

- Закономерности формирования продуктов фотолиза азида серебра // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362-367.
10. Суrowой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17-22.
 11. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308-1313.
 12. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17-24.
 13. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
 14. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Захаров Ю. А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27-33.
 15. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А. И. Турова, Г. П. Адушев, Э. П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987. Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
 16. Суrowой Э. П., Титов И. В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОСТАННАТА ВИСМУТА

Н.В. Белоусова, Е.О. Архипова

Методом твердофазного синтеза получено соединение $Bi_2Sn_2O_7$. Для него с помощью полуэмпирических методов рассчитаны термодинамические свойства: ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , $C_{p,298}^0$, ΔH и ΔS плавления; коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости; $C_p(T)$ при $T > T_{пл}$. Кроме того, температурная зависимость теплоемкости определена экспериментальным путем методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведено сравнение результатов, полученных экспериментально с расчетными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Пиростаннат висмута $Bi_2Sn_2O_7$ является основным компонентом многофазных катализаторов, используемых для превращения изобутена в метакролеин; применяется как катализатор в таких реакциях, как окислительная дегидромеризация пропилена, окислительная дегидроароматизация изобутена и др. $Bi_2Sn_2O_7$ нашел применение в газовых сенсорах как датчик на определение угарного газа в присутствии других газов. Кроме того, высокую каталитическую активность при окислении изобутена и высокую селективность по отношению к газу СО проявляет смесь SnO_2 и $Bi_2Sn_2O_7$ [1,2].

Хотя пиростаннат висмута имеет ценное практическое применение, его свойства, в частности, термодинамические, не изучены и явились предметом исследований в данной работе.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств соединений, образующихся в системах на основе оксида висмута, затруднено из-за химической агрессивности жидкого оксида висмута по отношению к тигельным материалам и элементам измерительных уст-

ройств и осложняется формированием метастабильных фаз и присутствием полиморфных форм соединений. Сложная природа систем обуславливает появление в литературе противоречивой информации по составу и числу фаз, температурам и характеру фазовых превращений.

Проблемы недостатка информации, касающейся конкретной системы, или необходимости коррекции имеющихся данных встают очень часто, не смотря на достаточно большой объем термодинамических свойств в базах данных.

Экспериментальные исследования, как правило, требуют больших затрат времени, дороги и при этом не всегда дают достоверные результаты. Альтернативным источником получения новой информации и ревизии существующей является применение расчетных методов, в основе которых лежат представления о термодинамическом подобии, связывающем физико-химические свойства системы с ее составом.

В данной работе проведены полуэмпирические расчеты термодинамических свойств пиростанната висмута $Bi_2Sn_2O_7$. Часть полученных термодинамических характеристик сравнена с экспериментальными

данными, определенными авторами настоящей работы методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиростаннат висмута был получен методом твердофазного синтеза в алундовом тигле из предварительно отожженных и тщательно перетертых в течение двух часов порошков SnO_2 (ч.) и Bi_2O_3 (ос.ч.).

Состав полученного соединения подтверждали рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Экспериментально температурную зависимость теплоемкости пиростанната висмута определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH. Измерения проводили в платиновых тиглях с крышками в потоке аргона, подаваемого скоростью 15 мл/мин, при скорости нагрева образца 15 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ Полуэмпирический расчет термодинамических свойств

Информация о свойствах простых оксидов Bi_2O_3 и SnO_2 взята в работе [3].

1. Стандартная энтальпия образования, ΔH_{298}^0

Стандартная энтальпия образования рассчитана по формуле, применяемой для оценки теплоты соединений, которые можно представить как псевдобинарные или псевдотройные [4]

$$\Delta H_{298}^0(j) = \sum n_i \Delta H_{298}^0(i) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}),$$
 где ΔH_{298}^0 , n_i - стандартная теплота образования и число молей i -го соединения в j -том сложном; $\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ - СЭО сложного соединения из более простых.

В соответствии с этой формулой можно записать

$$\Delta H_{298}^0(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = 2 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{SnO}_2) + \Delta H_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}).$$

Для оценки величины $\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ сложных оксидов была использована эмпирическая зависимость [4]

$$\Delta H_{298}^0(\text{ox}) \approx (-16,0485 \pm 5,145) \cdot m_{\text{O}},$$
 где m_{O} — число атомов кислорода в формуле соединения.

В результате получили:

$$\Delta H_{298}^0(\text{ox}) \approx -112,34 \pm 36,02 \text{ кДж/моль и } \Delta H_{298}^0(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) \approx -1841,48 \pm 36,02 \text{ кДж/моль.}$$

2. Стандартная энтропия образования, S_{298}^0

Стандартная энтропия образования S_{298}^0 рассчитана тремя методами: аддитивно по правилу Коппа – Неймана с использованием S_{298}^0 простых оксидов [5], методом Герца [4] и методом инкрементов Кумока [4].

Аддитивный метод вычисления S_{298}^0 основан на сложении S_{298}^0 простых оксидов, входящих в состав соединения в мольном соотношении:

$$S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = n \cdot S_{298}^0(\text{SnO}_2) + m \cdot S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3),$$

$$S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = 249,52 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

В методе Герца стандартная энтропия вычисляется по формуле

$$S_{298}^0(j) \approx K_{\text{Г}}(M/C_{\text{P},298}^0)^{1/3} \cdot m,$$

где M – молекулярная масса соединения, m – число атомов в соединении, $K_{\text{Г}}$ – постоянная Герца, равная 19,18. Отсюда $S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = 316,16 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$

Метод инкрементов Кумока предполагает вычисление по уравнению

$$S_{298}^0 = \Delta S_{\text{к}} \cdot n_{\text{к}} + \Delta S_{\text{а}} \cdot n_{\text{а}},$$

где $\Delta S_{\text{к}}$ и $\Delta S_{\text{а}}$ инкременты катионов и анионов, соответственно (значения взяты в работе [4]), $n_{\text{к}}$ и $n_{\text{а}}$ – число составляющих соединение катионов и анионов.

Для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ S_{298}^0 по методу инкрементов Кумока составила 262,10 Дж/(моль·К).

Среднеарифметическая величина стандартной энтропии образования равна 275,93 ± 35,41 Дж/(К·моль).

3. Энтропия плавления, $\Delta S_{\text{пл}}$

Для оценки ΔS плавления использована приближенная зависимость [4]

$$\Delta S_{\text{пл}}(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) \approx 2 \cdot \Delta S_{\text{пл}}(\text{SnO}_2) + \Delta S_{\text{пл}}(\text{Bi}_2\text{O}_3).$$

В результате получили $\Delta S_{\text{пл}}(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) \approx 39,84 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$. Тогда $\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}} = 1678 \cdot 39,84 \approx 66,85 \text{ кДж/моль}$. (Температура плавления взята по данным [6].)

$\Delta H_{\text{пл}}$, рассчитанная аддитивным методом, составила 63,54 кДж/моль.

Среднее значение $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = 65,20 \pm 2,34 \text{ кДж/моль}$.

4. Стандартная теплоемкость, $C_{\text{P},298}^0$

Стандартная теплоемкость, рассчитанная по правилу Коппа – Неймана [5]

$$C_{\text{P},298}^0 = n \cdot C_{\text{P},298}^0(\text{SnO}_2) + k \cdot C_{\text{P},298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3),$$

составила 220,40 Дж/(моль·К), по зависимости [5]:

$$C_{p,298}^0(j) \approx K \cdot m/T^{1/4},$$

где $K = 138$ [5], составила 237,19 Дж/(моль·К). Методом инкрементов Кумока

$$C_{p,298}^0 = \Delta C_{p,298k}^0 \cdot n_k + \Delta C_{p,298a}^0 \cdot n_a,$$

где $-\Delta C_{p,298k}^0$ и $\Delta C_{p,298a}^0$ инкременты катионов и анионов, соответственно, n_k и n_a – число составляющих соединения катионов и анионов, получено значение теплоемкости, равное 226,50 Дж/(моль·К).

Среднее значение, равное $228,03 \pm 8,50$, занесено в таблицу 1.

5. Температурная зависимость теплоемкости, $C_p(T)$

Температурную зависимость теплоемкости рассчитывали тремя способами:

а) аддитивным методом с использованием данных по простым оксидам [5].

$$C_p(T) = (2 \cdot a_{SnO_2} + a_{Bi_2O_3}) + (2 \cdot b_{SnO_2} + b_{Bi_2O_3}) \cdot T + (2 \cdot c_{SnO_2} + c_{Bi_2O_3}) \cdot T^2.$$

Получено

$$C_p(T) = 255,59 + 48,20 \cdot 10^{-3} T - 44,48 \cdot 10^{-5} T^2.$$

б) по формулам [7]:

$$c = 4,19 \cdot 10^5 m,$$

$$b = (25,64m + 4,19 \cdot 10^5 m T_{пл}^2 - C_{p,298}^0) /$$

$(T_{пл} - 298),$

$$a = C_{p,298}^0 - 298b + 471m,$$

где m – число атомов в соединении; $C_p(T)$ имеет вид:

$$C_p(T) = 267,82 + 40,33 \cdot 10^{-3} T - 46,09 \cdot 10^{-5} T^2.$$

в) и по методу [4]:

$$a = 5,5,$$

$$b = 0,125 / \tau,$$

$$c = (5,5 + 37,25 / \tau - C_{p,298}^0) 298^2,$$

где $\tau = 0,0798 \cdot T_{пл}$.

В этом случае температурная зависимость теплоемкости для $Bi_2Sn_2O_7$ имеет вид:

$$C_p(T) = 253,30 + 42,99 \cdot 10^{-3} T - 33,86 \cdot 10^{-5} T^2.$$

В итоге температурная зависимость теплоемкости со среднеарифметическими значениями численных коэффициентов имеет вид:

$$C_p(T) = (258,90 \pm 7,81) + (43,84 \pm 4,00) \cdot 10^{-3} \cdot T - (41,48 \pm 6,65) \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Теплоемкость $Bi_2Sn_2O_7$ в жидком состоянии оценили по зависимости [4]

$$C_p(l) \approx C_p(T_{пл}) + 1/4 \Delta S_{пл}$$

и получили 334,40 Дж/(К·моль).

Все рассчитанные свойства соединения представлены в таблице 1.

Таблица 1
Термодинамические свойства $Bi_2Sn_2O_7$, полученные полуэмпирическими методами

$Bi_2Sn_2O_7$	
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$-1841,48 \pm 36,02$
$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$65,20 \pm 2,34$
S_{298}^0 , Дж/моль	$275,93 \pm 35,41$
$S_{пл}$, Дж/моль	39,84
$C_{p,298}^0$, Дж/моль·К	$228,03 \pm 8,50$
$C_p(T)$, Дж/моль·К	
a	$258,90 \pm 7,81$
$b \cdot 10^{-3}$	$43,84 \pm 4,00$
$c \cdot 10^5$	$41,48 \pm 6,65$
$T_{пл}$, К	1678
$C_p(T > T_{пл})$, Дж/моль·К	334,40

6. Экспериментальное определение теплоемкости

Для определения теплоемкости линии ДСК исследуемого образца и вещества-эталоны снимали в одинаковых условиях. В данном случае эталоном служил сапфировый диск как вещество, не имеющее фазовых переходов в заданном интервале температур.

Для $Bi_2Sn_2O_7$ температурная зависимость теплоемкости имеет вид, представленный на рисунке 1.

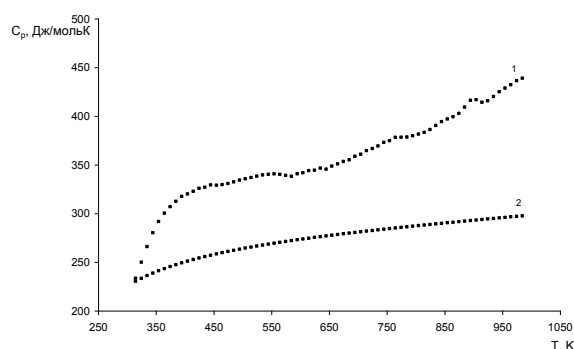


Рисунок 1. Температурная зависимость теплоемкости пиростанната висмута: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчетные значения

Сравнение этого уравнения с выражением, полученным в результате использования полуэмпирических методов,

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОСТАННАТА ВИСМУТА

свидетельствует об очень хорошем согласии расчетных и опытных значений коэффициентов a и c . В то же время значения коэффициента b отличаются почти в четыре раза. При этом необходимо заметить, что в целом все три расчетных уравнения имеют близкие значения соответствующих коэффициентов, хотя, как показывает наш опыт подобных расчетов, такое согласие наблюдается далеко не всегда.

Кроме того, по последнему уравнению была рассчитана стандартная теплоемкость: $C_p^{298} = 265,09$ Дж/моль·К. Если это значение принять за истинное, то ошибка определения этой величины полуэмпирическими методами составит 14 %.

Такие разногласия, возможно, определяются тем, что расчет полуэмпирическими методами не учитывает структурные превращения при образовании такого сложного соединения, как пиростаннат висмута.

Как можно видеть из рисунка, с увеличением температуры разница между опытными и расчетными значениями теплоемкости увеличивается. Это приводит к тому, что при температуре 984 К соответствующие значения ΔH составляют -2084,75 и -2028,64 кДж/моль, что дает разницу в 2,7 %.

В заключение можно сказать, что результаты расчетов термодинамических свойств пиростанната висмута, выполненные с использованием полуэмпирических методов, находятся в удовлетворитель-

ном согласии с теми значениями, которые удалось получить экспериментально, что позволяет рекомендовать расчетные данные в качестве справочных, по крайней мере, до тех пор, пока не появится другая, достоверно установленная информация относительно этой системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hyoun Woo Kim, Seung Heun Shim, Jong Woo Lee. // Chemical Physics Letters. 2008. № 456. P.193-197.
2. Ivana Radosavljevic Evans, Judith A.K. Howard, John S.O. Evans. // J. Mater. Chem. 2003. № 13. P. 2098-2103.
3. Yokokawa H. // Spec. Issue J. Nat. Chem. Lab. Ind. Jap. 1988. V. 83. P. 27-31.
4. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. - Екатеринбург: УрО РАН. 1997. - 230 с.
5. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. - Екатеринбург: УрО РАН. 2001. - 135 с.
6. . Асрян Н.А., Кольцова Т.Н., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // Неорганические материалы. 2002. Т.38, № 11. С. 1351-1358.
7. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. - М.: Металлургия. 1993. - 416 с.