

УДК 541.51

ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ П ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
 SO_3^- , SO_3^- , KSO_3^-

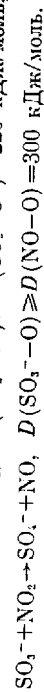
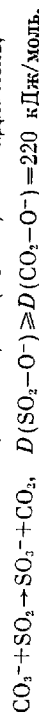
Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Воин О. М.

Измерены константы равновесия газовых ионно-молекулярных реакций в насыщенном паре сульфата калия с участием ионов SO_3^- , SO_3^- , SO_3^- , KSO_3^- , K_2SO_4 . Определены энтальпии образования ионов $\Delta H_f^\circ(SO_3^-) = -601,1 \pm 7,4$; $\Delta H_f^\circ(SO_3^-) = -744,1 \pm 9,8$; $\Delta H_f^\circ(KSO_3^-) = -392,3 \pm 11,0$ кДж/моль. Проведен анализ возможных погрешностей полученных величин.

В последнее время определены энтальпии образования для ряда фторидных [1] и кислородных [2] отрицательных ионов в газовой фазе, что позволяет рассчитать для ряда соединений важную характеристику — энергию диссоциации на положительные и отрицательные ионы. Эта величина представляет большой интерес, так как она позволяет исследовать потенциальные возможности ионной модели для предсказания свойств солей щелочных металлов.

Экспериментальные результаты получены только для одноосновных солей, поэтому предпринято данное исследование отрицательных ионов в насыщенном паре двухосновной соли K_2SO_4 . Зарегистрированы ионы SO_3^- , SO_3^- , SO_3^- , KSO_3^- и K_2SO_4 , двухзарядных ионов в газовой фазе не обнаружено. Как и следовало ожидать, двухосновные соли в газовой фазе диссоциируют только по первой ступени. Присутствие однозарядных ионов оксидов серы увеличило интерес авторов к исследованию, так как эти ионы играют большую роль в химии ионосферы. Считают, что ион SO_3^- наряду с NO_3^- и CO_3^- будет замыкать цепочки ионно-молекулярных превращений в случае присутствия примесей серы [3].

Кратко рассмотрим имеющиеся литературные данные об отрицательных ионах оксидов серы. Энтальпия образования SO_3^- надежно определена методом фотоэлектронной спектроскопии отрицательных ионов и получена в [4]. Значительно меньше изучены SO_3^- и SO_3^- . В [5] определен порог реакции $SO_3 + Cs = SO_3^- + Cs^+$, откуда получена нижняя граница сродства к электрону SO_3 : $EA \geq 164$ кДж/моль. Энтальпия образования SO_3^- неизвестна. В [3] измерены константы скорости некоторых ионно-молекулярных реакций с участием SO_3^- и SO_3^- . Если считать протекание реакции признаком того, что энтальпия реакции отрицательна $\Delta H_f^\circ < 0$, то можно получить ряд неравенств и записать их в терминах энергий разрывов связей



Отметим, что в [6, 7] изучались ионно-молекулярные равновесия в насыщенном паре K_2SO_4 с участием положительных ионов. Обнаружены ионы K^+ и $K_2SO_4^+$ и определена энергия отрыва иона калия $D(K^+ - K_2SO_4) = 205$ кДж/моль.

Эксперимент. Для исследований используется масс-спектрометр МХ-1303, приспособленный для изучения ионно-молекулярных равновесий [8]. Испарение сульфата калия марки «ХУ» проводилось из платино-

Параметры работы ионного источника (обозначения см. на рисунке) и масс-спектр отрицательных ионов

Номер режима	1 ²	2 ²	3 ²	4 ²
R_1 , мм	0,2	0,2	0,2	1,5
R_2 , мм	1,5	1,5	1,5	1,5
L_1 , В/мм	0	14	260	44
L_2 , В/мм	17	47	73	87
z , мм	0	0,8	3,3	42
$I(^{32}\text{SO}_4^-)$, 1	65	130	62	240
$I(^{32}\text{SO}_2^-)$, 1	130	300	130	520
$I(^{32}\text{SO}_3^-)$, 1	3	7	3	41
$I(^{32}\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^-)$, 1	100	230	95	340
$I(^{32}\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-)$, 1	3	6	3	4

¹ Ионные токи ($\times 10^{11}$ А), измеренные с помощью умножителя; $\gamma(\text{SO}_3^-) = I_m / I_s = 2,5-10$.
² Ионные токи при $T = 1260$ К.
³ Ионные токи при $T = 1261,8$ К.

ные токи измерялись на электрометре

$$\ln [\gamma(\text{KSO}_4^-) / \gamma(\text{SO}_2^-)] = -0,36; \quad s = 0,15; \quad n = 2;$$

$$\frac{1}{2} \ln [M(\text{SO}_2^-) / M(\text{KSO}_4^-)] = -0,37;$$

$$\ln [\gamma(\text{SO}_2^-) / \gamma(\text{SO}_3^-)] = -0,11; \quad s = 0,10; \quad n = 2;$$

$$\frac{1}{2} \ln [M(\text{SO}_2^-) / M(\text{SO}_3^-)] = -0,11;$$

где s — стандартное отклонение для одного измерения, n — число измерений. Как видно, результаты не противоречат принятому отношению коэффициентов умножения.

В каждом режиме работы ионные токи записывались для нескольких значений температуры. Температура менялась скачкообразно на 50–100 К. Первичная обработка экспериментальных данных. По измеренным величинам ионных токов рассчитывались константы равновесия следующих реакций:



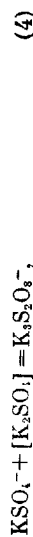
$$\ln K_p(1) = \ln [I(^{32}\text{SO}_3^-) / I(^{32}\text{SO}_2^-)] - \frac{1}{2} \ln p(\text{O}_2) + \ln 1,25;$$



$$\ln K_p(2) = \ln [I(^{32}\text{SO}_4^-) / I(^{32}\text{SO}_2^-)] - \ln p(\text{O}_2) + \ln 1,5;$$



$$\ln K_p(3) = \ln [I(^{32}\text{KSO}_4^-) / I(^{32}\text{SO}_2^-)] - \ln p(\text{O}_2) - \ln p(\text{K}) + \ln 2,266;$$



$$\ln K_p(4) = \ln [I(^{32}\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-) / I(^{32}\text{KSO}_4^-)] - \ln 0,36.$$

Переход от отношений ионных токов к отношениям давлений осуществляется по формуле [9]

$$p(A^-) / p(B^-) = [I_m(A^-) / I_m(B^-)] [M(A) / M(B)]^{1/n} \times [\gamma(B^-) / \gamma(A^-)] [i(B^-) / i(A^-)].$$

где i — содержание измераемого изотопа. Отсюда получались числовые константы, приведенные в уравнениях (1)–(4).

При каждой температуре масс-спектр записывался несколько раз. Проводилось усреднение логарифмов отношений ионных токов и рассчитывалось стандартное отклонение логарифма отношения для одного измерения. Затем, согласно уравнениям (1)–(4), рассчитывались константы. (Расчет давлений К и O_2 см. в Приложении 2.)

Полученные таким образом данные сведены в табл. 2, где приведены

вого тигля размерами 12×12 мм с отношением площади испарения к площади диффузионного отверстия от 900 до 16. Температура тигля измерялась с помощью приваренной платина-платино-дышевой (10% Rh) термопары. Термометра калибровалась в точке плавления Al. Погрешность измерения температуры оценивается в ± 3 К. Постоянство температуры тигля обеспечивалось с помощью автоматического регулирующего устройства ВРТ-3, устойчивость температуры ± 1 К.

Схема ионного источника приведена на рисунке. В тигле и в выпрявленном электроде сделаны концентрические отверстия, а в электродах L_2-L_4 щели шириной 1,5 мм. Отметим, что в тигель проникает электрическое поле [9], т. е. эквипотенциаль $U > U_0$ будет иметь вид, подобный

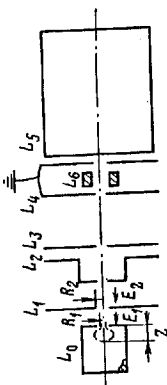


Схема ионного источника: L_0 — тигель, потенциал $U_0 = -2$ кВ; L_1, L_2, L_3 — фокусирующие электроды, $U_1 = -1,8$ – $-1,0$ кВ, $U_2 = -1,4$ – $-0,9$ кВ; L_4 — выпрявляющий электрод, $U_4 = -2$ – $-1,3$ кВ; L_5 — выходная щель, $U_5 = 0$; L_6 — пластины отклоняющего конденсатора, $U_6 = -40$ – -40 В, $U_6 = -150$ – -150 В

штриховой линии на рисунке. Пространство тигля как бы разделяется на две зоны с разными электрическими полями. Определим малое и большое поля. В качестве меры поля можно взять тепловую энергию движущегося иона $\approx kT$. Тогда энергия, приобретаемая ионом в малом поле $e(U-U_0) = e\Delta U < kT$. Для количественных расчетов возьмем $e\Delta U = 0,2kT$. Тогда при $T = 1200$ К получаем границу малого поля $\Delta U = 0,02$ В.

В качестве меры проникновения поля в камеру можно взять расстояние z (см. рисунок) на оси тигля, где проходит эквипотенциаль U , такая, что $U-U_0 = 0,02$ В. Для расчета этой величины воспользуемся формулой распределения потенциала на оси диафрагмы [10]

$$\Delta U = -\frac{E_1 z}{2} + \frac{R_1 E_1}{\pi} \left(\frac{z}{R_1} \operatorname{arctg} \frac{z}{R_1} + 1 \right) = 0,02.$$

С подобным источником выполнено много измерений ионно-молекулярных равновесий с участием как положительных (см. обзор [14]), так и отрицательных ионов (см. обзор [4]). В [8] при изучении системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ показано наличие равновесия между нейтральными и отрицательно заряженными компонентами насыщенного пара. Однако в работах имеются расхождения в выборе условий для проведения измерений (см. дискуссию в [12]). Поэтому авторами данной работы проведено исследование методического характера с целью изучения возможных изменений в отношении ионных токов отрицательных ионов при равных условиях работы ионного источника. Выбрано четыре режима его работы. Их параметры приведены в табл. 1. Как видно, последовательно увеличивалось проникновение поля в камеру. В четвертом режиме на расстоянии $z = 12$ мм (граница тигля) потенциал эквипотенциаль $U = 1999,95$ В, т. е. $\Delta U = 0,05$ В $= 0,5 kT$. Это означает, что пространство тигля с малым полем практически отсутствует.

Зарегистрированы отрицательные ионы SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , KSO_4^- , $\text{K}_3\text{S}_2\text{O}_8^-$. Ионные токи измерялись с помощью электронного умножителя ВЭУ-6. Отношения «истинных» ионных токов можно получить следующим образом:

$$I_s(A^-) / I_s(B^-) = [I_m(A^-) / I_m(B^-)] [\gamma(B^-) / \gamma(A^-)],$$

где I_m — ток, измеренный с помощью умножителя; I_s — электрометрический ток; $\gamma(B^-) / \gamma(A^-) = [M(A) / M(B)]^{1/n}$. Для проверки последнего равенства ион-

Результаты первичной обработки экспериментальных данных

Т. К	(1)				(2)				(3)				(4)			
	R ln K _i	σ _i	n _i	ν _i	R ln K _i	σ _i	n _i	ν _i	R ln K _i	σ _i	n _i	ν _i	R ln K _i	σ _i	n _i	ν _i
1218.8	76.06	0.50	3	—	88.40	0.46	4	—	271.58	0.35	3	—	-20.30	0.59	4	—
1326.1	63.38	0.12	4	—	—	—	—	—	227.91	0.29	4	—	—	—	—	—
1163.9	84.39	—	1	—	—	—	—	—	288.96	—	1	—	—	—	—	—
1194.4	81.60	0.76	2	—	—	—	—	—	286.07	0.80	2	—	—	—	—	—
1236.9	74.76	—	1	—	108.13	—	—	—	264.75	—	1	—	-24.17	—	—	—
1326.1	65.24	0.62	3	—	91.15	0.90	3	—	229.24	0.17	3	—	-22.58	0.27	3	—
1191.4	80.96	1.22	2	—	—	—	—	—	286.56	0.53	2	—	—	—	—	—
1236.9	75.01	0.09	2	—	108.35	—	—	—	265.61	1.35	2	—	-21.68	—	—	—
1281.8	69.29	0.02	2	—	98.13	1.79	2	—	246.70	1.25	2	—	-20.74	0.03	2	—
1326.1	61.20	0.43	2	—	89.62	0.67	2	—	227.62	0.41	2	—	-20.51	0.27	2	—
1089.3	95.72	0.60	2	—	—	—	—	—	335.61	0.94	2	—	—	—	—	—
1145.4	88.24	—	1	—	128.75	—	—	—	306.91	—	1	—	-30.37	—	—	—
1163.9	84.40	0.37	2	—	122.08	0.89	2	—	295.58	0.46	2	—	-32.69	1.67	2	—
1236.9	75.41	0.72	4	—	108.84	1.93	4	—	263.67	0.60	4	—	-28.49	1.65	3	—
1281.8	68.94	—	1	—	98.47	—	—	—	243.54	—	1	—	-28.05	—	—	—

σ_i — стандартное отклонение, ν_i — число измерений.

не безразмерные логарифмы констант, а величины $Y = R \ln K$, имеющие размерность Дж/моль·К ($R = 8,31441$ Дж/моль·К [4]).

$$Y = R \ln K, \quad \bar{Y}_i = \sum_j Y_{ij} / n_i, \quad s_i = \left[\sum_j (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 / \nu_i \right]^{1/2}, \quad \nu_i = n_i - 1.$$

Здесь $j=1, \dots, n_i$ — число измерений при данной температуре; s_i — стандартное отклонение для одного измерения; ν_i — число степеней свободы. Стандартные отклонения имеют размерность в Дж/моль·К. Погрешность в $Y = R \ln K$ величиной 1 Дж/моль·К предполагает погрешность в константе 13%, в 2 Дж/моль·К — 24%, в 0,5 Дж/моль·К — 6%.

Обработка результатов. В работе было принято, что все измеренные логарифмы констант равновесия имеют одинаковое предельное стандартное отклонение σ, для одного измерения независимо от температуры, режима и реакции. Величина σ, отражает случайный разброс константы, который возникает из-за наличия нестабильностей в масс-спектрометре, т. е. σ, не должна меняться для одного и того же прибора. В качестве ее оценки использовали объединенное стандартное отклонение

$$s_p = \left(\sum_i s_i^2 \nu_i / \sum_i \nu_i \right)^{1/2} = 0,93 \text{ Дж/моль·К}, \quad \nu_p = \sum_i \nu_i = 58.$$

Суммирование проводилось по всем реакциям, температурам и режимам. Полученная величина соответствует погрешности в константе равновесия для одного измерения (13%). К сожалению, в работах по высокотемпературной масс-спектрометрии, как правило, подобные величины не рассчитываются и потому нет возможности сравнить полученное значение с литературными данными.

Для описания измеренных констант равновесия использовались две модели. Первая — обработка констант равновесия по II закону термодинамики

$$Y^{II} = R \ln K = -\Delta H_T^0(II) / T + \Delta S_T^0(II). \quad (5)$$

Стандартные отклонения регрессии (в Дж/моль·К)

Режим	Реакция			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1	0,71(2)	1,44(1)	0,47(2)	1,90(1)
2	1,19(3)	—	1,53(1)	1,15(3)
3	0,41(2)	0,54(1)	0,85(2)	0,58(1)
4	0,82(3)	1,12(4)	1,34(3)	1,89(2)

В скобках приведено число степеней свободы.

Энтальпии реакций (1)–(4) (в кДж/моль)

Режим	Реакция			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1	188,0(10,7)	199,9	342,5	637,8(10,7)
2	186,9(8,1)	201,5	345,6	604,7(8,1)
3	197,1(10,7)	201,0	344,6(17,2)	688,5(10,3)
4	189,7(6,3)	200,8	297,5(10,5)	343,0

В скобках приведено стандартное отклонение.

Здесь определяются параметры $\Delta H_T^0(II)$ и $\Delta S_T^0(II)$. Для их определения минимизируется остаточная сумма квадратов $\left[\sum_i (Y_i^{II} - \bar{Y}_i)^2 n_i \right]$, что приводит к стандартному решению. Вторая модель — обработка констант равновесия по III закону термодинамики

$$Y^{III} = R \ln K = -\Delta H_0^0(III) / T + \Delta \Phi_T^0(III), \quad (6)$$

где априори задается один параметр $\Delta \Phi_T^0(III)$ и определяется ΔH_0^0 . Для этого нужно минимизировать, как и в предыдущем случае, остаточную сумму квадратов $\sum_i (Y_i^{III} - \bar{Y}_i)^2 n_i$, что дает

$$\Delta H_0^0(III) = - \left[\sum_i (\bar{Y}_i - \Delta \Phi_T^0) n_i T_i^{-1} \right] / \sum_i n_i T_i^{-2}. \quad (7)$$

Последняя формула несколько отличается от общепринятой в высокотемпературных масс-спектральных исследованиях

$$\Delta H_0^0(III) = - \left[\sum_i (\bar{Y}_i - \Delta \Phi_T^0) n_i T_i \right] / \sum_i n_i. \quad (8)$$

Общепринятая формула получается при минимизации остаточной суммы квадратов вида $\sum_i (Y_i^{III} - \bar{Y}_i)^2 n_i T_i$, в которую константы входят с весами — температурами. Таким образом, формула (8) предполагает неравноценность констант. Константы равновесия, измеренные при более высоких температурах, вносят больший вклад в результат в то время как формула (7), предлагаемая в данной работе свободна от этого недостатка. Для обеих моделей вычислялись стандартные отклонения регрессии

$$s_r^{II} = \left[\sum_i (Y_i^{II} - \bar{Y}_i)^2 n_i / (N-2) \right]^{1/2}, \quad s_r^{III} = \left[\sum_i (Y_i^{III} - \bar{Y}_i)^2 n_i / (N-1) \right]^{1/2}.$$

Эти величины показывают среднее отклонение измеренных констант равновесия от уравнений (5) и (6) соответственно и служат также оценками для предельного стандартного отклонения σ, одного измерения [13].

Вспомогательная термодинамическая информация [4]

Соединение	кДж / моль		Дж / моль·К	
	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta(\Delta_f H^\circ)$	Φ_{1300}°	$\Delta\Phi_{1300}^\circ$
[K ₂ SO ₄]	-1427,183	0,5	274,152	1,6
SO ₂	-294,264	0,2	272,740	0,2
O ₂	0	0	167,526	0,02
K	89,894	0,5	170,052	0,02
SO ₂ ⁻	-400,064	3,5	281,800	2,0

Это позволяет использовать отношения s_r^{II}/s_r , s_r^{III}/s_r и s_r^{IV}/s_r для проверки адекватности моделей и сравнения моделей между собой.

Величины s_r^{II} и s_r^{III} приведены в табл. 3, $\Delta H_r^\circ(II)$ и $\Delta H_r^\circ(III)$ — в табл. 4. Энтальпии реакций, полученные по II и III законам, можно сравнивать непосредственно, так как для реакций (1) — (3) измененные энтальпии $\Delta H_r^\circ - \Delta H_r^\circ$ составляет ≈ 1 кДж/моль.

Отметим, что III закон дает хорошее согласование в реакциях (4) — (3) для всех режимов. Это соответствует тому, что максимальное отличие в константах реакций (1) — (3) в разных режимах достигает 40%. Это больше, чем статистический разброс — 13% ($s_r = 0,93$ Дж/моль·К). В константах равновесия присутствует систематическая погрешность, связанная с работой масс-спектрометра, и величина 40% характеризует эту систематическую ошибку. Отсюда следует, что систематическая погрешность в константах равновесия (1) — (3), связанная с работой ионного источника, не превышает 40% или 3 Дж/моль·К в величине $R \ln K$.

Проведем сравнение режимов между собой. Из отношения s_r^{II}/s_r видно, что прямая линия адекватно описывает экспериментальные константы во всех режимах. Однако наклон этой прямой ($\Delta H_r^\circ(II)$) различен, по ходу наклона одинаков во всех четырех реакциях. Отсюда следует, что в некоторых режимах присутствует систематическая погрешность в ходе константы с температурой. В качестве оценки режима возьмем согласно II и III законов. Как видно (табл. 3, 4), наилучшее согласие в реакциях (1) — (3) достигается в режиме 3. Отсюда отношения конных токов, измеренных в режиме 3, ближе всего к равновесному отношению двучленных ионов. На данный момент не совсем ясно, какое именно отличие режима 3 от остальных привело к такому результату. Поэтому ограничимся лишь константой факторов, без детального рассмотрения этого вопроса.

Обсуждение результатов. В табл. 5 приведена вспомогательная термодинамическая информация, использованная в данной работе. В качестве рекомендуемых значений для энтальпий реакций (1) — (3) выбраны значения, полученные в третьем режиме по III закону.

Погрешности этих величин складываются из следующих факторов: случайной ошибки воспроизводимости; систематических погрешностей константы, связанных с ионным источником ΔY_r , с умножителем ΔY_m и с неточностью расчета давлений ΔY_p ; погрешности термодинамических функций $\Delta(\Delta\Phi)$. Так как случайная ошибка в данном случае невелика, ее можно не учитывать; тогда, считая перечисленные погрешности независимыми, можно записать

$$\Delta(\Delta H) = T(\Delta(\Delta\Phi)^2 + \Delta Y_r^2 + \Delta Y_m^2 + \Delta Y_p^2)^{1/2},$$

где $\Delta(\Delta\Phi)$ рассчитывалось на основе табл. 5 и Приложения 1; ΔY_r на основании предыдущего раздела оценено в 3 Дж/моль·К; ΔY_m для реакций (1) и (3) оценивается в 1,6 Дж/моль·К, а для реакции (2) — в 3 Дж/моль·К. Расчет ΔY_p приведен в Приложении 2. Таким образом, получены следующие величины (в кДж/моль):

$$\Delta H_r^\circ(1) = -204,0 \pm 6,5, \Delta H_r^\circ(2) = -344,0 \pm 9,2, \Delta H_r^\circ(3) = -682,1 \pm 10,5.$$

Для иона K₂SO₄⁻ термодинамические функции не рассчитывались. По-

новесия в режиме 3 (в Дж/моль·К),

$$Y(4) = R \ln K_p(4) = -21\,600/T - 4,1.$$

Стандартное отклонение приведенного уравнения регрессии в зависимости от температуры можно рассчитать по следующей формуле:

$$s[Y(4)] = 0,93 \left[\frac{1}{s_r} + (T^{-1} - 1281)^2 / 5,44 \cdot 10^{-3} \right]^{1/2} \text{ Дж/моль·К}.$$

По приведенным выше значениям энтальпий реакций (1) — (3) и данным табл. 5 можно рассчитать энтальпии образования отрицательных ионов

$$\Delta_f H_r^\circ(\text{SO}_2^-) = -601,1 \pm 7,4, \Delta_f H_r^\circ(\text{SO}_3^-) = -744,1 \pm 9,8,$$

$$\Delta_f H_r^\circ(\text{KSO}_3^-) = -992,3 \pm 11,0.$$

Заметим, что энтальпии образования K, O₂, SO₂ и [K₂SO₄], приведенные в справочнике [14], совпадают с использованными в данной работе (4) с точностью до 0,1 кДж/моль.

Используя энтальпии образования O, S, SO, SO₂, S⁻, O⁻, SO⁻ (246,8; 274,8; 4,6; -390,1; 74,4; 105,6; -100,6 кДж/моль при 0 К [4]) и энтальпии ионов, полученные в этой работе, можно рассчитать энергии последовательного разрыва связей (в кДж/моль)

$$D(S-O) = 517, D(S-O^-) = 481, D(S-O) = 422,$$

$$EA(\text{SO}) = 105, D(\text{SO}-\text{O}) = 546, D(\text{SO}-\text{O}^-) = 510,$$

$$D(\text{SO}^--\text{O}) = 546, EA(\text{SO}_2) = 105, D(\text{SO}_2-\text{O}) = 343,$$

$$D(\text{SO}_2-\text{O}^-) = 412, D(\text{SO}_2-\text{O}) = 448, EA(\text{SO}_3) = 211,$$

$$D(\text{SO}_3-\text{O}^-) = 459, D(\text{SO}_3-\text{O}) = 390.$$

В [15] использовалась ионная модель для рассмотрения равновесной геометрии сульфата калия. По предложенной функции потенциальной энергии [15] и равновесной геометрии K₂SO₄ [4] рассчитаны энтальпии реакций (9) и (10)

$$K_2\text{SO}_4 = K^+ + \text{KSO}_4^-, \Delta H_r^\circ = 605 \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

$$K_2\text{SO}_4 = 2K^+ + \text{SO}_4^{2-}, \Delta H_r^\circ = 1448 \text{ кДж/моль}. \quad (10)$$

Экспериментальное значение $\Delta H_r^\circ(9)$ = 599 кДж/моль. (Энтальпии образования K₂SO₄ и K⁺ при 0 К = 1082,2 и 508,7 кДж/моль [4].) Полученное согласие подтверждает правомерность рассмотрения сульфата калия как ионной молекулы. Теперь можно использовать энтальпию реакции (10), рассчитанную по ионной модели, и дать оценку энтальпии образования SO₄²⁻. $\Delta_f H_r^\circ = -652$ кДж/моль. Совпадение теоретического и экспериментального значений энтальпии $\Delta H_r^\circ(9)$ показывает надежность такой оценки.

Полученная величина второго сродства к электрону SO, EA(SO₂⁻) = -92 кДж/моль достаточно велика. Величина второго сродства к электрону кисторота EA(O⁻) = -890 кДж/моль [16] значительно меньше.

Приложение 1

Расчет термодинамических функций. В табл. 6 приведены выбранные молекулярные постоянные для ионов SO₂⁻, SO₃⁻ и KSO₃⁻ в табл. 7 — рассчитанные термодинамические функции.

Для иона SO₂⁻ выбрана структура C_{2v}, R(S-O) = 0,142 нм и $\angle \text{OSO} = 110^\circ$. Этот выбор основан на теоретическом анализе структур молекул XY₂ в [17] и экспериментальных данных для молекул SO₂, CCl₂ и SiCl₂ [18]. Частоты для иона SO₂⁻ оценены на основе закономерностей изменения частот в молекулах SO₂, CF₂, NF₂, ClO₂⁻ [18].

При удалении одного электрона от аниона SO₂²⁻, т. е. при переходе к SO₂⁻, полагается орбитальная вырожденность, что должно привести к искажению тетраэдрической структуры. Авторы предположили, что ион SO₂⁻ будет иметь структуру C_{2v} (как и молекулярная молекула SO₂F₂). Однако произведение главных моментов

Молекулярные постоянные SO₃⁻, SO₄⁻, KSO₄⁻

Ион	Ветл-чина	g ₃	I ₃ / 10 ¹⁷ / р ³ ·см ⁶	v ₁	v ₂	v ₃	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇
SO ₃ ⁻	C _{2v}	2	4130	1000	610	1187 (2)	504 (2)	604 (2)	369 (2)	1099
SO ₄ ⁻	C _{3v}	2	3590	1056	839	534	1178 (2)	230	460	
KSO ₄ ⁻	C _{2v}	1	48700	1099	962	609	520	230	460	1099

v₁ = 609, v₂ = 62, v₃ = 1126, v₄ = 640, v₅ = 262.

Таблица 7

Рассчитанные термодинамические функции

Т, К	Ион		H ⁰ ₂₉₈ -H ⁰ ₀ , р-Дж/моль
	SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	
	11.7	13.4	17.3
	-(G ⁰ _T -H ⁰) / T, Дж/моль·К		
298.15	229.0	238.9	267.5
400	241.1	253.1	285.5
600	260.0	276.2	315.2
800	275.3	295.3	339.5
1000	288.2	312.6	360.2
1200	299.4	325.8	378.1
1400	308.3	338.5	394.0

инерции вычислено для тетраэдрической структуры с R(S-O)=0,147 нм (как в K₂SO₄). Частоты нормальных колебаний SO₄⁻ приняты равными частотам из электронной молекулы SO₄F [48].

Для KSO₄⁻ выбрана структура C_{2v} при допущении, что межъядерные расстояния такие же, как в сульфате калия: R(S-O)=0,147 нм, R(K-O)=0,245 нм, <OSO=109,47° [4]. Частоты нормальных колебаний приняты равными частотам в сульфате калия [4], за исключением трех низких частот, связанных с колебаниями иона K⁺.
Для расчета погрешности термодинамических функций была оценена погрешность в проваждении главных моментов инерции (15, 25 и 30% для SO₃⁻, SO₄⁻ и KSO₄⁻); погрешность всех частот Δν=100 см⁻¹, кроме ν₅ и ν₆(Δν=50 см⁻¹) и ν₇(Δν=20 см⁻¹) в ионе KSO₄⁻. Погрешность приближения гармонической осциллятор-жесткий ротатор оценена, как в [4] (5% от колебательной составляющей Ф_T⁰). В результате получена погрешность определения Ф_T⁰ при 1200 К, равная 3,7; 6,0 и 7,8 Дж/моль·К для ионов SO₃⁻, SO₄⁻ и KSO₄⁻ соответственно. Приложение 2

Расчет состава газовой фазы при испарении K₂SO₄. Сульфат калия испаряется конгруэнтно [4, 14, 19]. В условиях эффунзионного эксперимента это означает, что состав конденсированной фазы не меняется. Следовательно, состав потока, истекающего из эффунзионной камеры, должен быть равен составу конденсированной фазы. Можно записать ρ_K^{tot} = ρ₀, ρ_S^{tot} = 2ρ₀. Здесь ρ₀^{tot} означает полный поток элемента во всех его формах. Основные компоненты пара K₂SO₄, SO₂, O₂ и K. Содержатся остальные компоненты на несколько порядков меньше. Тогда

$$\rho_K = \rho_K + 2\rho_{K_2SO_4}, \quad \rho_{S_2} = \rho_{O_2} + \rho_{SO_2} + 2\rho_{K_2SO_4},$$

$$\rho_S = \rho_{SO_2} + \rho_{K_2SO_4},$$

где ρ — поток молекул, истекающих из эффунзионной камеры в единицу времени через единицу площади. Поток ρ связан с парциальным давлением уравнением Герна-Кнудсена ρ = p(2лR/πT)^{-1/2}. После преобразований получаем

$$p(O_2)M(O_2)^{-1/2} = p(SO_2)M(SO_2)^{-1/2} = 1/2 p(K)M(K)^{-1/2}.$$

Теперь можно воспользоваться константой равновесия реакции (11), которая

рассчитана на основе данных справочника [4]

$$[K_2SO_4] = 2K + O_2 + SO_2, \quad K_p(11) = p(K)^2 p(SO_2) / p(O_2). \quad (11)$$

Физическим парциальное давления, рассчитанные при T=1300 К (в Па) p(K₂SO₄)=0,59; p(K)=0,18; p(O₂)=0,082; p(SO₂)=0,12.

Рассчитаем погрешность определения давления. Погрешность Δ[ΔH⁰(11)] = 0,73 кДж/моль, Δ[ΔФ⁰(11)] = 1,6 Дж/моль·К (см. табл. 5). Это приводит к величине погрешности в давлении кислорода 10% или к погрешности в величине Δ[R ln p(O₂)] = 0,6 Дж/моль·К.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Поступила в редакцию 31.X.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л. Н. Успехи хим. наук, 1982, т. 51, № 4, с. 625.
2. Сидоров Л. Н., Рудный Е. Б., Никитин М. Н., Сорокин И. Д. ДАН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1172.
3. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, N 8, p. 3181.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глущко В. П. М.: Наука, 1979—1983.
5. Roth E. W., Tang S. Y., Resck C. P. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 9, p. 3829.
6. Кудин Л. С., Гусаров А. В., Горозов Л. Н. ТВТ, 1973, т. 14, № 1, с. 59.
7. Кудин Л. С., Гусаров А. В., Горозов Л. Н., Краснос К. С. ТВТ, 1978, т. 16, № 3, с. 504.
8. Sidarov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. Y., Sorokin I. D. Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys., 1980, v. 35, N 3/4, p. 203.
9. Sidarov L. N., Sorokina I. D., Nikitina M. I., Skokan E. V. Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys., 1981, v. 39, N 2, p. 311.
10. Кельман В. М., Явор Я. С. Электронная оптика. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
11. Горозов Л. Н., Гусаров А. В. В сб.: Калетическая масс-спектрометрия и ее аналитические приложения. М.: Ин-т хим. физ. АН СССР, 1979, с. 91.
12. Никитин М. И. Дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
13. Химмельман Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
14. JANAF Thermochemical Tables. 2nd ed. Washington: NSRDS-NBS37, 1971, 1982 Supplement.
15. Дроган А. А., Гусаров А. В. Координационная химия, 1980, т. 6, № 10, с. 1498.
16. Jenkins H. D. B., Winsor A., Waddington T. C. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, N 6, p. 578.
17. Дирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
18. Краснос К. С. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979.
19. Ефимова А. Г., Горозов Л. Н. ТВТ, 1978, т. 16, № 6, с. 1195.