

УДК 541.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ  $\text{BiO}^-$  И  $\text{BiO}_2^-$  МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИИ. Кузнецова О. В., Семенихин В. И., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н. Ж. Физ. Хим.

Эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральной регистрацией отрицательных ионов применен для измерения констант равновесия с участием  $\text{BiO}^-$  и  $\text{BiO}_2^-$ . Определены энтальпии образования  $\Delta_f H_0^\circ(\text{BiO}^-) = -33 \pm 7$  кДж/моль,  $\Delta_r H_0^\circ(\text{BiO}_2^-) = -187 \pm 10$  кДж/моль и сродство к электрону  $E_A(\text{BiO}) = 156 \pm 14$  кДж/моль,  $E_A(\text{BiO}_2) = 311 \pm 27$  кДж/моль.

УДК 541.11

Кузнецова О. В. , Семенихин В. И. , Рудный Е. Б. , Сидоров Л. Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ  $\text{ViO}^-$  И  $\text{ViO}_2^-$   
МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИИ

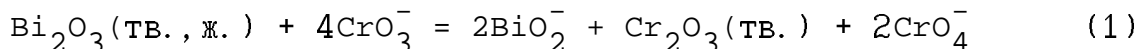
Данная работа продолжает систематическое исследование термодинамических свойств кислородсодержащих отрицательных ионов, проводимое в нашей лаборатории [1,2]. Энергетика отрицательных ионов необходима для моделирования процессов захвата электронов электроотрицательными добавками в низкотемпературной плазме [3]. С другой стороны, наличие отрицательных ионов в парах неорганических соединений позволяет использовать их для определения термодинамической активности оксидов в высокотемпературных системах [4]. В случае данной работы полученные результаты можно использовать для разработки методики определения активности  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ .

**Эксперимент.** Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МХ-1303 (200 мм,  $60^0$ ), модифицированном для изучения ионно-молекулярных равновесий [5, 6]. Температура измерена Pt - Pt/Rh (10%) термопарой и поддерживалась постоянной регулятором температуры ВРТ-3 с точностью  $1^0$ . Точность измерения температуры оценивается  $\pm 4$  К. Ионные токи измерены канальным вторичным электронным умножителем ВЭУ-6.

Измерение констант равновесия с участием  $\text{ViO}_2^-$ . Исследовано испарение  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  с небольшими добавками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Роль добавок заключалась в повышении концентрации электронов в парах  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ , что способствовало появлению измеримых концентраций  $\text{ViO}^-$  и

$\text{BiO}_2^-$  (соответствующий вопрос обсужден в [1] для  $\text{CoO}$ ). Добавки также дали в парах системы хромсодержащие отрицательные ионы, которые использованы как "стандарты". Зарегистрированные отрицательные ионы приведены в таблице 1.

Для определения энтальпии образования иона  $\text{BiO}_2^-$  измерена константа равновесия реакции (1)



которая записывается в виде

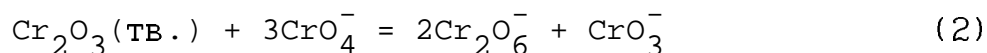
$$K^0(1) = \frac{p^2(\text{BiO}_2^-) p^2(\text{CrO}_4^-)}{p^4(\text{CrO}_3^-)} \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{a(\text{Bi}_2\text{O}_3)}$$

Активность  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , как основного компонента системы (> 90 моль.%) принята равной единице.

Активность оксида хрома определена из отношения парциальных давлений ионов  $\text{CrO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{p^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-) p(\text{CrO}_3^-)}{p^3(\text{CrO}_4^-)} \frac{1}{K^0(2)}$$

где  $K^0(2)$  - константа равновесия реакции



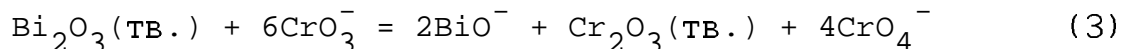
Согласно работе [4]  $\ln K^0(2) = 9734/T + 3.28$ .

При переходе от парциальных давлений к измеряемым в опыте ионным токам (см. подробнее [5]), с учетом вышеприведенного уравнения для активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , получается следующая формула для расчета константы равновесия реакции (1)

$$\ln K^0(1) = \ln \frac{I^2(\text{BiO}_2^-) I^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^3(\text{CrO}_3^-) I(\text{CrO}_4^-)} - \ln K^0(2) + 2.98$$

Экспериментальные данные по определению константы равновесия реакции (1) приведены в таблице 2.

Измерение констант равновесия с участием  $\text{BiO}^-$ . Для определения энтальпии образования отрицательного иона  $\text{BiO}^-$  измерена константа равновесия реакции



Активность  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  определена также, как и в случае  $\text{BiO}_2^-$ . Аналогично, константу равновесия реакции (3) можно записать через измеряемые ионные токи следующим образом

$$\ln K^0(3) = \ln \frac{I^2(\text{BiO}^-) I(\text{CrO}_4^-) I^2(\text{Cr}_2\text{O}_6^-)}{I^5(\text{CrO}_3^-)} ] - \ln K^0(2) + 3.15$$

Экспериментальные данные по определению константы равновесия реакции (3) приведены в таблице 3.

**Термодинамические функции  $\text{BiO}^-$  и  $\text{BiO}_2^-$ .** Термодинамические функции рассчитаны методом статистической термодинамики из выбранных молекулярных постоянных (см. табл 4).

**$\text{BiO}_2^-$ .** В работе [8] исследованы ИК-спектры системы  $\text{Bi}+\text{O}_2$  методом матричной изоляции. Показано, что молекула  $\text{BiO}_2$  имеет нелинейную структуру с симметрией  $C_{2v}$  и проведена оценка валентного угла  $\angle\text{OBiO} = 112 \pm 10^\circ$ . Экспериментально определены частоты симметричного ( $\nu_1 = 499 \text{ см}^{-1}$ ) и антисимметричного ( $\nu_3 = 751 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний. Межатомное расстояние  $\text{Bi}-\text{O}$  принято равным  $1.98 \text{ \AA}$ . В работе [9] измерена частота деформационного колебания ( $\nu_2 = 231 \text{ см}^{-1}$ ).

Молекулярные постоянные отрицательного иона  $\text{BiO}_2^-$  приняты равными соответствующим величинам молекулы  $\text{BiO}_2$  ( $I_A I_B I_C = 1.06 \cdot 10^{-114} \text{ г}^3 \text{ см}^6$ ) за исключением вырожденности основного электронного состояния ( $g_0 = 1$ ). Погрешность  $\Phi_{1000}^0$  оценивается в  $\pm 6.3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ .

**$\text{BiO}^-$ .** Термодинамические функции молекулы  $\text{BiO}$  приведены в

обзоре [10]. Для иона  $\text{ViO}^-$  приняты такие же молекулярные постоянные, как и для молекулы  $\text{ViO}$ , за исключением вырожденности основного электронного состояния ( $g_0 = 1$ ). Погрешность  $\Phi_{1000}^0$  оценивается в  $\pm 0.5$  Дж/моль·К.

**Термодинамические функции и энтальпия образования  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ .** Полиморфизм и термодинамические свойства окиси висмута являются предметом продолжительного изучения [11–25]. Рентгеноструктурные исследования при различных температурах указали на существование четырех кристаллических форм окиси висмута: низкотемпературной  $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ , высокотемпературной  $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$  и двух метастабильных фаз  $\beta$ - и  $\gamma\text{-Vi}_2\text{O}_3$ . Установлено, что при нагревании моноклинная  $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$  переходит в кубическую  $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$  при  $1003 \pm 2\text{K}$ , которая остается устойчивой вплоть до температуры плавления окиси висмута  $1098\text{K}$  [26].

При охлаждении наблюдаются гистерезисные явления, поэтому полиморфные превращения зависят от газовой среды, от температуры, до которой была нагрета окись висмута, от длительности выдержки при этой температуре, от скорости охлаждения, от содержания примесей в образце.

Энтальпия твердофазного перехода  $\alpha\text{-}\delta$  выбрана равной  $33.05$  кДж/моль в соответствии с [24]. Энтальпии плавления, определенные электрохимическим и калориметрическим методом, сильно различаются между собой ( $58.8$  кДж/моль [18] и  $10.9$  кДж/моль [22] соответственно). Поскольку калориметрические измерения представляются более надежными, то в данной работе для теплоты плавления выбрано значение  $10.9 \pm 0.8$  кДж/моль.

В работе [27] экспериментально изучена теплоемкость  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  в интервале  $11\text{--}50$  К, а в работе [26] – в интервале  $60\text{--}298$  К. Для

получения согласованных результатов совместно обработаны данные по низкотемпературной теплоемкости (11–300 К) из работ [22, 23] и высокотемпературные данные (400–800 К) из справочника [30] с помощью функции Решетникова [31].

На основе выбранной теплоемкости, энтальпий и температур фазовых переходов рассчитаны термодинамические функции  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  ( см. табл. 5). Погрешность приведенной энергии Гиббса  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  при 1000 К оценивается в  $\pm 4$  Дж/моль·К.

Энтальпия образования  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  при 298 К взята из справочника [28] и пересчитана к 0 К с использованием функций, рассчитанных нами. Получена величина  $-573.5 \pm 4.2$  кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами расчета работы [27].

Энтальпии образования ионов  $\text{ViO}^-$  и  $\text{ViO}_2^-$ . Расчет энтальпий реакций проведен по III закону термодинамики. Получены значения  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(1) = 178 \pm 24$  ( $\pm 2$ ) кДж/моль и  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(2) = 262 \pm 34$  ( $\pm 4$ ) кДж/моль. Приведенные энергии Гиббса для  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ViO}^-$  и  $\text{ViO}_2^-$  оценены нами, для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3^-$  взяты из справочника [32], для  $\text{CrO}_4^-$  из работы [29]. При определении погрешностей реакций учтена погрешность воспроизводимости (указана в скобках) и погрешность использованных термодинамических функций.

Для расчета энтальпий образования ионов  $\text{ViO}^-$  и  $\text{ViO}_2^-$  использованы энтальпии образования  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -1134.8 \pm 1.7$  кДж/моль [32],  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(\text{CrO}_3^-) = -669 \pm 9$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(\text{CrO}_4^-) = -781 \pm 11$  кДж/моль [29]. Получены величины  $\Delta_{\text{r}}\text{H}_0^\circ(\text{ViO}_2^-) = -187 \pm 10$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{f}}\text{H}_0^\circ(\text{ViO}^-) = -33 \pm 7$  кДж/моль.

При расчете погрешностей энтальпий образования  $\text{ViO}^-$  и  $\text{ViO}_2^-$  учтено, что погрешности термодинамических величин ионов- "стандартов" коррелированы между собой:  $\text{cov}\{\Delta_{\text{f}}\text{H}_0^\circ(\text{CrO}_3^-), \Delta_{\text{f}}\text{H}_0^\circ(\text{CrO}_4^-)\} = 58$  (кДж/моль)<sup>2</sup>,  $\text{cov}\{\Delta_{\text{f}}\text{H}_0^\circ(\text{CrO}_3^-), \Phi^\circ(\text{CrO}_3^-)\} = 20$

кДж·Дж/моль<sup>2</sup>·К,  $\text{cov}\{\Delta_f H_0^\circ(\text{CrO}_4^-), \Phi^\circ(\text{CrO}_4^-)\} = 43$  кДж·Дж/моль<sup>2</sup>·К (расчетную формулу см. в [2]). Приведенные ковариации получены в ходе решения переопределенной системы уравнений в работе [29].

Энтальпия образования  $\Delta_f H_0^\circ(\text{BiO}, \text{г}) = 123 \pm 13$  кДж/моль выбрана в работе [10]. В диссертации [33] проведена оценка энтальпии образования  $\Delta_f H_0^\circ(\text{BiO}_2, \text{г}) = 124 \pm 25$  кДж/моль. При использовании этих величин получено сродство к электрону  $E_A(\text{BiO}) = 156 \pm 14$  кДж/моль и  $E_A(\text{BiO}_2) = 311 \pm 27$  кДж/моль.

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

Поступила в редакцию

Таблица 1

Масс-спектры отрицательных ионов в системе

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$  при 1182К

№ Эксп.	р	Состав системы	Ионы (относительная интенсивность)*
1	р	91.4 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3.3Cr}_2\text{O}_3\text{-5.3K}_2\text{CrO}_4$	$\text{CrO}_3^-$ (100), $\text{CrO}_4^-$ (0.4), $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (2.6), $\text{BiO}_2^-$ (0.3), $\text{BiO}^-$ (0.02)
2	р	91.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3.5Cr}_2\text{O}_3\text{-5.4K}_2\text{CrO}_4$	$\text{CrO}_3^-$ (100), $\text{CrO}_4^-$ (0.5), $\text{BiO}_2^-$ (0.18), $\text{BiO}^-$ (0.02), $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ (3.7)

\* Ионные токи измерены электронным умножителем. Для хромсодержащих ионов приведен ионный ток изотопа  $^{52}\text{Cr}$ .



Таблица 2

Экспериментальные данные для реакции (1)

Номер эксперимента	T, К	$\ln K^{\circ}(1)$	$s_i^*$	$n_i^{**}$	$\Delta_r H_0^{\circ}(1), \text{кДж/моль}$
1	1070	-24.33	0.53	2	179.8
	1089	-23.33	0.26	4	173.0
	1108	-23.35	0.43	5	175.3
	1127	-23.09	0.15	4	174.9
	1145	-23.24	0.54	6	178.3
	1182	-22.36	0.36	4	173.6
[-----]					
2	1089	-23.72	0.73	4	176.6
	1108	-23.90	0.59	10	180.4
	1127	-23.46	0.56	10	178.4
	1145	-23.44	0.61	12	180.2
	1164	-22.92	0.61	5	177.2
	1182	-22.87	0.63	2	178.6
<b>p</b>				<b>p</b>	

\*  $s_i$  - стандартное отклонение отдельного измерения от среднего [7]

\*\*  $n_i$  - число измерений при данной температуре.

Таблица 3

Экспериментальные данные для реакции (3)

Номер эксперимента	T, K	$\ln K^{\circ}(3)$	$s_i$	$n_i$	$\Delta_r H_0^{\circ}(3), \text{кДж/моль}$
1	1145	-39.98	-	1	269.9
	1182	-38.16	0.53	4	258.6
2	1108	-38.64	0.19	3	250.8
	1127	-39.44	0.82	10	261.6
	1145	-39.65	0.56	9	266.7
	1164	-38.88	0.37	5	262.6
	1182	-37.91	0.42	2	256.2
	<b>p</b>		<b>p</b>		

Таблица 4

Термодинамические функции ионов  $\text{BiO}^-$  и  $\text{BiO}_2^-$

Т, К	$\text{BiO}^-$		$\text{BiO}_2^-$	
	$\Phi^\circ$ Дж/моль·К	$\text{H}_T^\circ - \text{H}_0^\circ$ кДж/моль	$\Phi^\circ$ Дж/моль·К	$\text{H}_T^\circ - \text{H}_T^\circ$ кДж/моль
298	210.1	9.0	242.3	12.1
400	219.1	12.4	254.6	17.3
600	232.0	19.5	272.9	28.1
800	241.4	26.8	286.6	39.2
1000	249.0	34.1	297.8	50.6
1200	255.2	41.6	307.1	62.0
1400	260.6	49.1	315.1	73.5
1600	265.3	56.7	322.2	85.0
1800	269.5	64.3	328.5	96.6
2000	273.3	72.1	334.1	108.2

Таблица 5

Термодинамические функции  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (кр, ж)

T, K	$C_p$ Дж/моль/К	$H_T^\circ - H_0^\circ$ кДж/моль	$S_T$ Дж/моль/К	$\Phi_T^\circ$ Дж/моль/К
100	65.3	3.2	55.4	22.9
200	95.5	11.5	111.5	53.9
298.15	109.4	21.6	152.4	79.9
300	109.6	21.8	153.1	80.3
400	117.7	33.2	189.9	102.8
500	123.0	42.3	212.8	122.2
600	126.7	57.8	235.5	139.2
700	129.4	70.6	255.3	154.4
800	131.4	83.7	272.7	168.1
900	133.1	96.9	288.3	180.6
1000	134.4	110.2	302.4	192.1
1003	144.6	110.7	302.8	192.4
1003	144.6	143.8	335.8	192.4
1098	144.6	157.4	348.8	205.5
1098	150.9	168.3	358.8	205.5
1100	150.9	168.6	359.0	205.8
1200	150.9	183.9	372.2	218.9
1300	150.9	199.2	384.3	231.0
1400	150.9	214.5	395.4	242.2
1500	150.9	229.9	405.9	252.6

Список литературы

1. Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 5. N 4. С. 919.
2. Рудный Е. Б., Кузнецова О. В., Кайбичева Е. А., Сидоров Л. Н. // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. N 6. С. 1135.
3. Рудный Е. Б., Кайбичева Е. А., Сидоров Л. Н. // В кн.: Структура и энергетика молекул. Труды V Всесоюзного совещания по изучению структуры молекул в газовой фазе. Иваново. 1990. С. 124.
4. Rudnyi E.B., Kaibicheva E.A., Sidorov L.N., Varshavskii M.T., Men A.N. // J. Chem. Therm. 1990. V. 22. P. 623.
5. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. // Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: МГУ, 1985. 208 с.
6. Sidorov L.N., Zhuravleva L.V., Sorokin I.D. // Mass Spect. Rev. 1986. V. 5. P. 73.
7. A Report of IUPAC Commission on Thermodynamics. Assignment and Presentation of Uncertainties of the Numerical Results of Thermodynamics measurements. // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. N 7. P. 603.
8. Коннов С. А., Серебренников Л. В., Мальцев А. А. // Ж. Физ. Хим. 1981. Т. 55. N 11. С. 2893.
9. Kushawaka V.S., Pathak C.M. // Spect. Lett. 1972. V. 5. N 463.
10. Pedley J.B., Marshall E.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. N 4. P. 967.
11. Kelley K.K., King E.G. // US Bur. Mines Bul. 1961. N 592. P. 21.
12. Gattow G., Schroder H. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1962. Bd. 318. P. 176.
13. Harwig H.A., Wenk J.W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1978. Bd. 444. P. 167.

14. Medernach J.W., Snyder R.N. // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 494.
15. Malmros G. // Acta Chemica Scandinavica. 1970. V. 24, P. 384.
16. Harwig H.A. // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1978. Bd. 444. P. 151.
17. Chatterji D., Smith J.V. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. N 7. P. 889.
18. Mehrotra G.M., Froberg M.G., Kapoor M.L. // Z Phys. Chem. Neue Folge. 1976. Bd. 99, P. 304.
19. Cahen H.T., Verkerk M.J., Broers G.H. // Electrochimica Acta. 1978. V. 23. P. 885.
20. Hahk S.K., Stevenson D.A. // J Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 627.
21. Ramano R.A.V., Tare V.B // Scr. Metall. 1971. V. 5. P. 807.
22. Harwig H.A., Gerargs A.G. // Thermochemica Acta. 1979. V. 28. P. 121.
23. Levin E.M., Roth R.S. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. P. 189.
24. Earnest C.M. // Thermochem. Acta. 1989. V. 137. N 2. P. 353.
25. Verkerk M.J., Technol A.J. // J. Appl. Elektrochem. 1980. V. 10. N. 5, P. 677.
26. Anderson C.T. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 2720.
27. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Сахаров А.А., Лазарев В.Б. // Журн. Неорг. Химии. 1981. Т. 26. N 2. С. 546.
28. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965-1982.
29. Rudnyi E.B., Vovk O.M., Kaibicheva E.A., Sidorov L.N. // J. Chem. Thermodyn., 1989, V 21. N. 3. P. 247.
30. Barin I., Knake O. Thermochemical properties of inorganic

substances. ; Heidelberg; N. Y. : Springer Verlag, 1973.

31. Решетников М. А. // Журн. Неорг. Химии. 1966. Т. 11. С. 1489.
32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В. П. Глушко. М. : Наука, 1979-1983.
33. Минаева И. И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы  $Vi_2O_3-B_2O_3$ . Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М. : МГУ, 1981.