

54
А 83



Химический факультет

На правах рукописи

А.С.АЛИХАНИЯ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМ $MF - ScF_3$ (где $M = Li, K, Rb$).

Физическая химия - 073

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1971

СК

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ в лаборатории электрографического исследования строения молекул.

Научные руководители: доктор химических наук Л.Н.Сидоров, доктор химических наук П.А.Акиннин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор К.С.Краснов, кандидат химических наук Г. Семенов.

Рецензирующая организация - Институт физической химии АН СССР

Автореферат разослан " " 1971 г.

Защита диссертации состоится " " 1971 г на заседании Ученого совета физико-химического отделения (секция термодинамики) химического факультета МГУ.

Адрес: Москва, В-234, Ленинские горы, Химический факультет, северная химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета.

Ученый секретарь
Кандидат физико-математических наук

/И.В.Ланкина/

ПОП. К ПЕЧАТИ 4/Х1-71 Г. Л-45932. Ф. 80х80/18
ФИЗ.П.Л. 1.0. ЗАКАЗ 2874. ТИРАЖ 200 ЭКЗ.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ

54
А 23

Исследование газовой фазы двухкомпонентных фторидных систем, одним из компонентов которых является фторид щелочного металла, показали, что в насыщенном паре наряду с полимерными молекулами чистых компонентов присутствуют смешанные ассоциаты. Представляется интересным установление закономерностей в изменении масс-спектров и энергий диссоциаций комплексных молекул по ряду $Li-Na-K-Rb-Cs$, аналогично тому, как это было сделано при исследовании фторидов щелочных металлов.

В настоящей работе методом изотермического испарения с масс-спектральным анализом продуктов испарения исследованы системы $Li-F-ScF_3$, $KF-ScF_3$ и $RbF-ScF_3$. В газовой фазе этих систем обнаружены комплексные молекулы $LiScF_4$, $KScF_4$ и $RbScF_4$. Применение в данной работе метода изотермического испарения позволило дать полную термодинамическую картину перечисленных выше систем.

Масс-спектральные исследования двухкомпонентных систем неизбежно приводят к необходимости корреляции получаемых данных по давлению с диаграммой состояния системы. В ряде случаев удается идентифицировать новые химические соединения в твердой фазе системы и дать строгое доказательство конгруэнтной сублимации того или иного соединения. В частности в конденсированной фазе исследованных нами систем $KF-ScF_3$ и $RbF-ScF_3$ удалось обнаружить химические соединения состава $I:I$ и доказать конгруэнтность сублимации соединений $3KF-ScF_3$, $3RbF-ScF_3$.

В работе также рассматриваются вопросы применения двойной диффузионной камеры в методе изотермического испарения.

1-2874

I

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР

при исследовании одно- и двухкомпонентных систем.

Диссертация состоит из трех глав. В первой – рассматриваются масс-спектрометрические методы исследования состава пара однокомпонентных и двухкомпонентных систем. Одновременно приводятся результаты исследований фторидов щелочных металлов и двухкомпонентных систем.

Во второй главе приводятся результаты выполненного нами исследования термодинамических свойств фторидов лития, натрия, калия и систем $LiF-SrF_2$, $KF-SrF_2$, $RbF-SrF_2$. Третья глава содержит обсуждение результатов и выводы.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

Экспериментальные данные получены на масс-спектрометре МС-1, переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Ускоряющее напряжение 4 кв, ионизирующее напряжение 40–80 эв., ток эмиссии катода 1–1,5 ма. Использовались никелевые и молибденовые эффузионные камеры с отношением площадей испарения и эффузии от 200 до 1000. Фон прибора определялся с помощью подвижной заслонки перекрывающей доступ молекулярного пучка из эффузионной камеры Кнудсена в ионизационную камеру. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ$ термостабилизатором.

При масс-спектрометрическом исследовании термодинамических свойств двухкомпонентных систем $LiF-SrF_2$, $KF-SrF_2$ и $RbF-SrF_2$ использовался метод изотермического испарения. Методика проведения эксперимента заключается в том, что

навеска определенного начального состава загружается в эффузионную камеру Кнудсена и проводится полное или частичное испарение навески вещества с одновременной регистрации основных ионов масс-спектра. Процесс испарения проводится достаточно медленно, что позволяет рассматривать его как последовательность равновесных состояний. В результате такой постановки эксперимента удается решить основные задачи, возникающие при масс-спектральных термодинамических исследованиях, а именно: установить молекулярные предшественники ионов масс-спектра, расшифровать масс-спектр, перейти от величин расшифрованных ионных токов к парциальным давлениям и найти состав конденсированной фазы, соответствующий каждому моменту времени. Так как процесс изотермического испарения проводится равновесно, то для решения этих задач используются термодинамические соотношения:

1) условие независимости константы равновесия реакции в газовой фазе от температуры

$$K_p = \text{const при } T = \text{const} \quad (1)$$

2) уравнение Гиббса-Дюгема, записанное с учетом сложного молекулярного состава пара

$$\frac{d \ln P_{A_p B_q}}{d \ln P_{A_k B_e}} = \frac{P_{N_B} - q N_A}{K N_B - e N_A} \quad (2)$$

где N_A (N_B) – мольная доля в расплаве компонента А (В)
 $P_{A_p B_q}$ ($P_{A_k B_e}$) – парциальные давления молекул $A_p B_q$ ($A_k B_e$)

3) – уравнение Герца-Кнудсена

$$q_j = S_{эф} \sqrt{\frac{M_j T}{2 \pi R}} \int_0^{\infty} K_j J_j dt = B_j K_j \int_0^{\infty} J_j dt \quad (3)$$

в котором давление пара выражено через ионные токи согласно соотношению

$$P_j = \frac{\kappa}{S_j} \mathcal{I}_j T = \kappa_j \mathcal{I}_j T \quad (4)$$

где κ - коэффициент, характеризующий чувствительность прибора;

σ_j - полное сечение ионизации молекулы; ($\sigma_j = \sum \sigma_{ij}$)

t - время испарения;

$S_{эфф}$ - площадь эффузионного отверстия, умноженное на коэффициент Килузинга;

M - молекулярный вес;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

\mathcal{I}_j - интенсивность полного ионного тока j -ой молекулы ($\mathcal{I}_j = \sum \mathcal{I}_{ij}$)

q_j - весовое количество вещества, испарившееся за время t в виде j -ых молекул.

При исследовании фторидов лития, натрия и калия применялась методика, которая сочетала в себе использование однотемпературного варианта двойной эффузионной камеры (секционной камеры) и метода изотермического испарения. Методика эксперимента заключается в следующем. В секции I и II двухсекционной камеры Кнудсена загружаются строго взвешенные навески q_I и q_{II} . Производится нагрев секционной камеры до температуры T и полное последовательное изотермическое испарение навесок с одновременной регистрацией основных ионов масс-спектра. Такая постановка эксперимента

позволяет производить расшифровку масс-спектра и в случае присутствия в паре мономерных (A_1) и димерных (A_2) молекул составить уравнения Кнудсена необходимые для расчёта парциальных давлений

$$\begin{cases} q_I = B_1 \kappa_{A_1} \int_0^{t_1} \mathcal{I}_{A_1} dt + B_{A_2} \kappa_{A_2} \int_0^{t_2} \mathcal{I}_{A_2} dt \\ q_{II} = B_1 \kappa_{A_1} \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{I}_{A_1} dt + B_{A_2} \kappa_{A_2} \int_{t_2}^{t_3} \mathcal{I}_{A_2} dt \end{cases} \quad (5)$$

где $t_1, (t_2)$ - время конца испарения навески $q_I (q_{II})$

$\mathcal{I}_{A_1}, (\mathcal{I}_{A_2})$ - полный ионный ток молекул $A_1 (A_2)$, отвечающий масс-спектру насыщенного пара (испарение навески q_I)

$\mathcal{I}'_{A_1}, (\mathcal{I}'_{A_2})$ - полный ионный ток молекул $A_1 (A_2)$, отвечающий масс-спектру ненасыщенного пара (испарение навески q_{II}).

Система (5) содержит два неизвестных κ_{A_1} и κ_{A_2} .

Парциальные давления P_{A_1} и P_{A_2} в насыщенном паре находятся затем по формуле (4).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Фториды лития, натрия и калия

При исследовании LiF, NaF, KF использовались двухсекционные камеры Кнудсена с различными отношениями площадей эффузионных отверстий секций. Это позволило в широких пределах изменять состав ненасыщенного пара в первой секции. Знание масс-спектров насыщенного и ненасыщенного пара фторидов лития, натрия и калия позволило произвести расшифровку масс-спектра методом, основанным на независимости константы равновесия от давления при постоянной температуре.

В результате расшифровки получены масс-спектры положительных ионов молекул MF, M_2F_2 ($M = Li, Na, K$), Li_3F_3

Таблица I.

Масс-спектры молекул MF, M_2F_2, Li_3F_3
(M иониз. = 60 эв.)

Молекула	Ион	M^+	MF^+	$M_2F_2^+$	$M_3F_3^+$
LiF		100	20	-	-
NaF		100	2	-	-
KF		100	0,1	-	-
Li_2F_2		5	0,3	100	-
Na_2F_2		13	-	100	-
K_2F_2		16	-	100	-
Li_3F_3		-	-	100	160

Так как основными компонентами пара фторидов лития, натрия и калия являются мономерные и димерные молекулы, то полное изотермическое испарение двух навесок из двухсекционной камеры Кнудсена позволило составить систему уравнений, аналогичную (5), и определить таким образом неизвестные K_{MF} и $K_{M_2F_2}$, т.е. найти относительные сечения ионизации димерных молекул $\frac{\sigma_{M_2F_2}}{\sigma_{MF}}$. Расчёт парциальных давлений выполнялся по уравнению (4). В таблице 2 приведены экспериментально полученные сечения ионизации димерных молекул и парциальные давления компонентов насыщенного пара

Таблица 2

Сечения ионизации и парциальные давления.

MF	$\frac{\sigma_{M_2F_2}}{\sigma_{MF}} \times$	P_{MF}	$P_{M_2F_2}$	$P_{M_3F_3}$	$T^\circ K$
		мм. рт. ст.			
LiF	1,73 0,4	$6,30 \cdot 10^{-3}$	$7,70 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	1102
NaF	1,35 0,5	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$	1136
KF	1,50 0,5	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$0,49 \cdot 10^{-1}$	-	1027

Расчёт парциальных давлений тримерных молекул был выполнен в предположении, что $\frac{\sigma_{M_2F_2}}{\sigma_{M_3F_3}} = \frac{2}{3}$. В диссертации приведены теплоты сублимации мономерных и димерных молекул фторидов лития, на трия и калия, найденные по III закону термодинамики.

Система $LiF - ScF_3$.

В масс-спектре насыщенного пара системы $LiF - ScF_3$ наряду с ионами $Li^+, LiF^+, Li_2F_2^+, Li_3F_3^+, ScF_2^+$ был обнаружен ион $LiScF_3^+$ что указывает на наличие в паре кроме молекул $LiF, Li_2F_2, Li_3F_3, ScF_3$ молекулы $LiScF_4$.

Для расшифровки масс-спектра использовались экспериментальные данные по изотермическому испарению навески системы $LiF - ScF_3$ с начальным составом 5 мол.% ScF_3 при $T = 1160^\circ K$. Расшифровка масс-спектра была выполнена методом

X Специальные меры по исключению дискриминационных эффектов в ионном источнике масс-спектрометра не принимались. Поэтому полученные сечения ионизации (но не парциальные давления!) могут содержать некоторую систематическую ошибку, связанную с конструкцией ионного источника.

основанным на независимости константы равновесия от давления при постоянной температуре. В результате получен масс-спектр положительных ионов комплексной молекулы $LiScF_4$ (таблица 5) и показано, что насыщенный пар над системой состоит из молекул LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 и $LiScF_4$, молекулы ScF_3 в паре представлены слабо.

Определение парциальных давлений, согласно формуле (4), сводится к отысканию коэффициента $K_j = \frac{K}{\sigma_j}$. В методе изотермического испарения при исследовании двухкомпонентных систем эти коэффициенты находятся с помощью уравнения

$$\frac{N_A(t)}{N_B(t)} = \frac{N_A^0 - \sum_{k \neq A} K D_{A_{kBe}} K_{A_{kBe}} \int^t J_{A_{kBe}} dt}{N_B^0 - \sum_{k \neq B} K D_{B_{kBe}} K_{B_{kBe}} \int^t J_{B_{kBe}} dt} \quad (6)$$

где $N_A(t)$, $N_B(t)$ - число молей компонентов А и В в навеске в момент времени t ;

N_A^0 , N_B^0 - число молей компонентов А и В в исходной навеске;

$K_{A_{kBe}}$ - искомый коэффициент $K_j = \frac{K}{\sigma_j}$ для молекул A_{kBe} ;

$$D_{A_{kBe}} = \sqrt{\frac{\text{полный} \text{ молярный ток молекул } A_{kBe}}{2\pi M_{A_{kBe}} R}}$$

Однако расчёт $K_j = \frac{K}{\sigma_j}$ по уравнению (6) возможен лишь для тех молекул, парциальное давление которых составляют не менее 15% от общего давления в системе. Предварительный анализ наших экспериментальных данных показал, что содержание молекул $LiScF_4$ в газовой фазе системы даже при составе 50 мол.% ScF_3 не превышает 15%, поэтому экспериментальное определение величины $K_{LiScF_4} = \frac{K}{\sigma_{LiScF_4}}$ или $\frac{\sigma_{LiScF_4}}{\sigma_{LiF}}$ с

помощью уравнения (6) затруднительно. Задача экспериментального определения относительного сечения ионизации молекулы $LiScF_4$ $\frac{\sigma_{LiScF_4}}{\sigma_{LiF}}$ была решена нами благодаря тому, что нам удалось с помощью двухсекционной камеры Кнудсена полностью испарить весь труднолетучий компонент ScF_3 в виде молекул $LiScF_4$. В верхнюю секцию камеры Кнудсена (секция I) помещалась навеска системы $LiF-ScF_3$ начального состава 50 мол.% ScF_3 , в нижнюю (секция II) чистого LiF . Так как при одной и той же температуре парциальные давления LiF , Li_2F_2 и Li_3F_3 над системой значительно ниже, чем над фазой чистого LiF , то процесс испарения молекул LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 и $LiScF_4$ из верхней секции сопровождался одновременной переконденсацией LiF из нижней секции в верхнюю.

В результате такой постановки опыта удалось не только испарить весь ScF_3 в виде молекул $LiScF_4$ и определить относительное сечение ионизации $\frac{\sigma_{LiScF_4}}{\sigma_{LiF}} = 1,5 \pm 0,5$, но и осуществить процесс разгонки системы в "обратном" направлении, т.е. в сторону увеличения общего давления. Данный результат дал нам возможность показать, что система в процессе "обратной" разгонки проходит через те же состояния, что и в соответствующем "прямом" процессе (в сторону уменьшения общего давления). Это, в свою очередь, является прямым доказательством, что процесс изотермического испарения двухкомпонентных систем в наших условиях проведения эксперимента может рассматриваться как последовательность равновесных состояний.

Для определения парциальных давлений компонентов

пара над системой $LiF \cdot ScF_3$ использовались экспериментальные результаты по изотермическому испарению навески системы $LiF \cdot ScF_3$ с начальным составом 10 мол.% ScF_3 при $T = 1145^\circ K$. В процессе изотермического испарения система разгоняется к чистому ScF_3 . Расчёт парциальных давлений проводился по уравнению (4). Значение коэффициентов $K_j = \frac{K}{\sigma_j}$ вычислялись по уравнению Герца-Кнудсена (3), записанному для процесса испарения каждой молекулярной составляющей пара LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 , ScF_3 и $LiScF_4$ с использованием экспериментально найденных относительных сечений ионизаций $\frac{\sigma_{Li_2F_2}}{\sigma_{LiF}}$, $\frac{\sigma_{Li_3F_3}}{\sigma_{LiF}}$, $\frac{\sigma_{ScF_3}}{\sigma_{LiF}}$.

Переход от временных зависимостей парциальных давлений концентрационным осуществлялся как дифференциальным (с помощью уравнения 2), так и интегральным (с помощью уравнения 6) методами. В диссертации приведены диаграммы состав-парциальные давления, состав-сумма парциальных давлений. По значениям парциальных давлений вычислены активности LiF , ScF_3 и найдены термодинамические функции расплава.

Энтальпия реакции диссоциации



была найдена по II и III законам термодинамики. В таблице 6 приведено сопоставление результатов определения энтальпии диссоциации по II и III законам.

Системы $KF \cdot ScF_3$, $RbF \cdot ScF_3$.

Масс-спектры насыщенного пара систем $KF \cdot ScF_3$ и $RbF \cdot ScF_3$ для различных областей диаграмм состояния приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Масс-спектр насыщенного пара системы $KF \cdot ScF_3$
(U иониз. = 60 эв.)

Область	K^+	KF^+	K_2F^+	$K_3F_2^+$	$KScF_3^+$	ScF_2^+	$T^\circ K$
$[KF] + [3KF \cdot ScF_3]$	100	0,07	24	0,16	-	-	1018
$[3KF \cdot ScF_3]$	100	-	0,37	-	0,4	0,9	1128
$[3KF \cdot ScF_3] + [KF \cdot ScF_3]$	100	0,14	0,22	-	0,7	1,2	1128
$[KF \cdot ScF_3] + [ScF_3]$	100	0,16	0,03	-	1,0	2,0	1128

Таблица 4

Масс-спектр насыщенного пара системы $RbF \cdot ScF_3$
(U иониз. = 60 эв.)

Область	Rb^+	RbF^+	Rb_2F^+	Rb_3^+	$RbScF_4^+$	ScF_2^+	$T^\circ K$
$[RbF] + [3RbF \cdot ScF_3]$	100	0,06	13,2	0,26	-	-	968
$[3RbF \cdot ScF_3]$	100	-	0,07	-	0,17	0,10	1094
$[3RbF \cdot ScF_3] + [RbF \cdot ScF_3]$	100	-	0,06	-	0,19	0,16	1092
$[RbF \cdot ScF_3] + [ScF_3]$	100	0,07	-	-	0,34	0,24	1092

Из масс-спектров следует, что в насыщенном паре систем $KF \cdot ScF_3$ и $RbF \cdot ScF_3$ кроме чистых компонентов и их ассоциатов (MF , M_2F_2 , M_3F_3 , ScF_3) присутствуют комплексные молекулы $MScF_4$.

С помощью экспериментальных данных по изотермическому испарению навесок систем с начальными составами 10,20 мол.% ScF_3 ($KF \cdot ScF_3$) и 17 мол.% ScF_3 ($RbF \cdot ScF_3$) была проведена χ Масс-спектры насыщенного пара систем $KF \cdot ScF_3$, $RbF \cdot ScF_3$ в таблицах 3 и 4 даны с учетом изотопного состава K , Rb .

расшифровка масс-спектров и рассчитаны масс-спектры основных положительных ионов комплексных молекул $KScF_4$, $RbScF_4$. Результаты расчётов приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Масс-спектры комплексных молекул
(U иониз. = 60–80 эв.)

Ион Молекула	M^+	MF^+	$MScF_3^+$	ScF_2^+
$LiScF_4$	1,2	0,24	I	0,7
$NaScF_4^x$	15	-	I	0,36
$KScF_4$	100	0,16	I	1,6
$RbScF_4$	280	0,05	I	0,8
$CsScF_4$	800	-	I	1,0

Из таблицы 5 видно, что в масс-спектрах комплексных молекул отсутствуют молекулярные ионы. Наиболее вероятным процессом ионизации является образование иона щелочного металла. Ион с наибольшим массовым числом образуется в результате отрыва одного атома фтора ($MScF_3^+$). Относительная интенсивность иона щелочного металла в масс-спектрах молекул растет по ряду $Li-Na-K-Rb$. На основании полученных масс-спектров в таблице 5 приведен возможный масс-спектр для молекулы $CsScF_4$. Та же закономерность наблюдается в масс-спектрах фторидов щелочных металлов LiF, NaF, KF, RbF, CsF .

Проведенные нами исследования масс-спектров насыщенного пара систем $KF-ScF_3$, $RbF-ScF_3$ при составах до и после

x литературные данные

50 мол. % ScF_3 привели к выводу, что полученные данные не могут быть согласованы с диаграммами состояния. Было сделано предположение, что в конденсированной фазе этих систем существуют соединения состава $I : I$ ($KF-ScF_3, RbF-ScF_3$). Для проверки этого предположения были проведены дополнительные масс-спектрометрические исследования зависимости давлений компонентов насыщенного пара от состава и температуры, а также рентгено-фазовый анализ, которые подтвердили предположение о наличии в конденсированной фазе соединений $KF-ScF_3, RbF-ScF_3$.

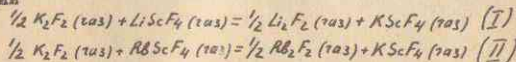
Из сравнения летучесть компонентов KF, RbF, ScF_3 можно было ожидать, что системы $KF-ScF_3, RbF-ScF_3$ в процессе изотермического испарения будут разгоняться к чистому ScF_3 . В результате испарения навесок систем установлено, что системы с начальным составом после 25 мол. % ScF_3 разгоняются к чистому ScF_3 , в то же время при испарении навесок систем с начальным составом до 25 мол. % ScF_3 такой разгонки не происходит. Из этих результатов следует, что в системах $KF-ScF_3, RbF-ScF_3$ есть минимум общего давления, который приходится на состав соединения $3MF \cdot ScF_3$, т.е. соединение $3MF \cdot ScF_3$ сублимирует конгруэнтно. Конгруэнтная сублимация была также подтверждена изучением температурных зависимостей ионных токов $I_{K^+}(KF), I_{ScF_3^+}(KScF_4)$ над соединением $3KF \cdot ScF_3$.

Расчёт парциальных давлений также как и в случае системы $LiF-ScF_3$ проводился по уравнению (4). Коэффициенты чувствительности $K_j = \frac{K}{\sigma_j}$ находились с помощью уравнения Герца-Кнудсена, при этом учитывалось, что в области концент-

раций 0–25 мол.% ScF_3 основными компонентами пара являются молекулы MF, M_2F_2 в области 25 мол.% ScF_3 молекулы $MF, MScF_4$, в области концентраций 25–50 мол.% ScF_3 молекулы $MScF_4, MF$, а в области 50–100 мол.% ScF_3 в основном молекулы $MScF_4$. По значениям парциальных давлений рассчитаны активности MF, ScF_3 для всех областей составов диаграмм состояний систем $KF-ScF_3, RbF-ScF_3$ и определены энергии Гиббса образования химических соединений $3KF-ScF_3, 3RbF-ScF_3, KF-ScF_3$ и $RbF-ScF_3$. В диссертации приведены диаграммы состав-сумма парциальных давлений для систем $KF-ScF_3$ и $RbF-ScF_3$, также приведены теплоты ряда гетерогенных реакций, полученные исследованием температурной зависимости ионных токов над различными областями диаграмм состояния систем $KF-ScF_3, RbF-ScF_3$.

Энтальпии реакции диссоциации
 $MScF_4(г) = MF(г) + ScF_3(г)$ ($M = K, Rb$)

были найдены по III закону термодинамики, параллельно энтальпии диссоциации комплексных молекул $KScF_4, RbScF_4$ были рассчитаны с помощью теплот с ледующих обменных реакций



Для определения теплот реакций (I) и (II) достаточно измерить на масс-спектрометре константу равновесия, выраженную через ионные токи, так как константа равновесия этих реакций величина безразмерная и не зависит от чувствительности масс-спектрометра, а изменение энтропии реак-

ций (I) и (II) должно быть близко к нулю ($\Delta S_7^\circ(I) = -2,7 \pm 1,5 \text{ э.е.}$, $\Delta S_7^\circ(II) = -1,0 \pm 1,5 \text{ э.е.}$). По известным энтальпиям диссоциации $Li_2F_2, LiScF_4, K_2F_2, Rb_2F_2$ и найденным теплотам реакций (I) и (II) ($\Delta H_7^\circ(I) = 17,5 \pm 2,0$ ккал/моль, $\Delta H_7^\circ(II) = 3,5 \pm 2,0$ ккал/моль) были найдены энтальпии диссоциации молекул $KScF_4, RbScF_4$. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Энтальпии диссоциации комплексных молекул

Молекула	ΔH_7° ккал/моль	ΔS_7° э.е.	T ^o K	Метод
$LiScF_4$	$72,6 \pm 2,5$	32,2	1086–1207	II закон
	$74,4 \pm 3,0$	33,8	10145	III закон
$NaScF_4^x$	$77,0 \pm 2,5$	32,8	1075–1235	II закон
	$77,0 \pm 4,0$	33,0	1219	III закон
$KScF_4$	$84,3 \pm 3,0$	35,9	1128	III закон
	$85,0 \pm 3,5$	–	1130	Обменная реакция
$RbScF_4$	$85,8 \pm 3,0$	36,1	1092	III закон
	$85,6 \pm 3,5$	–	1136	Обменная реакция

Из этой таблицы видно, что энтальпии диссоциации комплексных молекул растут в ряду $LiScF_4-NaScF_4-KScF_4-RbScF_4$ от 73,5 ккал/моль до 86,0 ккал./моль. Ход изменения процентного содержания молекул $MScF_4$ в насыщенном паре систем $MF-ScF_4$ по ряду $Li-Na-K-Rb$ повторяет ход изменения теплот

^x Литературные данные.

диссоциаций молекул $MScF_4$, по тому же ряду (таблица 7)

Таблица 7

Содержание комплексных молекул $MScF_4$ в насыщенном паре систем $MF-ScF_3$ ($M=Li, Na, K, Rb$).

Система	$T^{\circ}K$	Состав конденсированной фазы	Р общ. мм р.ст.	% содерж. $MScF_4$ в насыщен. паре
$LiF-ScF_3$	1145	расплав 4 моль. % $ScF_3 + [ScF_3]$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	12
$NaF-ScF_3^x$	1169	расплав 4,5 моль. % $ScF_3 + [ScF_3]$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	53
$KF-ScF_3$	1128	$[KF \cdot ScF_3] + [ScF_3]$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	84,5
$RbF-ScF_3$	1092	$[RbF \cdot ScF_3] + [ScF_3]$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	90,3

x Литературные данные.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально осуществлен обратимый процесс изотермического испарения двухкомпонентной системы. Полученный результат является прямым доказательством, что процесс изотермического испарения может рассматриваться, как последовательность равновесных состояний при скоростях изменения состава расплава не превышающих 4 моль. % в час.

2. Предложен метод определения парциальных давлений комплексных молекул слабо представленных в паре без оценки сечений ионизации.

3. Установлено существование в газовой фазе двухкомпонентных систем $MF-ScF_3$ ($M=Li, K, Rb$) комплексных молекул $LiScF_4$, $KScF_4$, $RbScF_4$.

Определены их масс-спектры и относительные сечения ионизации.

4. Установлено, что энтальпии диссоциации комплексных молекул $MScF_4$ возрастает по ряду $Li-Na-K-Rb$.

5. Определены термодинамические свойства систем $MF-ScF_3$ ($M=Li, K, Rb$):

- парциальные и общие давления в зависимости от состава конденсированной фазы;
- теплоты гетерогенных реакций с участием чистых компонентов и комплексных молекул;
- энергии Гиббса образования химических соединений в конденсированной фазе.

6. В конденсированной фазе систем обнаружены новые соединения $KF \cdot ScF_3$, $RbF \cdot ScF_3$ и доказана конгруэнтная сублимация соединений $3KF \cdot ScF_3$, $3RbF \cdot ScF_3$.

7. Определен состав пара фторидов лития, натрия и калия.

Список научных работ по теме диссертации

- Е.Н. Колосов, А.С. Алиханян, Л.Н. Сидоров, И. ф.з. химии 45, 201 (1971).
 - Л.Н. Сидоров, А.С. Алиханян, И. ф.з. химии 45, 506 (1971)
 - Л.Н. Сидоров, А.С. Алиханян, В.Б. Шольц, Доклады АН СССР, 200, №1, 149 (1971)
- По материалам диссертации сделан доклад на конференции молодых ученых МГУ, апрель 1971 г.