

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

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ВОЕК ОЛЕГ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 541.118

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ГАЗОФАЗНЫХ
-КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ.

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1987 г.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического факультета МГУ в лаборатории электрографии

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук, профессор Сидоров Лев Николаевич

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОЦЕНОЧНИКИ:

доктор химических наук Гусаров Артур Васильевич
кандидат физико-математических наук Чеховской Дмитрий
Витальевич

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова АН СССР,
г. Ленинград

Защита состоится *"19" февр* 1988 г.
в *16* часов на заседании специализированного ученого совета
Д.053.06.44 по химическим наукам при МГУ им. М.В.Ломоносова
по адресу: 119899, РСФСР, Москва В-234, Ленинские горы, МГУ,
Химический факультет, ауд. *СХА*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан *"15" сентября* 1988 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

В.Славичкина

(Е.В.Каваникова)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Настоящая работа выполнена в соответствии с общесоюзной комплексной проблемой "Теплофизика и теплоэнергетика" шифр I.9.I.I. пункты 3 и 6 (№ гос. регистрации 0187.0 025664) и договору о научно-техническом сотрудничестве между ИХС АН СССР г. Ленинград и Химическим факультетом МГУ по теме "Исследование термодинамических свойств оксидных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии".

Определение парциальных давлений кислорода и активностей оксидов щелочных металлов в различных системах при высоких температурах является требованием современной технологии. Разработка новых методов измерения этих величин позволяет решать задачи в области металлургических процессов, газификации угля, горячей коррозии аппаратуры. Перспективными методами для решения этих задач являются методы основанные на изучении ионно-молекулярных равновесий. Эти методы расширяют возможности высокотемпературной масс-спектрометрии при определении низких парциальных давлений газов.

Выбор объектов настоящего исследования - отрицательные ионы XO_n^- ($n = 2, 3, 4$), MXO_4^- (M - щелочной металл, $X = S, Cl, Mo, W$) - обусловлен тем, что используя ионно-молекулярные равновесия с участием этих ионов можно определить парциальное давление кислорода и активность оксидов щелочных металлов в различных системах при высоких температурах. Надежность такого определения сильно зависит от точности и взаимосогласованности термохимических характеристик используемых ионов. Получение таких характеристик и составляет одну из основных задач данной работы.

Выбор систем ($Ni-NiO, Na_2O-SiO_2$) для апробации предлагаемой методики определения парциального давления кислорода и активностей оксидов щелочных металлов обусловлен их практической значимостью. Наличие литературных данных по этим системам позволяет объективно оценить правомерность применения предлагаемого подхода.

Ионы CrO_3^- , MoO_3^- , WO_3^- зарегистрированы в плазме МГД-генераторов, получаемой сжиганием угля и оказывают существенное влияние на эффективность работы МГД-установки. Термохимические характеристики этих ионов необходимы для моделирования процессов происходящих в плазме с целью оптимальной очистки угля.

Цель работы. 1. Установить состав ионов в насыщенных парах солей щелочных металлов вида M_2XO_4 (M-щелочной металл, X-S, Sr, Mo, W). 2. Определить энтальпии образования обнаруженных кислородсодержащих анионов элементов VI группы. 3. Разработать методику определения парциального давления кислорода и активности оксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий в системах, насыщенные пары которых не содержат отрицательных ионов.

Научная новизна. Разработана методика определения парциального давления кислорода и активностей оксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий в системах, насыщенные пары которых не содержат отрицательных ионов. Методика основана на введении в систему небольшой добавки соединений склонных к гетеролитической диссоциации в газовой фазе.

Впервые зарегистрировано в газовой фазе 22 отрицательных иона. Определены константы равновесия и энтальпии 43 ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций с участием кислородсодержащих отрицательных ионов элементов VI группы. Получены энтальпии образования 22 отрицательных ионов, в том числе для 13 ионов энтальпии образования получены впервые, для остальных ионов определены более надежные значения.

Практическая значимость. Полученные в данной работе термодимические величины для кислородсодержащих отрицательных ионов переданы в Институт высоких температур АН СССР для включения в банк данных ИБТАНТЕРМО, а также в Институт химии силикатов АН СССР, Ленинградский госуниверситет и Ивановский химико-технологический институт.

Результаты работы используются в курсе лекций "Высокотемпературная масс-спектрометрия" читаемом на кафедре физической химии Химического факультета МГУ для студентов и аспирантов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XV Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985 г.), IV Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии (Сумы, 1986 г.), XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987 г.), конференциях молодых ученых Химического факультета МГУ (1985, 1986, 1987 гг.), конференции молодых ученых и специалистов Института высоких температур АН СССР (Москва, 1987 г.).

По результатам работы имеется II публикаций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, приложения и списка цитируемой литературы.

В литературном обзоре рассматриваются следующие вопросы: состав ионов над галогенидами щелочных металлов при их исследовании масс-спектральными методами; энтальпии образования кислородсодержащих анионов в газовой фазе; применение метода ионно-молекулярных равновесий для определения термодинамических характеристик ионов и измерения активности (парциальных давлений) нейтральных компонентов; определение давления диссоциации оксида никеля и активности оксида натрия в натриевосиликатной системе.

В экспериментальной части приведены описания экспериментальной установки (раздел 2.1), использованных методик (раздел 2.2.1), а также полученные экспериментальные результаты: константы ионно-молекулярных равновесий (раздел 2.2.2), давление кислорода в системе Ni - NiO (раздел 2.3), активность оксида натрия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (раздел 2.4).

Обсуждение результатов состоит из 4 разделов: в разделе 3.1 приводится сравнение результатов ионов зарегистрированных в газовой фазе над галогенидами и сульфатами щелочных металлов; в разделе 3.2 описан выбор исходных термодинамических величин; в разделе 3.3 рассчитаны и обсуждены энтальпии образования отрицательных ионов; в разделе 3.4 обсуждена методика определения парциального давления кислорода и активности оксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий.

В приложении приводится расчет состава насыщенного пара при условии конгруэнтности испарения сульфатов щелочных металлов, описание эксперимента с применением однофакторного дисперсионного анализа для обработки результатов и таблицы термодинамических функций, которые оценивались в настоящей работе.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

В качестве метода исследования применен метод ионно-молекулярных равновесий (ИМР). Суть метода заключается в следующем: вещество помещается в эффузионную камеру Кнудсена и нагревается до высоких температур (1000 К), в насыщенном паре наряду с нейтральными молекулами посредством термической ионизации образуются ионы (концентрация $10^3 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$). Все компоненты насыщенного пара, нейтральные и заряженные, находятся в термодинамическом равновесии между собой. Ионы вытягиваются электрическим полем из эффузионной камеры и регистрируются масс-спектрометром. Измеряемый ионный ток прямопропорциональный концентрации ионов в эффузионной камере. Это позволяет рассчитать отношение парциальных давлений ионов и, следовательно, определить константу ионно-молекулярного равновесия.

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303 переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий. Использовалась платиновая ячейка Кнудсена. Для определения температуры использовалась Pt - PtRh (10%Rh) термopара, которая калибровалась по точке плавления алюминия (934 К) и точке плавления меди (1356 К). Поправка составила 15 К в точке плавления алюминия. Точность измерения температуры оценивается ± 3 К. Измерение эдс и поддержание заданной температуры осуществлялось высокоточным регулятором температуры ВРТ-3. Точность измерения отношения м/е оценивается ± 0.5 на 150 м/е.

Ионные токи измерялись вторичным электронным умножителем ВЭУ-6. Отношение парциальных давлений ионов рассчитывалось по формуле

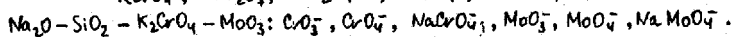
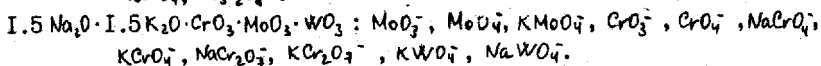
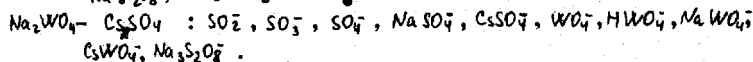
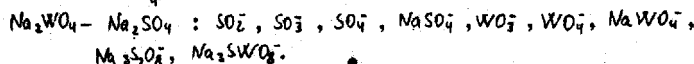
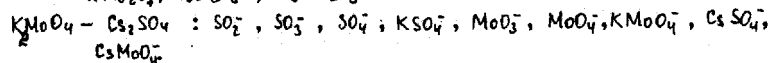
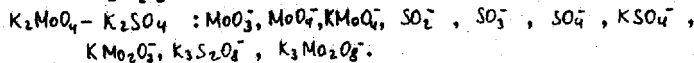
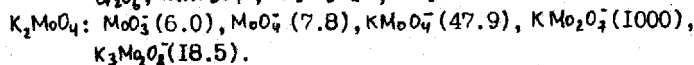
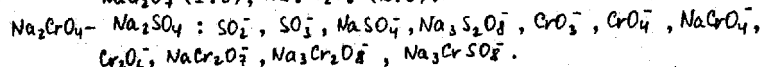
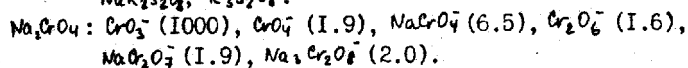
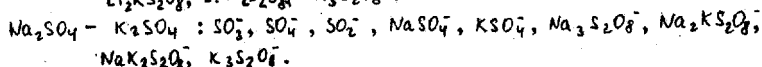
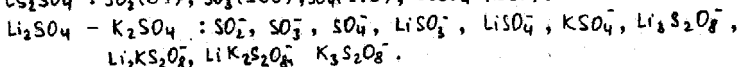
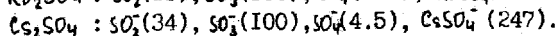
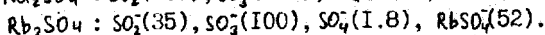
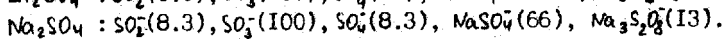
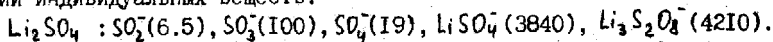
$$\frac{P(A^+)}{P(B^+)} = \frac{I(A^+) \cdot m(A^+) \cdot i(B^+)}{I(B^+) \cdot m(B^+) \cdot i(A^+)}$$

где $P(A^+)$ - парциальное давление иона A^+ в эффузионной камере Кнудсена, I - ионный ток зарегистрированный ВЭУ-6, M - масса иона, i - процентное содержание измеряемого изотопа.

Использовались препараты марки не хуже, чем ХЧ. Дополнительному анализу и очистке препараты не подвергались. Перед началом работы препараты прокаливались на воздухе, а также выдерживались в течение 2-2.5 часов при температуре 150-300 С непосредственно внутри масс-спектрометра в эффузионной камере.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Зарегистрированные ионы. Ниже приведены отрицательные ионы, которые регистрировались в насыщенных парах кислородсодержащих солей щелочных металлов вида M_2XO_4 (M — щелочной металл, X — S, Cr, Mo, W) и систем на их основе. В скобках приведены относительные интенсивности при средней температуре опыта при исследовании индивидуальных веществ.

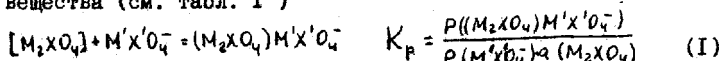


Зарегистрированные отрицательные ионы можно классифицировать следующим образом: 1. XO_n^- ($n=2-4, X$ — S, Cr, Mo, W) — такие ионы присутствуют в паре всех исследованных систем. Их образование, по-видимому, связано с частичной диссоциацией солей щелочных металлов при нагревании. 2. MXO_4^- — продукт гетеролитической диссоциации молекулы соли двухосновной кислоты по первой ступени.

3. $(M_2XO_4)M'X'O_4^-$, $(XO_3)MX'O_4^-$ - ассоциированные ионы, которые рассматриваются, как продукт присоединения иона MXO_4^- к нейтральной молекуле соли щелочного металла или соответствующего оксида.

Константы равновесия и энтальпии ионно-молекулярных реакций.

Исходя из зарегистрированных масс-спектров ионов определены константы равновесия для ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций (см. табл. 1,2), Изученные реакции можно разбить на следующие группы: 1. реакции с участием одного конденсированного вещества (см. табл. 1)



квадратные скобки означают, что вещество находится в конденсированном состоянии.

2. реакции с участием газообразных продуктов диссоциации солей щелочных металлов: кислорода, щелочных металлов (табл. 2 реакции 1-4). В общем виде

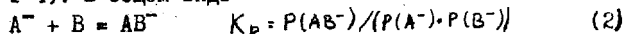
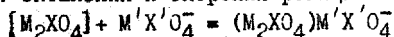


Таблица 1. Энтальпия и энтропия реакций



реакции	Т, К	ΔH_T° , кДж/моль	ΔS_T° , Дж/моль К	число точек
$[Li_2SO_4] + LiSO_4^- = Li_3S_2O_8^-$	1300	-38 ± 4	-20 ± 3	20
$[Na_2SO_4] + NaSO_4^- = Na_3S_2O_8^-$	1373	-11 ± 8	-14 ± 5	107
$[K_2SO_4] + LiSO_4^- = LiK_2S_2O_8^-$	1335	2 ± 20	-16 ± 15	13
$[Li_2SO_4] + KSO_4^- = Li_2K_2S_2O_8^-$	1335	-7 ± 30	-18 ± 23	13
$[K_2SO_4] + NaSO_4^- = NaK_2S_2O_8^-$	1311	13 ± 10	3 ± 7	21
$[Na_2SO_4] + KSO_4^- = Na_2K_2S_2O_8^-$	1311	-6 ± 1	-4 ± 1	21
$[Na_2CrO_4] + NaCrO_4^- = Na_3Cr_2O_8^-$	1236	4 ± 7	-1 ± 6	32
$[K_2MoO_4] + KMoO_4^- = K_3Mo_2O_8^-$	1271	-13 ± 5	-15 ± 4	36
$[Na_2WO_4] + Na_2SO_4 + Na_2SWO_8^-$	1399	3 ± 5	4 ± 6	26
$[Na_2SO_4] + Na_2WO_4^- = Na_3SWO_8^-$	1414	-24 ± 21	-26 ± 15	11

3. реакции с участием двух конденсированных веществ (5-13)

$$[M_2XO_4] + A^- = [M'_2X'O_4] + B^- \quad K_p = \frac{p(B^-)}{p(A^-)} \cdot \frac{a(M_2X'O_4)}{a(M_2XO_4)} \quad (3)$$

4. константы равновесия ионно-молекулярных реакций содержат только отношение давлений ионов.

Активность индивидуальных веществ принималась равной единице. Активность конденсированных веществ в системах определялась по формулам

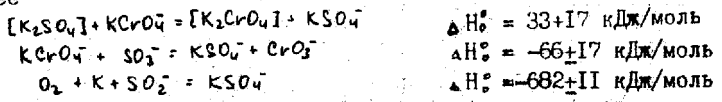
$$a(M_2XO_4) = \frac{p((M_2XO_4)M'X'O_4^-)}{p(M'X'O_4^-)} \cdot \frac{1}{K_p}$$

где K_p соответствующая константа равновесия реакции из таблицы I. Активность сульфата калия определялась из уравнения

$[K_2SO_4] + KSO_4^- = K_3S_2O_8^-$, численное значение K_p рассчитывалось по формуле $\lg K_p = -9598/T - 0.493$. Парциальное давление K_2S , CS_2 , O_2 в реакциях I-4 рассчитано из условия конгруэнтного испарения сульфатов рубидия и цезия.

Для реакций приведенных в табл. 2 рассчитаны приведенные потенциалы Гиббса и определены энтальпии по III закону термодинамики. Для реакций приведенных в табл. I получены значения энтальпии и энтропии только по II закону термодинамики, из-за трудностей в оценке молекулярных постоянных ассоциированных ионов.

Энтальпии образования анионов. Для определения энтальпий образования анионов использовались значения энтальпий 30 реакций полученные в данной работе по III закону термодинамики (см. табл. 2), а также привлекались энтальпии трех реакций полученные ранее



В этих реакциях участвуют 34 соединения, из которых для 12 соединений энтальпии образования известны. Из использованных 33 реакций линейно независимыми являются 23. Полученную переопределенную систему уравнений решали методом наименьших квадратов.

$$A \Delta_f H = \Delta H \pm \varepsilon$$

где A - матрица стехиометрических коэффициентов (33x34),

Таблица 2. Экспериментальные значения энтальпий реакций.

реакция	T, K	число точек	ΔH° , кДж/моль
1. $Rb + O_2 + SO_2 = RbSO_4$	1246	11	-664±18
2. $Cs + O_2 + SO_2 = CsSO_4$	1145	30	-675±13
3 ^a . $SO_2 + 1/2 O_2 = SO_3$	1180	49	-201±5
4 ^a . $SO_2 + O_2 = SO_4$	1180	47	-344±8
5. $[K_2SO_4] + 2LiSO_4 = [Li_2SO_4] + 2KSO_4$	1333	39	101±27
6. $[K_2SO_4] + 2NaSO_4 = [Na_2SO_4] + 2KSO_4$	1311	21	18±29
7. $[Na_2CrO_4] + NaSO_4 = [Na_2SO_4] + NaCrO_4$	1355	30	-37±16
8. $[K_2SO_4] + MoO_3 = [K_2MoO_4] + SO_3$	1287	12	-30±11
9. $[K_2SO_4] + MoO_4 = [K_2MoO_4] + SO_4$	1285	13	-5±13
10. $[K_2SO_4] + KMoO_4 = [K_2MoO_4] + KSO_4$	1285	13	8±16
11. $[Na_2SO_4] + WO_3 = [Na_2WO_4] + SO_3$	1411	16	-70±12
12. $[Na_2SO_4] + WO_4 = [Na_2WO_4] + SO_4$	1409	21	-22±13
13. $[Na_2SO_4] + NaWO_4 = [Na_2WO_4] + NaSO_4$	1414	11	-2±17
14. $[Na_2SO_4] + CsWO_4 = [Na_2WO_4] + CsSO_4$	1299	4	27±21
15. $SO_2 + SO_4 = 2SO_3$	1356	173	-60±13
16. $LiSO_4 + SO_2 = LiSO_3 + SO_3$	1342	6	-65±34
17. $NaCrO_4 + SO_3 = NaSO_4 + CrO_3$	1353	16	-70±17
18. $CrO_3 + SO_3 = CrO_4 + SO_2$	1279	46	89±11
19. $SO_4 + KMoO_4 = KSO_4 + MoO_3$	1283	18	39±17
20. $SO_4 + KMoO_4 = KSO_4 + MoO_4$	1267	7	17±19
21. $CsSO_4 + MoO_3 = CsMoO_4 + SO_3$	1277	6	-27±21
22. $SO_4 + NaWO_4 = NaSO_4 + WO_4$	1365	24	26±18
23. $SO_3 + NaWO_4 = NaSO_4 + WO_3$	1396	13	69±18
24. $Cs_2SO_4 + WO_4 = Cs_2WO_4 + SO_4$	1330	6	-47±22
25. $Na_2SO_4 + Cs_2WO_4 = Na_2WO_4 + Cs_2SO_4$	1291	13	17±23
26. $Na_2MoO_4 + KWO_4 = Na_2WO_4 + KMoO_4$	1322	10	3±21
27. $NaCrO_4 + KMoO_4 = NaMoO_4 + KCrO_4$	1316	10	2±22
28. $MoO_3 + KCrO_4 = KMoO_4 + CrO_3$	1306	6	-51±21
29. $MoO_3 + NaCrO_4 = NaMoO_4 + CrO_3$	1423	13	-93±18
30. $MoO_4 + NaCrO_4 = NaMoO_4 + CrO_4$	1506	15	-46±19

а-объединенные данные по измерениям над K_2SO_4 , Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 .

$\Delta_f H$ – вектор энтальпий образования (34 соединения), ΔH – вектор энтальпий реакций (33 реакции), Σ – вектор случайных ошибок в энтальпийных реакциях.

В результате решения определен набор 22 взаимосогласованных энтальпий образования отрицательных ионов (см. табл. 3). Приведенная погрешность включает в себя случайную ошибку в определении констант равновесия (26) и погрешность термодинамических функций.

Таблица 3. Энтальпии образования отрицательных ионов.

Ион	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Ион	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
1. SO_3^-	-602 ± 6	12. $KCrO_4^-$	-998 ± 16
2. SO_4^-	-743 ± 9	13. MoO_3^-	-637 ± 11
3. $LiSO_3^-$	-904 ± 34	14. MoO_4^-	-800 ± 11
4. $LiSO_4^-$	-1041 ± 12	15. $NaMoO_4^-$	-1035 ± 17
5. $NaSO_4^-$	-976 ± 13	16. $KMoO_4^-$	-1064 ± 15
6. KSO_4^-	-992 ± 12	17. $CsMoO_4^-$	-1060 ± 17
7. $RbSO_4^-$	-982 ± 19	18. WO_3^-	-695 ± 11
8. $CsSO_4^-$	-998 ± 13	19. WO_4^-	-681 ± 11
9. CrO_3^-	-671 ± 9	20. $NaWO_4^-$	-1139 ± 15
10. CrO_4^-	-783 ± 11	21. KWO_4^-	-1172 ± 18
11. $NaCrO_4^-$	-973 ± 14	22. $CsWO_4^-$	-1180 ± 15

Подчеркнуты ионы, энтальпии образования для которых определены впервые.

Ранг матрицы A , $\text{rang}(A)=23$, поэтому можно определить не 22 неизвестных энтальпии образования, а 23. Это позволило провести проверку взаимосогласованности энтальпий образования взятых в качестве известных (ключевых) величин.

При решении системы уравнений (4) к 22 неизвестным энтальпиям образования по очереди добавлялись в качестве неизвестных энтальпии образования Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2CrO_4 и K_2CrO_4 . Результаты решения приведены в табл. 4. Полученные значения энтальпий образования сульфатов и хроматов натрия и калия хорошо согласуются с литературными значениями. Это свидетельствует о надежности определения энтальпий реакций, а также о взаимной согласованности энтальпий образования ключевых соединений.

Таблица 4. Проверка согласованности ключевых энтальпий образований.

соединение	$\Delta f H^\circ$, лит кДж/моль	$\Delta f H^\circ$, расщ. кДж/моль
Na_2SO_4 , тв	-1376.4±0.4	-1371±12
K_2SO_4 , тв	-1427.2±0.5	-1433±12
Na_2CrO_4 , тв	-1335.2±3,3	-1341±12
K_2CrO_4 , тв	-1400.8±3.5	-1396±12

Определение парциального давления кислорода и активности оксидов щелочных металлов методом ИМР. В настоящей работе разработана методика определения парциального давления кислорода и активностей оксидов щелочных металлов методом ИМР в системах, насыщенные пары которых не содержат отрицательных ионов. Суть методики заключается в следующем: к системе делается малая добавка вещества дающего в паре необходимые ионы. Изучая соответствующее ионно-молекулярное равновесие определяют парциальное давление газа или активность интересующего компонента. Влияние добавки на определяемые параметры системы оценивается специальным образом поставленным экспериментом. Апробацию предложенного подхода проводили на системах Ni - NiO и $Na_2O - SiO_2$.

Давление кислорода в системе Ni - NiO. Над системой Ni - NiO не зарегистрировано никаких отрицательных ионов. Для применения метода ИМР сделана добавка $NaPO_3$ (~1 мол.%), после чего зарегистрированы масс-спектры отрицательных ионов: PO_2^- и PO_3^- . Это дало возможность определить парциальное давление кислорода в исследуемой системе через ионно-молекулярное равновесие

$$PO_2^- + I/2O_2 = PO_3^- \quad P(O_2) = \left[\frac{P(PO_3^-)}{P(PO_2^-)} \cdot \frac{1}{K_p} \right]^2 \quad (5)$$

значение константы равновесия K(5) определено ранее.

Для учета влияния добавки эксперимент проводился следующим образом: при одной температуре несколько раз подряд (обычно $n_2 = 2,3$) прописывались масс-спектры отрицательных ионов (серия масс-спектров). Из каждого масс-спектра рассчитана величина $Y_{\frac{1}{2}} = \ln\left(\frac{I(PO_3^-)}{I(PO_2^-)}\right)$ пропорциональная парциальному давлению кисло-

II

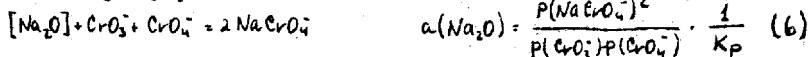
рода (j – номер масс-спектра в серии i). Величины Y_{ij} усреднены давая средние в серии $Y_i = \frac{\sum_j Y_{ij}}{n_i}$. Через некоторое время при той же температуре измерена вторая серия масс-спектров и рассчитано новое значение среднего в серии. Такие измерения проведены несколько раз. Добавленный метафосфат натрия постоянно испаряется, т.е. каждое среднее в серии рассчитано с различным количеством добавки. Общая продолжительность опыта составила ~ 5 часов.

Для ответа на вопрос, оказывает ли существенное влияние добавка на измеряемые параметры системы сравнивали средние в сериях. Если разброс между средними в сериях при одной температуре не превышал экспериментального разброса воспроизводимости, то считали, что добавка не оказывает существенного влияния на парциальное давление кислорода в системе $Ni - NiO$.

В качестве оценки разброса воспроизводимости при одной температуре выбрана величина объединенного стандартного отклонения при одной температуре $S_e = \left[\frac{\sum_i (\sum_j (Y_{ij} - Y_i)^2 n_i)}{\sum_i (n_i - 1)} \right]^{1/2}$. Разброс средних в серии относительно общего среднего $Y = \frac{\sum_i Y_i n_i}{\sum_i n_i}$ характеризуется величиной $S_h = \left[\frac{\sum_i (Y_i - Y)^2 n_i}{(I - 1)} \right]^{1/2}$ (I – количество серий измерений при одной температуре). В нашем случае величины S_e и S_h различаются не значимо при всех температурах, т.е. выполняется неравенство $S_h/S_e \leq F_{\alpha,1, \nu_h, \nu_e}^{1/2}$ где $F_{\alpha,1, \nu_h, \nu_e}$ – значение критерия Фишера с уровнем значимости 0.1 и степенями свободы ν_h и ν_e для дисперсий S_h^2 и S_e^2 соответственно. Это указывает, что в наших опытах отсутствует существенное влияние добавки на измеряемое парциальное давление кислорода.

Значения общего среднего Y , стандартных отклонений S_h, S_e и степеней свободы ν_h, ν_e приведены в табл. 5. Там же приведено рассчитанное парциальное давление кислорода в системе $Ni - NiO$. Рассчитанное давление кислорода удовлетворительно согласуется с аналогичной величиной рассчитанной по данным банка ИБАНТЕРМО.

Активность оксида натрия в системе $Na_2O - SiO_2$. Над системой $Na_2O - SiO_2$ не зарегистрировано никаких отрицательных ионов. Для применения метода ИМР сделана добавка K_2CrO_4 (0.1–5 мол. %). В новых условиях зарегистрированы ионы: CrO_3^- , CrO_4^- и $NaCrO_4^-$. Активность оксида натрия в данной системе определена по ионно-молекулярному равновесию



Построение эксперимента подобно исследованию системы Ni-NiO. Существенное отличие состоит в том, что система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ испаряется инконгруэнтно, что исключает длительное испарение в связи с изменением исходного состава системы. Поэтому с каждым исследуемым составом системы проведено по два эксперимента с разным количеством добавки. Относительное количество добавки изменялось в 4-6 раз. Исследовано 5 составов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в интервале температур 1250-1550 К. В табл. 6 в качестве примера приведен набор данных для состава 30 мол.% Na_2O . Величины S_h и S_e отличаются незначительно для всех температур и составов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, следовательно добавка не вносит существенного влияния на измеряемую активность оксида натрия. Полученные активности согласуются с литературными значениями в пределах погрешности эксперимента, что подтверждает правомерность применения метода ИМР для исследования систем подобных $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

Таблица 5. Давление кислорода в системе Ni - NiO.

T, K	γ^*	S_h	S_e	ν_e	ν_h	$P(\text{O}_2) \text{Па} \cdot 10^4$	$P(\text{O}_2) \text{Па}^{\text{эк}} \cdot 10^4$
1300	4.72	0.06	0.11	6	2	0.06	0.11
1344	4.56	0.17	0.02	3	2	0.28	0.46
1387	4.32	0.35	0.11	5	2	0.88	1.7
1430	4.22	0.10	0.07	6	2	3.4	5.8
1473	3.98	0.11	0.09	6	2	9.1	18

* $\gamma = \left\langle \ln \frac{I(\text{PO}_2)}{I(\text{PO}_2^*)} \right\rangle$, ** рассчитано по данным банка ИВГАИТЕРМО.

Таблица 6. Активность оксида натрия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ состав 30 мол.% Na_2O .

T, K	γ^*	S_e	S_h	ν_e	ν_h	$\ln a(\text{Na}_2\text{O})$
1344	-12.09	0.42	0.67	3	1	-20.93
1387	-11.96	0.32	0.25	4	3	-20.40
1430	-11.72	0.18	0.16	4	4	-19.78
1473	-11.39	0.12	0.12	5	3	-19.08
1515	-11.23	0.08	0.04	2	1	-18.57

* $\gamma = \left\langle \ln \frac{I(\text{Na}_2\text{O})^2}{I(\text{O}_2) \cdot I(\text{O}_2^*)} \right\rangle$

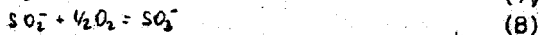
Погрешность метода ИМР. Погрешность определения парциального давления кислорода или активности оксида щелочного металла в предлагаемой методике зависит от ошибки в измерении отношения ионных токов и погрешности привлекаемых констант равновесия (см. например формулы 4 и 5).

В качестве оценки погрешности измерения отношения ионов в настоящей работе принята усредненная по всем температурам величина межсерийной дисперсии

$$\langle S_h \rangle^2 = (\sum_n S_{h_n}^2 (I_n - 1)) / (\sum_n (I_n - N))$$

которая наиболее точно характеризует разброс экспериментальных данных (n - порядковый номер температуры, N - количество температур в опыте). Для определения парциального давления кислорода величина $\langle S_h \rangle = 0.19$, а для активности оксида натрия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ - $\langle S_h \rangle = 0.36$.

Погрешность величины константы равновесия в уравнении 5 определялась из погрешностей экспериментальных значений констант равновесия реакций:



и составила $s(\ln K(5)) = (s^2(\ln K(7)) + s^2(\ln K(8)))^{1/2} = 0.24$

Аналогичным образом определена погрешность значения константы равновесия реакции 6, $s(\ln K(6)) = 0.4$. Полная погрешность определения парциального давления кислорода методом ИМР составила $s(\ln P(\text{O}_2)) = (\langle S_h \rangle^2 + s^2(\ln K(5)))^{1/2} = 0.43$, что соответствует коэффициенту 1.5 в абсолютном давлении кислорода. Для активности оксида натрия полная погрешность равна $s(\ln a(\text{Na}_2\text{O})) = (\langle S_h \rangle^2 + s^2(\ln K(6)))^{1/2} = 0.60$ или коэффициент 2 в $a(\text{Na}_2\text{O})$.

Диапазон определения активности оксидов щелочных металлов (парциального давления кислорода) зависит от вида используемых ионов и динамического диапазона масс-спектрометра (10^5). В табл. 7 приведены минимальные значения активности оксида натрия и парциального давления кислорода, которые могут быть определены через ионно-молекулярные равновесия с участием исследованных нами ионов.

Таблица 7. Минимальные определяемые давления кислорода и активности оксида натрия.

Пара ионов	$P(O_2), \text{min}, \text{Па}$	Набор ионов	$a (M_{\text{Na}_2O})$
1. SO_2^-, SO_3^-	$3 \cdot 10^{-13}$	1. SO_2^-, SO_3^- , $NaSO_4^-$	$4 \cdot 10^{-8}$
2. SO_4^-, SO_4^-	$1 \cdot 10^{-5}$	2. SO_3^-, SO_4^- , $NaSO_4^-$	$6 \cdot 10^{-16}$
3. SO_3^-, SO_4^-	$4 \cdot 10^{-7}$	3. SO_3^-, SO_4^- , $NaSO_4^-$	$2 \cdot 10^{-22}$
4. CrO_3^-, CrO_4^-	$1 \cdot 10^{-5}$	4. CrO_3^-, CrO_4^- , $NaCrO_4^-$	$5 \cdot 10^{-14}$
5. MoO_3^-, MoO_4^-	$2 \cdot 10^{-8}$	5. MoO_3^-, MoO_4^- , $NaMoO_4^-$	$2 \cdot 10^{-23}$
6. WO_3^-, WO_4^-	$4 \cdot 10^{-9}$	6. WO_3^-, WO_4^- , $NaWO_4^-$	$2 \cdot 10^{-23}$

В заключение дадим краткое сравнение методов определения активности оксида натрия в натриево-силикатной системе. В методе высокотемпературной масс-спектрометрии (ВМС) измеряются парциальные давления кислорода и натрия. Основные трудности с которыми сталкивается ВМС при определении парциального давления кислорода связаны с проблемой измерения ионного тока O_2^+ . Причина наличие большого постороннего сигнала возникающего при ионизации остаточных газов. Мы заменили плохо измеряемый ионный ток O_2^+ на хорошо измеряемое отношение давлений ионов. Кроме того, в отличие от ВМС, в методе ИМР не надо определять константу чувствительности аппаратуры, т.к. используется только отношение ионных токов.

Методы э.д.с. и потока при исследовании двухкомпонентных систем дают более достоверные результаты с меньшей погрешностью чем метод ИМР - нет необходимости делать добавку постороннего вещества в систему. Но на наш взгляд, метод ИМР более универсальный. Так при использовании методов э.д.с. и потока для изучения многокомпонентных систем с наличием нескольких оксидов щелочных металлов возникают принципиальные трудности. В случае метода ИМР исследования многокомпонентных систем проводится

совершенно аналогичным способом, как и в двухкомпонентной системе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

1. Разработана методика определения парциального давления кислорода и активности оксидов щелочных металлов посредством измерения отношения парциальных давлений ионов, генерируемых малой добавкой солей щелочных металлов.
2. Установлено, что в насыщенном паре кислородсодержащих солей щелочных металлов вида M_2XO_4 ($X - S, Cr, Mo, W$) и систем на их основе присутствуют ионы: XO_3^- , XO_4^- , MXO_4^- , $(M_2XO_4)M'X'O_4^-$, $(XO_3)MX'O_4^-$.
3. Измерены константы равновесия и определены энтальпии 43 ионно-молекулярных и ионно-ионных реакций с участием ионов перечисленных в пункте 2.
4. Определен набор взаимосогласованных энтальпий образования для 22 отрицательных ионов.
5. Впервые определены энтальпии образования для 13 ионов: $LiSO_3^-$, $LiSO_4^-$, $RbSO_4^-$, $CsSO_4^-$, $NaCrO_4^-$, MoO_4^- , $NaMoO_4^-$, $KMoO_4^-$, $CsMoO_4^-$, WO_3^- , $NaWO_4^-$, KWO_4^- , $CsWO_4^-$.
6. Уточнены энтальпии образования ионов: $NaSO_4^-$, MoO_3^- и WO_3^- , для двух последних значительно.

~~15~~

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный, Л.Н.Сидоров. Гетеролитическая диссоциация хромата натрия в газовой фазе и энтальпия образования $NaCrO_4^-$. Вестн. МГУ серия 2, химия, 1987, т.28, № 3, с.221-225
2. Е.Б.Рудный, О.М.Вовк, Л.Н.Сидоров. Проверка применимости расчетов энергии кристаллической решетки и гетеролитической диссоциации для солей с двухзарядным анионом. В кн: Тезисы докладов XV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев, 3-5.09.1985 ч.1 с.293
3. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный. Определение давления кислорода методом ионно-молекулярных равновесий. Материалы конф. молодых ученых Химического факультета МГУ. Рукопись деп. в ВИНТИ № 8374-В65 с.248-251

4. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный. Определение термодинамических свойств силикатных расплавов методом ионно-молекулярных равновесий. Рукопись деп. в ВИНТИ № 2774-В86.
5. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный. Отрицательные ионы в насыщенном паре хромата натрия. Материалы конф. молодых ученых Химического факультета МГУ. Рукопись деп. в ВИНТИ № 7573-В86 с.182-185
6. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный, Л.Н.Сидоров. Отрицательные ионы в насыщенном паре сульфатов щелочных металлов. Рукопись деп. в ВИНТИ № 6912-В87.
7. И.Д.Сорокин, О.М.Вовк, Е.Б.Рудный, Л.Н.Сидоров. Способ измерения парциального давления кислорода. Заявка № 409763/24-21/080363 от 26 мая 1986г.
8. О.М.Вовк, Е.Б.Рудный, Л.Н.Сидоров. Применение метода ионно-молекулярных равновесий для масс-спектрального определения активности оксидов щелочных металлов. В кн: Тезисы докладов IУ Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии 16-19 сентября 1986 г., Сумы, секция 7 с. 5-6
9. Е.Б.Рудный, О.М.Вовк, Л.Н.Сидоров, Е.А.Кайбицева. Отрицательные ионы в сульфатах щелочных металлов. В кн: Тезисы докладов XVI Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. 16-18 июня, Красноярск, 1987 ч.1 с. 200
10. L.N.Sidorov, E.B.Rudny, I.D.Scrokin, O.M.Vovk, A.Ya.Bor-shevsky. The Knudsen cell mass-spectrometry study of ion/molecule equilibria and the determination of the oxygen pressure. In: Abstract of Papers presented of the 10th International Mass-Spectrometry Conference. Swansea, United Kingdom, 9th-13th September 1985, N° 270.
11. L.N.Sidorov, E.B.Rudny, O.M. Vovk. Ion/molecule equilibria and the activity determination of alkali mixtures. Fifth international conference on high temperature and energy related materials. May 25-29, 1987. Roma, Abstracts.