

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

~2774-В86

Редколлегия журнала  
"Вестник МГУ, серия 2,  
химия"

УДК 541.118

ВОВК О.М., РУДНИЙ Е.Б.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ  
МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Москва  
1986

В работе показана возможность использования метода ионно-молекулярных равновесий для определения активности оксидов щелочных металлов. Для примера выбрана система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ .

### I. МЕТОД ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИИ

Метод ионно-молекулярных равновесий в приборном оформлении представляет из себя сочетание эффузионной камеры Кнудсена с масс-спектральной регистрацией ионов, образующихся внутри эффузионной камеры в результате термической ионизации [1,2]. Существенным обстоятельством является то, что эти ионы находятся в равновесии с насыщенным паром и конденсированной фазой. Концентрация ионов намного меньше концентрации нейтральных продуктов испарения (на шесть-восемь порядков), но этого достаточно для масс-спектральной регистрации. Нейтральные частицы непосредственно не регистрируются, их присутствие сказывается только на том, что они постепенно загрязняют ионную оптику.

#### I.1. Определение энтальпий образования ионов

Основной целью метода ионно-молекулярных равновесий является определение энтальпий образования ионов (см. подробнее [1,2]). Рассмотрим последовательность действий на примере из работы [3]. При испарении сульфата калия зарегистрированы отрицательные ионы  $\text{SO}_2^-$  и  $\text{SO}_3^-$ . Это позволило записать ионно-молекулярную реакцию



В ходе эксперимента измерены отношения ионных токов  $\text{SO}_3^-$  и  $\text{SO}_2^-$ , которые связаны с отношением парциальных давлений ионов следующим образом

$$\frac{p(\text{SO}_3^-)}{p(\text{SO}_2^-)} = \frac{I(\text{SO}_3^-)}{I(\text{SO}_2^-)} \cdot \frac{M(\text{SO}_3^-)}{M(\text{SO}_2^-)}$$

где  $p$  - давление,  $I$  - ионный ток,  $M$  - масса.

Из условия конгруэнтности испарения сульфата калия рассчитано парциальное давление кислорода. При объединении этих данных вычислена константа равновесия ионно-молекулярной реакции (I)

$$K_1 = \frac{p(SO_3^-)}{p(SO_2^-)} \cdot \frac{1}{p(O_2)^{\frac{1}{2}}}$$

Из измеренных констант равновесия рассчитана энтальпия ионно-молекулярной реакции, и, поскольку энтальпия образования иона  $SO_2^-$  известна, определена энтальпия образования иона  $SO_3^-$ .

### I.2. Определение парциальных давлений нейтральных частиц

Недавно предложено использовать метод ионно-молекулярных равновесий для решения другой задачи - определение парциальных давлений нейтральных газофазных молекул (фтора [4] и кислорода [5-7]). Для примера рассмотрим равновесие

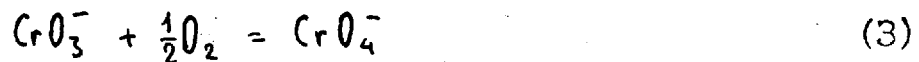


Энтальпии образования ионов  $PO_3^-$  и  $PO_2^-$  известны (определены ранее [6,7]). Поэтому мы можем вычислить константу равновесия реакции (2). Теперь, измерив отношение ионных токов  $PO_3^-$  и  $PO_2^-$  в неизвестной системе, можно рассчитать парциальное давление кислорода в этой системе

$$p(O_2) = \left[ \frac{p(PO_3^-)}{p(PO_2^-)} \cdot \frac{1}{K_2} \right]^2$$

### I.3. Определение активности оксидов щелочных металлов

Ранее при изучении хроматов и сульфатов натрия и калия, зарегистрированы отрицательные ионы  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $NaSO_4^-$ ,  $KSO_4^-$ ,  $CrO_3^-$ ,  $CrO_4^-$ ,  $NaCrO_4^-$ ,  $KCrO_4^-$  [3,5-7]. Это позволяет предложить следующий прием, аналогично предыдущему, для определения активности оксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий. Рассмотрим на примере ионов  $CrO_3^-$ ,  $CrO_4^-$ ,  $NaCrO_4^-$ . Запишем ионно-молекулярные реакции



Поскольку энтальпии образования этих ионов известны [5,7], можно рассчитать константы равновесия  $K_3$  и  $K_4$ . Измеряя в изучаемой системе отношения ионных токов  $CrO_4^-$  и  $CrO_3^-$ ,  $NaCrO_4^-$  и  $CrO_4^-$  и комбинируя эти данные с  $K_3$  и  $K_4$ , мы получаем парциальные давления кислорода и натрия. Теперь, исполь-

27.4.86

зую константу равновесия реакции (рассчитана по справочнику [8])



определяется активность оксида натрия

$$a(\text{Na}_2\text{O}) = \left[ p(\text{Na})^2 p(\text{O}_2)^{1/2} \right] / K_5$$

Объединяя написанные выражения, мы получаем конечное уравнение - связь парциальных давлений ионов с активностью оксида натрия в изучаемой системе

$$a(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{p(\text{NaCrO}_4^-)^2}{p(\text{CrO}_3^-) p(\text{CrO}_4^-)} \cdot \frac{1}{K_3 K_4^2 K_5} \quad (6)$$

Отметим, что при использовании предложенного подхода необходимо чтобы в насыщенном паре исследуемой системы присутствовали требуемые ионы. Это, в общем случае, можно достичь небольшой добавкой подходящего вещества. Конечно, при этом нужен контроль за тем, чтобы величина этой добавки не влияла на конечные результаты.

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303, переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [3]. Использовался платиновый тигель с отношением площади испарения к площади эффузии  $\approx 150$ . Температура измерялась платино-платинородиевой (10% Rh) термопарой, точность измерения температуры оценивается в  $\pm 4$  К. Постоянство температуры во время измерения обеспечивалось высокоточным регулятором температуры БРТ-3, точность поддержания температуры  $\pm 1$  К.

Для исследования выбран состав системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , содержащий 30.3 моль.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Измерения проводились в интервале температур от 1344 до 1515 К. Над чистой системой  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  отрицательных ионов не обнаружено. Поэтому к изучаемому составу добавлялось небольшое количество (менее 5 моль.%) хромата калия. После этого в насыщенном паре появились отрицательные ионы  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  и  $\text{NaCrO}_4^-$ . Из измеренных ионных токов вычислялось отношение парциальных давлений ионов и по уравнению (6) рассчитывалась активность оксида натрия.

При проведении экспериментов особое внимание уделялось вопросу о возможном влиянии добавки хромата калия на опреде-

2774-86

ляемую активность оксида натрия. Для этого, во-первых, проведено два эксперимента с разным количеством добавки хромата калия (№I - 5 моль.%, №II - 1 моль.%), во-вторых, отдельный эксперимент проводился особым образом.

Обозначим символом  $\Upsilon$  логарифм отношения ионных токов

$$\Upsilon = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)} \quad (7)$$

В дальнейшем будем говорить об одном измерении  $\Upsilon$ , подразумеваемая под этим запись одного масс-спектра (ионные токи  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  и  $\text{NaCrO}_4^-$ ) и расчет из него величины  $\Upsilon$ .

Ход эксперимента I был следующий. Вначале при 1430 К дважды измерена величина  $\Upsilon$  (будем называть это одной серией измерений). Затем температура была увеличена до 1473 К и измерена следующая серия  $\Upsilon$  (также из двух измерений). Далее температура менялась таким образом: 1387, 1430, 1344, 1473, 1387, 1430 К. При каждой температуре измерена своя серия величин  $\Upsilon$  (в основном из двух измерений).

Аналогичным образом проведен эксперимент II. Температуры измерений были те же самые, что и в эксперименте I. Таким образом при одной температуре измерено несколько серий величин  $\Upsilon$  через некоторые промежутки времени в эксперименте I и несколько серий в эксперименте II. Это можно записать так

$$\left. \begin{array}{l} \Upsilon_{11}, \Upsilon_{12} \text{ первая серия} \\ \Upsilon_{21}, \Upsilon_{22} \text{ вторая серия} \end{array} \right\} \text{ Эксперимент I}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Upsilon_{31}, \Upsilon_{32} \text{ третья серия} \\ \Upsilon_{41}, \Upsilon_{42} \text{ четвертая серия} \end{array} \right\} \text{ Эксперимент II}$$

Далее будем записывать  $\Upsilon_{ij}$ , где  $i$  - обозначает номер серии ( $i=1, \dots, I$ ),  $j$  - номер точки в серии ( $j=1, \dots, J_i$ ),  $I$  - общее количество серий,  $J_i$  - количество измерений в серии  $i$ .

Такая постановка работы позволяет однозначно ответить на вопрос о влиянии добавки хромата калия на измеряемую активность оксида натрия. Если добавка хромата калия влияет на активность, то измерения как во время одного эксперимента в разные моменты времени, так и тем более в разных экспериментах, должны отличаться друг от друга на большую величину, чем статистический разброс данных. Другими словами, полученный набор

2774-86

ТАБЛИЦА I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ОКСИДА НАТРИЯ

Т К	№ экс.	$-\langle Y_i \rangle$ $s_i$ $J_i$			$-\langle Y \rangle$ $s_h$ $s_p$ $\sum_i J_i$			$-\ln a(\text{Na}_2\text{O})$	$-\ln a(\text{Na}_2\text{O})$ [10]	
I344	I	12.34	0.36	3	12.09	0.67	0.42	5	19.19	20.48
	II	11.72	0.52	2						
I387	I	11.94	0.39	2	11.96	0.25	0.32	8	18.72	19.66
		11.74	0.42	2						
	II	12.16	0.17	2						
		12.00	0.23	2						
I430	I	11.51	-	1	11.72	0.16	0.18	9	18.14	18.89
		11.69	0.07	2						
		11.67	0.22	2						
	II	11.87	0.15	2						
		11.74	0.22	2						
I473	I	11.13	0.15	2	11.39	0.26	0.12	9	17.50	18.16
		11.41	0.04	2						
	II	11.56	0.12	2						
		11.44	0.13	3						
I515	II	11.21	0.12	2	11.23	0.04	0.08	4	17.03	17.48
		11.25	0.01	2						

данных при одной температуре должен описываться моделью

$$Y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad (8)$$

где  $\mu_i$  - истинное значение логарифма отношения ионных токов в момент измерения серии,  $\varepsilon_{ij}$  - случайная величина (ошибка измерения). Считается, что математическое ожидание  $M(\varepsilon_{ij})=0$ , дисперсия всех  $\varepsilon_{ij}$  одинакова  $D(\varepsilon_{ij})=\sigma^2$ , все  $\varepsilon_{ij}$  независимы и имеют нормальное распределение.

Согласно этой модели рассчитывались средние внутри серий в качестве оценок истинных значений  $\mu_i$  [9]

$$\langle Y_i \rangle = [\sum_j Y_{ij}] / J_i$$

и стандартные отклонения отдельного измерения внутри серии

$$s_i = \left\{ \left[ \sum_j (Y_{ij} - \langle Y_i \rangle)^2 \right] / (J_i - 1) \right\}^{1/2}$$

в качестве оценки корня квадратного из дисперсии  $\bar{s}^2$ .

Эти величины  $\langle Y_i \rangle$ ,  $s_i$  и  $J_i$  и приведены вначале в таблице I, как исходные данные.

Однако, если добавка хромата калия не влияет на определяемую активность оксида натрия, то набор полученных данных при одной температуре должен описываться другой моделью

$$Y_{ij} = \mu + \varepsilon_{ij} \quad (9)$$

где  $\mu$  - истинный логарифм отношения ионных токов при температуре T,  $\varepsilon_{ij}$  - случайные ошибки измерения (для них остаются те же предположения, что и в модели (8)).

В этом случае рассчитывается общее среднее между сериями

$$\langle Y \rangle = [\sum_i \langle Y_i \rangle \cdot J_i] / \sum_i J_i$$

которое и служит в качестве оценки для  $\mu$ . [9]

Для выбора между двумя моделями (8) и (9) применяется теория однофакторного дисперсионного анализа [9]. Вычисляются два стандартных отклонения.

Объединенное стандартное отклонение

$$s_p = \left\{ \left[ \sum_i s_i^2 (J_i - 1) \right] / (\sum_i J_i - I) \right\}^{1/2}$$

характеризует средний разброс данных внутри. Оно получается при усреднении стандартных отклонений  $s_i$  и является более точной оценкой  $\bar{s}$ , чем каждое из  $s_i$ .

Стандартное отклонение

$$s_h = \left\{ \left[ \sum_i (\langle Y_i \rangle - \langle Y \rangle)^2 J_i \right] / (I - 1) \right\}^{1/2}$$

уже характеризует разброс средних в серии относительно общего среднего  $\langle Y \rangle$ .

Далее по критерию Фишера проверяется однородны ли дисперсии  $s_h^2$  и  $s_p^2$ . Для этого отношение  $s_h^2 / s_p^2$  сравнивается с табличной величиной  $F_{\alpha; \nu_h, \nu_p}$  ( $\alpha = 0.1$  уровень значимости критерия,  $\nu_h = I - 1$  и  $\nu_p = \sum_i J_i - I$  числа степеней свободы для  $s_h$  и  $s_p$ ). Если отношение дисперсий меньше этой величины, то можно утверждать, что модель (9) адекватно описывает данные, а если нет, то необходимо пользоваться моделью (8).

В нашем случае (см. табл. I) согласно F-критерию модель (9) принимается при всех температурах. Это дает нам право сказать, что добавка хромата калия не исказила определяе-

2774-86

мую величину активности оксида натрия.

При использовании  $\langle Y \rangle$  в качестве наилучшей оценки для истинного логарифма отношения ионных токов по уравнению (6) рассчитана активность оксида натрия в изучаемой системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (30.3 моль.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Для сравнения в таблице I также приведены литературные данные по активности оксида натрия на этом составе [10]. Согласие наших результатов с литературными удовлетворительное, что еще раз свидетельствует о применимости предложенного подхода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sidorov L.N., Sorokin I.D., Nikitin M.I., Skokan E.V.  
Effusion method for determining the electron affinity and heat of formation of negative ions. Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. 1981, v. 39, p. 311-325
2. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные и термодинамические исследования. М.: МГУ, 1985, 208 с.
3. Рудный Е.Б., Сидоров Л.Н., Вовк О.М. Гетеролитическая диссоциация сульфата калия в газовой фазе и энтальпии образования  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ . ТВТ, 1985, т.23, №2, с.291-299.
4. Никитин М.И., Иголкина Н.А., Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н. Ионно-молекулярные равновесия и определение низких давлений атомарного фтора. ДАН СССР, 1983, т.272, №5, с.1165-1168.
5. Rudny E.B., Sidorov L.N., Kuligina L.A., Semenov G.A.  
Heterolytic dissociation of potassium chromate in gas phase and the electron affinity of chromium oxides. Int.J.Mass Spectr. Ion Proc., 1985, v. 64, p. 95-113
6. Рудный Е.Б., Вовк О.М., Сидоров Л.Н., Сорокин И.Д., Алиханян А.С. Энтальпии образования  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  и  $\text{NaPO}_2$ . ТВТ, 1986, т.24, №1, с.62-69.
7. Рудный Е.Б. Определение энтальпий образования анионов некоторых кислородсодержащих неорганических кислот в газовой фазе. Автореферат ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985, 16 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978-1983.
9. Шеффе-Г. Дисперсионный анализ. М.: Наука, 1982, 512 с.
10. Sunders D.M., Haller W.K. A high-temperature transpiration apparatus for the study of the atmosphere above viscous, incongruently vaporizing melts. NBS Spec.Publ.561, 1979, v.1, p. 111-124

2774-86



9

Печатается в соответствии с решением редколлегии  
журнала "Вестник МГУ" от 21.02.1986.

Издательство 4.04.86

Гир. 1

Цена 90 коп

Зак. 3279.2

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ  
Люберцы, Октябрьский пр., 403