций

означает, что состав конденсированной фазы при испарении не меняется). Приведем для примера давления продуктов диссоциации при 1300 К в Па: над сульфатом натрия $p(\text{Na})=0.22$, $p(\text{O}_2)=0.13$, $p(\text{SO}_2)=0.18$, $p(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.15$, над сульфатом калия $p(\text{K})=0.18$, $p(\text{O}_2)=0.081$, $p(\text{SO}_2)=0.12$, $p(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.59$.

3) Константы равновесия анионного обмена (13)-(19). В общем виде их можно выразить уравнением



$$K = \frac{p(B^-) \cdot a(MA)}{p(A^-) \cdot a(MB)}$$

где квадратные скобки означают, что вещество находится в конденсированном состоянии. Активности соединений рассчитаны с использованием отношения ионных токов MA_2^- и A^- , MB_2^- и B^- .

Например

$$a(MA) = \frac{p(MA_2^-)}{p(A^-)} \cdot \frac{1}{K}$$

где K - константа равновесия первой группы, измеренная над чистым соединением. В равновесиях (13)-(16) давление MA_2F_4 определялось через отношение ионных токов $MA_2F_4^-$ и AF_4^- и константу равновесия



численные значения которой взяты из работы [1].

4) Константы ионно-ионных равновесий (20)-(26). В этом случае выражение для константы равновесия содержит только отношение парциальных давлений ионов.

ЭНТАЛЬПИИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ. В таблице I приведены рассчитанные энтальпии реакций по III закону, средняя температура и число точек. Необходимые величины ΔF_T° для равновесий (9)-(19) и (23)-(26) рассчитаны исходя из значений Φ_T° для индивидуальных соединений, которые либо брались из литературы, либо оценивались методом статистической термодинамики через молекулярные постоянные. Для равновесий (1)-(8) и (20)-(22) оценка ΔF_T° проведена более грубо. Из анализа литературных данных принято, что для газофазного равновесия

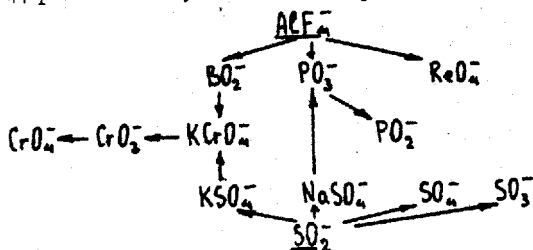


$\Delta F_{1000}^\circ = -160 \pm 30$ и $\Delta F_{1300}^\circ = -156 \pm 30$ Дж/моль·К и на основе этого рассчитано ΔF_T° для равновесий (1)-(8) и (20)-(22).

В диссертации проведен статистический анализ измеренных констант равновесия. Приходится констатировать, что в измеренных константах равновесия содержатся систематические погрешности на

величину порядка коэффициента 1.5. Это делает невозможным выбор результатов по II закону, поскольку при этом всегда остается открытым вопрос о том, нет ли регулярного изменения систематических погрешностей при изменении температуры. Поэтому в качестве рекомендованных значений выбраны энтальпии реакций, рассчитанные по III закону (при этом систематические погрешности вносят дополнительную погрешность ≈ 3 кДж/моль).

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АНИОНОВ. В таблице 2 приведены энтальпии образования анионов. В ионно-молекулярное равновесие входит как минимум два иона, и для того, чтобы определить энтальпию образования одного, необходимо знать энтальпии образования второго, который выступает как ион-"стандарт". В качестве исходных ионов-стандартов использованы AlF_4^- $\Delta_f H_o^\circ = -1945 \pm 10$ и SO_2^- $\Delta_f H_o^\circ = -400 \pm 4$ кДж/моль. Последовательность расчета можно представить следующей схемой, где стрелками соединены ионы "стандарты" и ионы, энтальпия образования которых определялась.



Для многих анионов энтальпия образования определена через два равновесия. В этом случае в таблице 2 приведено среднее значение.

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ. Была предпринята попытка прямого определения константы равновесия гетеролитической диссоциации



Для этого необходимо измерить ионные токи положительных и отрицательных ионов и определить коэффициент чувствительности. Мы воспользовались двухкамерным тиглем. В одну секцию помещалось исследуемое вещество KReO_4 , а в другую система $\text{KF}-\text{AlF}_3$. В паре последней находится молекулы KAlF_4 , константа равновесия гетеролитической диссоциации которых

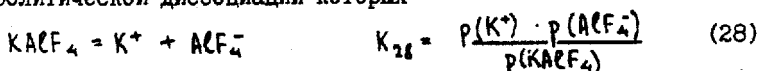


ТАБЛИЦА 2. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ (кДж/моль)

равно- весие	$\Delta_f H^\circ$	E_A^a	равно- весие	$\Delta_f H^\circ$	D
SO_3^- (9)	-604 \pm 7	214 \pm 7	$NaB_2O_4^-$ (1)	-1628 \pm 37	288
SO_4^- (10)	-747 \pm 10		$KB_2O_4^-$ (2)	-1625 \pm 34	251
PO_2^- (25,26)	-645 \pm 18	367 \pm 21	$Na_2S_2O_8^-$ (3)	-2312 \pm 41	314
PO_3^- (15,19)	-943 \pm 16	433 \pm 51	$K_2S_2O_8^-$ (4)	-2377 \pm 40	303
BO_2^- (13,14)	-709 \pm 16	417 \pm 18	$K_2Cr_2O_8^-$ (5)	-2373 \pm 39	308
CrO_3^- (23)	-675 \pm 27	357 \pm 31	$Cr_2O_6^-$ (6)	-1444 \pm 63	451
CrO_4^- (24)	-789 \pm 30		$KCr_2O_7^-$ (7)	-1820 \pm 55	504
ReO_4^- (16)	-934 \pm 23		$NaP_2O_6^-$ (8)	-2060 \pm 37	257
$NaSO_4^-$ (II)	-972 \pm 12		$NaP_2O_5^-$ (20)	-1780 \pm 50	275
KSO_4^- (12)	-992 \pm 11		$NaP_2O_4^-$ (21)	-1489 \pm 72	259
$KCrO_4^-$ (17,18)	-998 \pm 16		$K_2Cr_2O_7^-$ (22)	-2383 \pm 57	324

a - относится к соответствующей нейтральной молекуле
 б - относится к процессу $MA_2 = MA + A^-$

известна из литературы. Тогда

$$K_{27} = K_{28} \cdot p(KACF_4) \cdot \frac{I(K^+) I(ReO_4^-) M(ReO_4^-)}{I(K^+) I(ACF_4) M(ACF_4)}$$

где $I(K^+)$ - ионный ток из камеры с переносом калия, $I'(K^+)$ - ионный ток из камеры с $KACF_4$.

Получено $\Delta_f H^\circ(27) = -688 \pm 25$ и $\Delta_f H^\circ(ReO_4^-) = -928 \pm 27$ кДж/моль в хорошем согласии с энтальпией образования, определенной через ионно-молекулярные равновесия. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о применимости данного подхода. Однако, необходимо отметить, что проведение эксперимента в этом случае значительно усложнено, и хотя данный метод интересен с методической стороны, применение его в практической работе неэффективно.

КОНЦЕНТРАЦИЯ АНИОНОВ В НАСЫЩЕННЫХ ПАРАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. В таблице 3 приведены оцененные давления анионов в насыщенных парах. Расчет выполнен двумя способами.

1) Произведена оценка коэффициента чувствительности нашего прибора (точность два-три порядка)

$$I_e(A) \cdot 5 \cdot 10^4 = I_m(A) = p(Pa)$$

где I_e - измеряемый ток на электрометре, I_m - на выходе умножителя.

2) Сделан расчет давлений ионов в предположении электронейтральности пара $p(M^+) = p(A^-) + p(e)$

Для упрощения расчетов принято, что ионы M^+ и A^- имеют макси-

ТАБЛИЦА 3. ДАВЛЕНИЕ АНИОНОВ В НАСЫЩЕННЫХ ПАРАХ СОЛЕЙ (Па)

соединение MA	T K	p(MA)	p(M)	p(A) ^a	p(e) ^a	p(A) ^б
NaBO ₂	1100	0.2	1·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁹	7·10 ⁻¹⁶	6·10 ⁻⁹
KBO ₂	1000	0.3	3·10 ⁻⁸	9·10 ⁻⁹	5·10 ⁻¹⁶	2·10 ⁻⁹
Na ₂ SO ₄	1350	0.5	0.7	4·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁷	2·10 ⁻¹¹
K ₂ SO ₄	1300	0.6	0.2	8·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁹
K ₂ CrO ₄	1200	0.2	0.04	8·10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁷	3·10 ⁻¹⁰
NaPO ₃	1100	0.04	7·10 ⁻⁷	9·10 ⁻⁹	2·10 ⁻¹⁶	6·10 ⁻⁹

a - расчет из электронейтральности пара. Для солей двухосновных кислот A⁻ - продукт диссоциации соли по первой ступени
б - оценено через коэффициент чувствительности

маленькую концентрацию по сравнению с остальными ионами. При вычислениях использованы константы равновесия

$$[MA] = M^+ + A^-$$

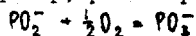
$$M = M^+ + e$$

которые вычислены при использовании энтальпий образования отрицательных ионов, определенных в настоящей работе.

Выполненные оценки показывают, что давление анионов на семь-восемь порядков меньше, чем давления нейтральных продуктов испарения. Между солями одно- и двухосновных кислот есть существенное отличие в давлении электронов. Если в первом случае давлением электронов можно пренебречь, то для солей двухосновных кислот давление электронов больше, чем давления анионов.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ИСПАРЕНИИ МЕТАФОСФАТА НАТРИЯ

Наличие таких пар ионов как SO₂⁻, SO₃⁻ и SO₄⁻, PO₂⁻ и PO₃⁻, CrO₃⁻ и CrO₄⁻ в насыщенных парах неорганических соединений позволяет предложить простой способ определения давления кислорода. Например, рассмотрим равновесие



Константу данного равновесия можно рассчитать из определенных выше энтальпий образования и термодинамических функций. Тогда, измерив отношение давлений PO₃⁻ и PO₂⁻ можно вычислить давление кислорода

$$p(O_2) = \left[\frac{p(PO_3^-)}{p(PO_2^-)} \cdot \frac{1}{K} \right]^2$$

В качестве примера использования ионно-молекулярных равновесий для определения давления кислорода выбрано испарение метафосфата натрия. Этот процесс изучался во многих работах (например [3,4])

и надежно установлено, что испарение NaPO_3 (как и других фосфатов) зависит от материала используемого тигля: в одних условиях газовая фаза состоит из молекул NaPO_3 , а в других из NaPO_2 . Рассмотрим уравнение равновесия



Очевидно, что изменение соотношения давлений NaPO_3 и NaPO_2 может произойти только при изменении давления кислорода. Однако, ранее при изучении испарения метафосфата натрия давление кислорода не измерялось, поскольку оно слишком мало.

Давление кислорода, устанавливающееся при испарении метафосфата натрия, рассчитано из отношения ионных токов PO_3^- и PO_2^- (см. табл. 4). Ионно-молекулярные равновесия действительно показывают уменьшение давления кислорода (на шесть порядков) и, следовательно, увеличение отношения давлений $p(\text{NaPO}_3)/p(\text{NaPO}_2)$ (на три порядка) при переходе от платинового к молибденовому и никелевому тиглям в полном соответствии с литературными данными [3,4]. Косвенно увеличение давления NaPO_2 в никелевом и молибденовом тиглях показывает появление ионов NaP_2O_5^- и NaP_2O_4^- , которые отсутствовали в платиновом тигле.

Данный пример - испарение метафосфата натрия - хорошо демонстрирует возможности метода ионно-молекулярных равновесий. Пара ионов PO_3^- и PO_2^- помогла измерить давление кислорода от 10^{-4} до 10^{-13} Па. Динамический диапазон составил семь порядков, и, по всей видимости, это не предел, так как не видно принципиальных ограничений как сверху, так и снизу.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ NaPO_2 . Аналогичным образом, через отношение ионных токов PO_3^- и PO_2^- , определено давление кислорода, устанавливающееся при испарении метафосфата натрия из молибденового тигля с добавкой серебра. Ранее в подобных условиях методом высокотемпературной масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом измерены давления NaPO_2 и NaPO_3 . При объединении результатов этих экспериментов рассчитана константа равновесия (29). По III закону получена энтальпия реакции

$$\Delta H^\circ(29) = -283 \pm 20 \text{ и } \Delta_1 H^\circ(\text{NaPO}_2) = -577 \pm 24 \text{ кДж/моль.}$$

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ. Широкое распространение получили расчеты энергии кристаллической решетки $U_{кр}$ и энергии гетеролитической диссоциации U_g на основе ионных представлений.

ТАБЛИЦА 4. ДАВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА, УСТАНАВЛИВАЮЩЕЕСЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ МЕТАФОСФАТА НАТРИЯ (Па)

тигель	T K	$\ln \frac{I(PO_2^-)}{I(PO_4^{3-})}$	s:	n:	p(O ₂)
Pt	1070	9.88	-	1	$1.1 \cdot 10^{-6}$
	1118	9.78	0.28	4	$1.6 \cdot 10^{-5}$
	1164	9.18	0.13	3	$6.1 \cdot 10^{-5}$
Ni	1023	3.25	0.27	2	$8.6 \cdot 10^{-14}$
	1070	3.27	0.16	3	$2.0 \cdot 10^{-12}$
	1118	3.11	0.12	3	$2.6 \cdot 10^{-11}$
	1164	2.96	0.11	3	$2.4 \cdot 10^{-10}$
Mo	1023	2.56	-	1	$2.2 \cdot 10^{-14}$
	1070	2.26	0.07	3	$2.6 \cdot 10^{-13}$
	1118	2.30	0.07	4	$5.1 \cdot 10^{-12}$
	1164	2.05	0.23	3	$3.9 \cdot 10^{-11}$
	1210	2.04	0.16	3	$4.0 \cdot 10^{-10}$

s_i - стандартное отклонение, n_i - число точек

$$\begin{aligned}
 [MA] &= M^+ + A^- & U_{кр} &= \Delta H^\circ \\
 \Delta_f H^\circ(MA, r) &= \Delta_f H^\circ(M^+) + \Delta_f H^\circ(A^-) - U_{кр} \\
 MA &= M^+ + A^- & U_{кр} &= \Delta H^\circ \\
 \Delta_f H^\circ(MA, r) &= \Delta_f H^\circ(M^+) + \Delta_f H^\circ(A^-) - U_{кр}
 \end{aligned}$$

Для практического использования этих энергий необходимы энтальпии образования отрицательных ионов. С одной стороны, $\Delta_f H^\circ(B^-)$ необходима для расчета энтальпии образования соединения из рассчитанных $U_{кр}$ и $U_{гз}$, а с другой стороны, для проверки правильности выбора параметров ионных потенциальных функций (при известной энтальпии образования соединения MA).

Однако, в настоящее время, нет экспериментально определенных энтальпий образования двухзарядных анионов, поэтому вопрос проверки расчета $U_{кр}$ и $U_{гз}$ для солей двухосновных кислот остается открытым. Нами впервые зарегистрированы анионы $NaSO_4^-$, KSO_4^- , $KCrO_4^-$ и определены их энтальпии образования. Это позволит провести расчеты энергии кристаллической решетки



и энергии гетеролитической диссоциации



где $M = Na, K$; $X = S, Cr$, для диссоциации солей двухосновных кислот по первой ступени, и использовать их в качестве критерия применимости таких расчетов к солям двухосновных кислот.

Рассчитаны теоретические энергии $U_{кр}^{теор}(30)$ и $U_{гб}^{теор}(31)$

$$U^{теор} = U_{гн} - U_{ет} + U_{дмк} + U_{пол}$$

с использованием двух разных ионных потенциальных функций - Дженкинса [5,6] и Беллевой [7]. Эти значения сопоставлены с экспериментальными энергиями $U_{кр}^{эк}(30)$ и $U_{гб}^{эк}(31)$, рассчитанных из определенных нами энтальпий образования анионов (см. табл. 5,6).

Сопоставим энергии кулоновского взаимодействия $U_{гн}^{эп}(30)$ и $U_{гн}^{гб}(31)$ с экспериментальными энергиями $U_{кр}^{эк}$ и $U_{гб}^{эк}$. Кулоновские энергии в основном правильно воспроизводят экспериментальные энергии ($U^{эп}/U_{гн} \approx 90\%$) и передают закономерность изменения экспериментальных энергий во всех трех молекулах. Это означает, что наши результаты по энтальпиям образования $NaSO_4^-$, KSO_4^- и $KCrO_4^-$ хорошо согласуются с общепринятыми ионными представлениями о солях щелочных металлов.

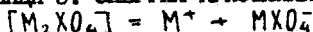
Учет остальных взаимодействий приводит к количественному согласию энергии гетеролитической диссоциации с экспериментальной (точность $\approx 98\%$). Согласование энергии кристаллической решетки несколько хуже, здесь можно говорить только о качественных закономерностях. Такое различие показывает, что обе ионные функции - Дженкинса и Беллевой - недостаточно хороши, они не воспроизводят энтальпии сублимации соответствующих солей. Причина этого, по всей видимости, кроется в выбранных потенциалах отталкивания - они правильно работают на малых расстояниях (в газофазных молекулах) и дают завышенное значение на более длинных расстояниях (при переходе газ - кристалл равновесные расстояния увеличиваются).

Совпадение теоретической и экспериментальной энергий гетеролитической диссоциации дает уверенность, что расчет энергии реакции



с этими потенциальными функциями приведет к значению близкому к истинному. Такой расчет произведен только для потенциальной функции Беллевой, поскольку для нее согласие $U_{гб}^{теор}(31)$ и $U_{гб}^{эк}(31)$ лучше, чем для функции Дженкинса. На этой основе мы получили оценки энтальпий образования SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 5. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (кДж/моль)

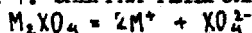


	Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		K ₂ CrO ₄	
	Дженкинс	Беляева	Дженкинс	Беляева	Дженкинс	Беляева
U _{эл}	1125	1104	1017	973	995	1150
U _{теор}	903	968	877	851	861	1050
U _{экс}	1008		944		907	

ТАБЛИЦА 6. ЭНЕРГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ (кДж/моль)



	Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		K ₂ CrO ₄	
	Дженкинс	Беляева	Дженкинс	Беляева	Дженкинс	Беляева
U _{эл}	726	717	669	662	660	639
U _{теор}	645	662	576	607	567	576
U _{экс}	658		599		578	

ТАБЛИЦА 7. ЭНЕРГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ (кДж/моль)^a

	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	K ₂ CrO ₄
U _{эл}	1692	1557	1509
U _{теор}	1582	1451	1390
Δ _f H ⁰ (XO ₄ ²⁻)	-651	-648	-694

a - использована ионная функция Беляевой



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1) Установлено, что в насыщенном паре солей щелочных металлов одноосновных кислот MXO_n присутствуют анионы XO_n^- и $MX_2O_{2n}^-$ ($M=Na, K$; $X=B, P$); в насыщенном паре солей щелочных металлов двухосновных кислот M_2XO_4 присутствуют анионы MXO_4^- , $M_2X_2O_8^-$ и XO_4^{2-} ($n=4$) ($M=Na, K$; $X=S, Cr$).

2) Впервые определены энтальпии образования анионов SO_4^- , PO_4^- , CrO_4^- , $NaSO_4^-$, KSO_4^- , $KCrO_4^-$.

3) Уточнены энтальпии образования анионов SO_3^- , PO_2^- , CrO_3^- , ReO_2^- , ReO_4^- .

4) Методом ионно-молекулярных равновесий определено давление кислорода, устанавливающееся над метафосфатом натрия при испарении из разных тиглей в интервале давлений от 10^{-5} до 10^{-13} Па. На основе измеренных давлений кислорода определена энтальпия образования молекулы $NaPO_2$.

5) Разработана методика прямого измерения константы равновесия реакции гетеролитической диссоциации и определена энтальпия образования аниона ReO_4^- .

6) Проведены расчеты энергии кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для сульфата натрия и калия и хромата калия. Оценены энтальпии образования двухзарядных анионов SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} .

ЛИТЕРАТУРА

1. I. L. N. Sidorov, M. I. Nikitin, E. V. Skokan, I. D. Sorokin. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1980, v.35, N 3/4, p.203-214
2. I. L. N. Sidorov, I. D. Sorokin, M. I. Nikitin, E. V. Skokan. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1981, v.39, N3, p.311-325
3. J. S. Ogden, S. J. Williams. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, N4, p.825-831
4. L. Bancivenni, K. A. Gingerich. J. Mol. Struct. 1983, v.98, N3/4, p.195-200
5. H. D. B. Jenkins. Mol. Phys. 1975, v.30, N6, p.1843-1852
6. H. D. B. Jenkins, A. Winsor, T. C. Waddington. J. Phys. Chem. 1975, v.79, N6, p.578-584
7. А. А. Беляева, М. И. Дворкин, Л. Д. Щерба. Оптика и спектроскопия. 1975, т.38, №2, с.308-314.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. И. Д. Сорокин, М. И. Никитин, Е. В. Скокан, Е. Б. Рудный, Л. Н. Сидоров. Теплоты образования газообразных ионов ReO_4^- и PO_3^- . Тезисы доклада на III Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, Ленинград, 15-19.12.81, с.113

2. Е.Б.Рудный. Газофазовые реакции анионного обмена и определенные энтальпии образования BO_2^- , PO_2^- , ReO_4^- . Материалы конференции молодых ученых Химического ф-та МГУ, Москва, 25-28.1.83. Рукопись деп. в ВИНТИ №7085-83 от 28.12.83, ч.1, с.100-103
3. Л.Н.Сидоров, Е.Б.Рудный, М.И.Никитин, И.Д.Сорокин. Газофазные реакции анионного обмена и определение энтальпии образования PO_2^- , BO_2^- , ReO_4^- . ДАН СССР, 1983, т.272, №5, с.1172-1175
4. Е.Б.Рудный. Средство к электрону оксидов серы и хрома. Материалы конференции молодых ученых Химического ф-та МГУ, Москва, 1-3.02.84. Рукопись деп. в ВИНТИ №6054-84 от 30.08.84, ч.11, с.360-363
5. Е.Б.Рудный, Л.Н.Сидоров, О.М.Вовк, М.Милетич. Энтальпии образования отрицательных ионов оксидов серы и хрома. В кн.: Проблемы калориметрии и химической термодинамики. Доклады на X Всесоюзной конференции, Москва, 12-14.06.84, т.2, с.472-474
6. Е.Б.Рудный, О.М.Вовк, Л.Н.Сидоров, И.Д.Сорокин, А.С.Алиханян. Механизм испарения метафосфата натрия. Тезисы доклада на XI Всесоюзной конференции по фосфатам "Фосфаты-84", Алма-Ата, 18-21.09.84, ч.11, с.416
7. Е.Б.Рудный. Определение энтальпий реакций из констант равновесия. Второй закон или третий? Расширенные тезисы докладов У Всесоюзной школы "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий", Новосибирск 28.01.-1.02.85, ч.1, с.105-109

А-66234 от 09.04.85г