

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основан в январе 1930 года

Выходит 12 раз в год

Том 66

Декабрь 1992

Вып. 12

Москва

«Наука»

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

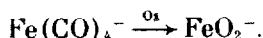
УДК 541.11

© 1992 г. Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ FeO_2^-
МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральной регистрацией отрицательной составляющей пара измерена константа равновесия реакции с учетом иона FeO_2^- . Определены энтальпия образования $\Delta_f H_0^\circ(\text{FeO}_2^-) = -164 \pm 13$ кДж/моль и сродство к электрону $EA(\text{FeO}_2) = -266 \pm 24$ кДж/моль.

Отрицательный ион FeO_2^- в газовой фазе наблюдали ранее при вторичной ионной эмиссии в процессе окисления монослоя металла [1–4] и при взаимодействии отрицательных ионов карбонила железа с кислородом [5]



В конденсированных фазах ион FeO_2^- образуется при анодном окислении стали в концентрированных растворах щелочи [6, 7].

В упомянутых работах не содержится термодинамической информа-

ции. Методом фотоэлектронной спектроскопии [8] получена нижняя граница сродства к электрону $EA(FeO_2) > 241$ кДж/моль. Исходя из этого значения, авторы работы [9] сделали оценку $EA(FeO_2) = 275$ кДж/моль. Проведенный ими модельный расчет химического состава плазмы МГД-генератора показал, что при температурах выше 2000 К одним из преобладающих отрицательных ионов становится FeO_2^- . Однако при экспериментальном исследовании он обнаружен не был.

Молекула FeO_2 и отрицательный ион FeO_2^- служат удобными моделями для изучения механизмов гетерогенного и гомогенного катализа [10, 11] и обратимого связывания кислорода [12–14].

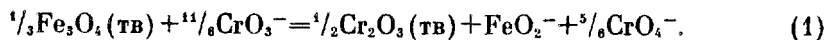
Настоящая работа посвящена определению энтальпии образования иона FeO_2^- и сродства к электрону молекулы FeO_2 . Полученные результаты могут быть использованы также для определения термодинамической активности оксидов железа в высокотемпературных системах. Так, ранее с помощью ионно-молекулярных равновесий с участием NiO_2^- была измерена активность оксида никеля в системе $NiO-Cr_2O_3$ [15].

Экспериментальная часть. Работа выполнена на масс-спектрометре МХ-1303 (60°, 200 мм), переоборудованном для изучения ионно-молекулярных равновесий [16]. Исследуемые системы испаряли из платинового тигля (диаметр 12 мм, высота 12 мм, диаметр эффузионного отверстия 0,7–0,8 мм). Температуру измеряли Pt–Pt/Rh (10%) термопарой с точностью ± 4 К. Ионные токи измеряли канальным электронным умножителем ВЭУ-6. Исходные препараты были марки «х. ч.». Оксид железа Fe_3O_4 получали при прокаливании Fe_2O_3 марки «ч. д. а.». Более подробно прибор и проведение эксперимента описаны в [15, 16].

Измерение константы ионно-молекулярного равновесия с участием FeO_2^- . Отрицательные кислородсодержащие ионы были генерированы в парах над оксидом железа Fe_3O_4 путем введения малой добавки легкоионизирующегося вещества — хромата калия, а также оксида хрома Cr_2O_3 . Исследованные системы и зарегистрированные масс-спектры отрицательных ионов приведены в табл. 1.

Использование K_2CrO_4 и Cr_2O_3 позволяет создать условия (подходящие парциальные давления кислорода и электронов), при которых концентрация иона FeO_2^- становится измеримой. Вопрос о влиянии добавки рассмотрен в [17] на примере иона CoO_2^- .

Определены значения констант равновесия ионно-молекулярной реакции



Отношение парциальных давлений ионов пропорционально отноше-

Таблица 1

Интенсивности ионных токов (измеренные электронным умножителем и соответствующие изотопу ^{52}Cr , ^{56}Fe) в парах над системой $Fe_3O_4 - K_2CrO_4 - CrO_3$ при 1406 К

Эксперимент	Состав	CrO_3^-	CrO_4^-	$Cr_2O_6^-$	FeO_2^-
1	88,5 : 5,0 : 6,5	1 000 000	526	193	6,7
2	89,6 : 5,4 : 5,0	1 000 000	656	128	21,1

нию измеренных ионных токов [18]

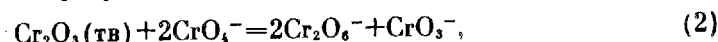
$$\frac{p(A^-)}{p(B^-)} = \frac{I(A^-) M(A^-) i(B^-)}{I(B^-) M(B^-) i(A^-)},$$

где I — интенсивность ионного тока, измеренного на электронном умножителе, M — масса иона, i — содержание измеряемого изотопа.

Активность оксида хрома определяли через отношение парциальных давлений ионов CrO_3^- , CrO_4^- , Cr_2O_6^- :

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{p(\text{CrO}_3^-) p^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{p^3(\text{CrO}_4^-)} \frac{1}{K_p(2)},$$

где $K_p(2)$ — известная [15] константа равновесия реакции



$$\ln K_p(2) = 9734/T + 3,28 \quad (T = 1163 \div 1515 \text{ К}).$$

Стандартное отклонение может быть рассчитано по формуле

$$s(\ln K_p(2)) = 0,68 \left(\frac{1}{70} + \frac{(T^{-1} - 1356^{-1})^2}{(0,484 \cdot 10^{-3})^2} \right)^{1/2}.$$

Активность Fe_3O_4 считали равной единице. Насколько справедливо такое предположение — будет рассмотрено ниже.

Результурующая формула для расчета константы равновесия реакции (1) имеет вид

$$\ln K_p(1) = \ln \frac{I(\text{FeO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^{1/3}(\text{CrO}_3^-) I^{2/3}(\text{CrO}_4^-)} - \frac{1}{2} \ln K_p(2) + 0,505.$$

Полученные значения $K_p(1)$ представлены в табл. 2.

Оценка термодинамической активности Fe_3O_4 в исследованной системе. При расчете константы равновесия реакции (1) активность оксида железа как основного компонента в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$

Таблица 2

Константы равновесия реакции (1)

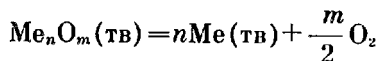
T, К	$-\ln K_I$	s_i	n_i	$-\ln K_p(1)$	$\Delta_f H_0^\circ(1)$, кДж/моль
Эксперимент 1					
1406	15,38	0,15	3	19,98	217,7
1430	15,44	0,14	4	19,98	221,2
Эксперимент 2					
1344	14,74	0,03	2	19,50	203,4
1368	15,39	0,07	6	20,08	213,5
1387	14,34	0,00	1	18,99	203,5
1406	14,84	0,16	5	19,44	211,4
1447	14,56	0,18	5	19,06	212,6
1498	14,06	0,08	5	18,45	211,9

Примечание. $\ln K_I = I(\text{FeO}_2^-) I(\text{Cr}_2\text{O}_6^-) / I^{1/3}(\text{CrO}_3^-) I^{2/3}(\text{CrO}_4^-)$. s_i — стандартное отклонение отдельного измерения, n_i — число измерений.

($\approx 89\%$) была принята равной единице в силу двух причин: 1) возможно, исследованный оксид железа нестехиометричен; 2) присутствие добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$. Попробуем оценить влияние каждого из этих факторов.

Активность оксида в нестехиометрической фазе. Для оценки возможного изменения активности Fe_3O_4 вследствие нестехиометричности используемого оксида $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$ был использован следующий подход.

Пусть стехиометричному оксиду $\text{Me}_n\text{O}_m \{a'(\text{Me}_n\text{O}_m) \equiv 1\}$ соответствуют парциальное давление кислорода $p'(\text{O}_2)$ и активность металла $a'(\text{Me})$, а нестехиометричному оксиду $\text{Me}_n\text{O}_{m+\delta} - p''(\text{O}_2)$ и $a''(\text{Me})$. Для нахождения активности $a''(\text{Me}_n\text{O}_m)$ в нестехиометрическом составе используем условие независимости константы равновесия реакции



от состава. Это дает

$$a''(\text{Me}_n\text{O}_m) = a''(\text{Me})^n p''(\text{O}_2)^{m/2} / a'(\text{Me})^n p'(\text{O}_2)^{m/2}.$$

Изменение активности металла может быть найдено при интегрировании уравнения Гиббса — Дюгема

$$\ln a''(\text{Me}) - \ln a'(\text{Me}) = \int_{\frac{n}{n+m}}^{\frac{m+\delta}{m+m+\delta}} \frac{1}{1-y} d \ln p(\text{O}_2)^{1/2},$$

где y — атомная доля кислорода.

Если известна зависимость давления кислорода от степени нестехиометричности, то можно провести точное интегрирование (см., например, [19, 20]). В нашем случае требуется сравнительно грубая оценка изменения активности Me_nO_m . Для этого мы приняли, что зависимость парциального давления кислорода от атомной доли кислорода имеет вид $\ln p(\text{O}_2) = ky + c$. В данном приближении получается следующее уравнение для зависимости активности оксида Me_nO_m от индекса нестехиометричности:

$$\ln a''(\text{Me}_n\text{O}_m) = \frac{1}{2} \{ \ln p''(\text{O}_2) - \ln p'(\text{O}_2) \} (n+m) \times \\ \times \left\{ \frac{n+m+\delta}{\delta} \ln \frac{m+n}{m+n+\delta} + 1 \right\}. \quad (3)$$

Уравнение (3), в свою очередь, можно упростить, используя разложение логарифма в ряд

$$\ln a''(\text{Me}_n\text{O}_m) \approx -1/2 \delta \ln \{ p''(\text{O}_2) / p'(\text{O}_2) \}. \quad (4)$$

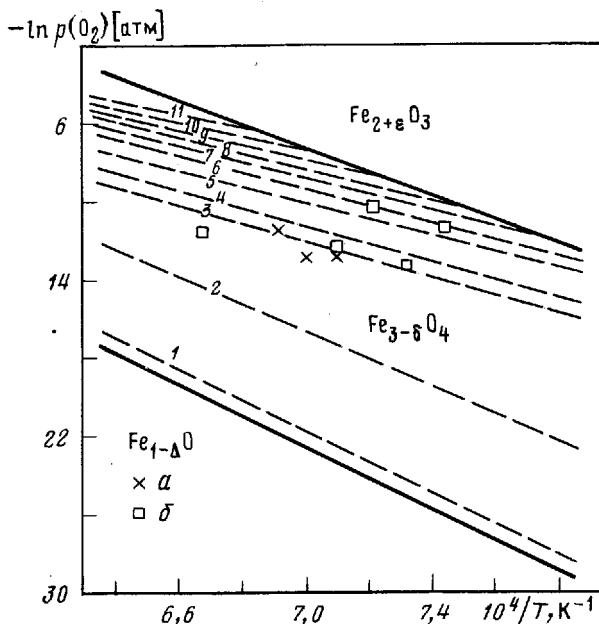
В ходе экспериментов мы определяли парциальное давление кислорода в исследуемой системе:

$$p(\text{O}_2) = p^2(\text{CrO}_4^{2-}) / p^2(\text{CrO}_3^{2-}) K_p^2 \quad (5),$$

где $K_p(5)$ — известная [21] константа равновесия реакции



Сравнение экспериментальных данных по давлению кислорода с лите-



Парциальное давление кислорода, соответствующее нестехиометричному оксиду $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ по данным [36] при различных значениях $\delta \cdot 10^2$: 1 — 0,25; 2 — 0; 3 — 0,25; 4 — 0,5; 5 — 1; 6 — 1,5; 7 — 2; 8 — 2,5; 9 — 3; 10 — 3,5; 11 — 4,5; а и б — результаты экспериментов 1 и 2 соответственно

ратурными (см. рисунок) позволяет оценить значение индекса δ для исследуемого оксида. Далее, опираясь на эту информацию, можно найти по формуле (4) изменение активности Fe_3O_4 в области гомогенности, соответствующее имеющемуся составу. Как видно из графика, для Fe_3O_4 индекс δ не превышает $1,5 \cdot 10^{-2}$. Активность чистого оксида Fe_3O_4 в такой фазе составляет, по нашей оценке, 0,98.

Влияние добавки на величину активности оксида. Для оценки изменения активности Fe_3O_4 , вызванного введением добавки, необходима фазовая диаграмма системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{K} - \text{O}$. За неимением такой информации будем исходить из фазовой диаграммы тройной системы $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{O}$ [22, 23]. Составам с тем же соотношением $\text{Fe} : \text{Cr} : \text{O}$, что и в исследованных образцах, соответствует область твердых растворов хромита железа FeCr_2O_4 и Fe_3O_4 . В работе [24] приведены активности оксида Fe_3O_4 в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$. На основании этих данных можно считать, что в нашем случае $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) \geq 0,8$.

Отметим, что добавка хромата калия в ходе эксперимента испарялась почти полностью (интенсивности ионных токов уменьшались до уровня фона). При этом отношение измеряемых ионных токов в пределах ошибки воспроизводимости оставалось постоянным. Этот факт также свидетельствует о том, что введение добавки не вызывало значительного изменения активности основного компонента.

В целом погрешность константы равновесия реакции (1), обусловленная сделанными предположениями об активности Fe_3O_4 , по-видимому, не превышает 15%, что приводит к ошибке в энтальпии реакции в 2 кДж/моль.

Исходные термодинамические величины

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Φ_T° , Дж/моль·К		
		1000 К	1200 К	1400 К
Fe_3O_4 (тв) [30]	$1106,9 \pm 2,1$	217,3	$248,8 \pm 0,8$	276,1
Cr_2O_3 (тв) [32]	$1134,8 \pm 2,0$	125,1	$145,8 \pm 1,3$	160,2
CrO_3^- [21,32]	669 ± 9	299,3	$311,5 \pm 4,0$	322,1
CrO_4^- [21]	781 ± 11	318,9	$333,6 \pm 5,8$	346,5
FeO_2^-		286,0	$294,7 \pm 7,0$	302,5

Определение энтальпии образования FeO_2^- . На основе полученных значений константы равновесия (1) по третьему закону термодинамики была определена энтальпия реакции (см. табл. 2). Необходимые для расчета термодинамические функции участников равновесия приведены в табл. 3. Приведенная энергия Гиббса иона FeO_2^- оценена нами. Имеющиеся в литературе данные по молекулярным постоянным FeO_2^- и FeO_2 противоречивы [10, 11, 25–29]. Поэтому были взяты приведенные энергии Гиббса нейтральной молекулы FeO_2 из банка данных ИВТАНТЕРМО [30] (версия 1986 г.) и изменены на $R \ln 2$. Указанная поправка соответствует изменению вырожденности основного электронного состояния при переходе от нейтральной молекулы к иону за счет появления неспаренного электрона.

Проведена совместная обработка данных двух экспериментов. Энтальпия реакции (1) $\Delta_f H^\circ(1) = 213,1 \pm 16$ (1,7) кДж/моль. Приведена полная погрешность, включающая ошибку воспроизводимости (указана в скобках) и погрешность использованных Φ_T° . Поскольку энтальпии образования других участников известны, может быть найдена энтальпия образования иона FeO_2^- : $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2^-) = -164 \pm 13$ кДж/моль.

Рассчитав погрешность энтальпии образования по закону распространения ошибок, мы получили бы завышенную величину (25 кДж/моль). Это объясняется тем, что энтальпии образования ионов CrO_3^- и CrO_4^- получены при решении переопределенной системы уравнений [21], и их погрешности коррелированы между собой и с погрешностями приведенных энергий Гиббса указанных ионов. Учесть эти корреляции позволяет подход, описанный в работе [31]. Приведенная погрешность включает погрешность воспроизводимости, погрешность энтальпий образования ключевых соединений и погрешность Φ_T° .

Энергии связей в анионах и средство к электрону FeO_2^- .

На основании полученных и известных энтальпий образования:

Соединение	O	O ⁻	O ₂ ⁻	Fe
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$246,8 \pm 0,1$	$105,6 \pm 0,6$	$-42,5 \pm 0,8$ [32]	$412,8 \pm 1,3$
	FeO	FeO ₂		
	270 ± 13 [30]	102 ± 20 [30]		

и значения $EA(\text{Fe}) = 15,7 \pm 3,4$ кДж/моль [33], рассчитаны энергии связей:

Связь	Fe—O	FeO—O	FeO—O ⁻	Fe—O ₂ ⁻	Fe ⁻ —O ₂
D , кДж/моль	390 ± 13 ;	$401,2 \pm 7,5$ [34];	415 ± 24	539 ± 18	534 ± 13
		405 ± 13 [35]			591 ± 14

Найденное значение сродства к электрону $EA(\text{FeO}_2) = 266 \pm 24$ кДж/моль согласуется с нижней границей этой величины $EA(\text{FeO}_2) > 241$ кДж/моль, полученной методом фотоэлектронной спектроскопии [8].

Список литературы

1. Hortig G., Mokler P., Mueller M. // Z. Phys. 1968. В. 210. № 3. S. 312.
2. Stumpe E., Benninghoven A. // Phys. Stat. Solidi. A. 1974. V. 21. № 2. P. 479.
3. Middleton M. // Nucl. Instr. Methods. 1977. V. 144. № 3. P. 373.
4. Pivin J. C., Rogues-Carmes C., Slodzian G. S. // Int. J. Mass-Spectr. Ion Proc. 1979. V. 31. № 4. P. 293.
5. Lane K., Sallans L., Squires R. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 9. P. 2719.
6. Zou J. Y., Chin D. T. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 12. P. 1751.
7. Zou J., Chin D. // Ibid. 1988. V. 33. № 4. P. 477.
8. Lineberger W. C., Engelking P. C. // Conf. on High Temperature Sciences Related to Open-Cycle, Coal-Fired MHD Systems, Report No. ANL-77-21. P. 67. Argonne National Laboratory. April, 1977.
9. Wormhoudt J. C., Kolb C. E. // NBS, Special Publication 561. 1979. V. 1. P. 457.
10. Blyholder G., Head J., Ruette F. // Theor. Chim. Acta. 1982. V. 60. № 5. P. 429.
11. Blyholder G., Head J., Ruette F. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 4. P. 1539.
12. Vaska L. // Acc. Chem. Res. 1976. V. 9. № 5. P. 175.
13. Gubelmann M. H., Williams A. F. // Structure and bonding. 1983. V. 55. P. 1.
14. Goddard W. A. (III), Olafson B. D. // Proc. Natl. Acad. Sci. US. 1975. V. 72. P. 2335.
15. Rudnyi E. B., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N. et al. // J. Chem. Therm. 1990. V. 22. № 7. P. 623.
16. Рудный Е. В., Сидоров Л. Н., Вовк О. М. // Теплофиз. выс. темп. 1985. Т. 23. № 2. С. 291.
17. Каибичева Е. А., Рудный Е. В., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 919.
18. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. // Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
19. Young D. J., Gesmundo F. // High Temp.-High Pres. 1988. V. 20. № 1. P. 1.
20. Young D. J., Viani F., Gesmundo F. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 4. P. 415.
21. Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N. // J. Chem. Therm. 1989. V. 21. № 3. P. 247.
22. Pelton A. D., Schmalzried H., Sticher J. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. № 12. P. 1103.
23. Katsura T., Muan A. // Trans. Metall. Soc. of AIME 1964. V. 230. № 2. P. 77.
24. Petric A., Jacob K. T. // J. Amer. Ceramic Soc. 1982. V. 65. № 2. P. 117.
25. Abramowitz S., Acquista N., Levin I. W. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 50. № 3. P. 423.
26. Серебренников Л. В., Мальцев А. А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 2. С. 148.
27. Chang S., Blyholder G., Fernandez J. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 9. P. 2813.
28. Kettler U. L., Barrett P. H., Pearson R. G. // NATO ASI Ser. B. (Phys. Chem. Small Clusters). 1987. V. 158. P. 813.
29. Серебренников Л. В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1988. Т. 29. № 5. С. 451.
30. Гурвич Л. В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
31. Рудный Е. В., Кузнецова О. В., Каибичева Е. А., Сидоров Л. Н. // Теплофизика выс. темп. 1990. Т. 28. № 6. С. 1135.
32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979.
33. Hotop H., Lineberger W. C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 3. P. 731.
34. Smoes S., Drowart J. // High Temp. Sci. 1984. V. 17. № 1. P. 31.
35. Hildenbrand D. L. // Chem. Phys. Letters. 1975. V. 34. № 2. P. 352.
36. Dieckmann R. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1982. В. 86. № 2. S. 112.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
18.XI.1991