

УДК 546.273-31+546.27:537.563.2

О РАСШИФРОВКЕ СМЕШАННОЙ ЛИНИИ VO^+ В МАСС-СПЕКТРЕ ПАРА СИСТЕМЫ $\text{V}(\kappa) - \text{V}_2\text{O}_2(\text{ж})$

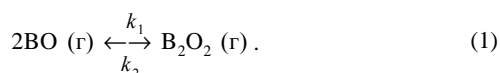
А. В. Макаров, Л. Е. Китаев, С. Г. Збежнева, Л. А. Алешко-Ожевская

(кафедра физической химии)

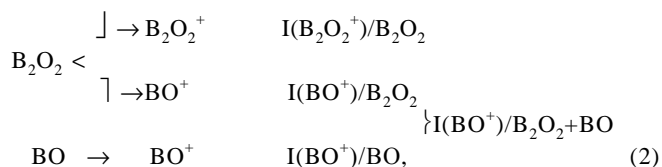
Проанализированы результаты расшифровки перекрывающейся линии VO^+ в масс-спектре пара системы $\text{V}(\kappa) - \text{V}_2\text{O}_2(\text{ж})$. Рассмотрена возможность использования некоторых уравнений химической кинетики для расшифровки линии VO^+ .

В работе [1], где исследовали изотермическое испарение смеси V и V_2O_3 , показано, что в результате взаимодействия компонентов конденсированной фазы образуются газообразные молекулы VO и V_2O_2 , содержание которых в паре, согласно данным этой работы, составляет 1,3 и 98,7% соответственно.

Следует обратить внимание на то, что проведенный в [1] анализ масс-спектра пара представлял простейший вариант расшифровки, когда линию VO^+ , связанную с ионизацией одноименных молекул, нашли по интенсивности перекрывающейся линии V_2O_2^+ и абсолютному значению константы равновесия $K_p(T)$ реакции



В соответствии с результатами [1] и схемой ионизации молекул V_2O_2 и VO ,



найденно, что доли ионных токов VO^+ , образованных из VO и V_2O_2 , составляют 6,6 и 93,4% соответственно, а коэффициент масс-спектра

$$b = \frac{I(\text{VO}^+)/\text{V}_2\text{O}_2}{I(\text{V}_2\text{O}_2^+)/\text{V}_2\text{O}_2} \quad (3)$$

оценивается величиной 0,13 с точностью до множителя 1,5.

Надо заметить, что получение надежных данных, связанных с расшифровкой масс-спектров молекул, слабо представленных в паре, до сих пор является трудной задачей. Для системы $\text{V}(\kappa) - \text{V}_2\text{O}_2(\text{ж})$ она не имеет окончательного решения и вызывает повышенный интерес.

Существующие методы расшифровки масс-спектров базируются на том, что соответствующим образом меняется соотношение компонентов в молекулярном пучке, приводящее к изменению масс-спектров [2].

И. Один из таких методов основан на регистрации изменений в масс-спектре, обусловленных изменениями в термодинамических условиях, в которых находится система.

1. В случае системы $\text{V}(\kappa) - \text{V}_2\text{O}_2(\text{ж})$ [1] при изменении давления при $T = \text{const}$ наблюдаются условия независимости $k_p(T)$ реакции (1) от давления

$$k_p(T) = \frac{P(\text{V}_2\text{O}_2)}{P^2(\text{VO})}. \quad (4)$$

Поэтому для реакции (1), с учетом (2–4) и рекомендованных в [2] приемов обработки масс-спектральных данных, можно записать:

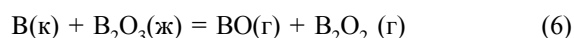
$$\frac{I(\text{VO}^+)/\text{V}_2\text{O}_2 + \text{VO}}{I^{1/2}(\text{V}_2\text{O}_2^+)/\text{V}_2\text{O}_2} = b_1 \cdot I^{1/2}(\text{V}_2\text{O}_2)/\text{V}_2\text{O}_2 + c_1. \quad (5)$$

Это уравнение вида $y = b_1x + c_1$, содержащее два неизвестных (b_1 и c_1), где b_1 – коэффициент масс-спектра (3), c_1 – пропорциональная $k_p(T)$ величина (здесь и далее подстрочные индексы при b и c означают соответствующие варианты расшифровки).

Для их определения достаточно измерить токи ионов как минимум при двух различных значениях общего давления при $T = \text{const}$. Как правило, измерения проводят в нескольких точках, что позволяет рассчитать требуемые величины (особенно важна величина b) методом наименьших квадратов (МНК).

Необходимые данные, взятые из [1], и результаты расчетов с их использованием приведены в таблице. Полученная по уравнению (5) величина b_1 составила $0,28 \pm 0,30$.

2. Для реакции



$$k_p(T) = \frac{P(\text{VO}) \cdot P(\text{V}_2\text{O}_2)}{\alpha(\text{V}) \cdot \alpha(\text{V}_2\text{O}_3)}, \quad (7)$$

где α – соответствующая активность.

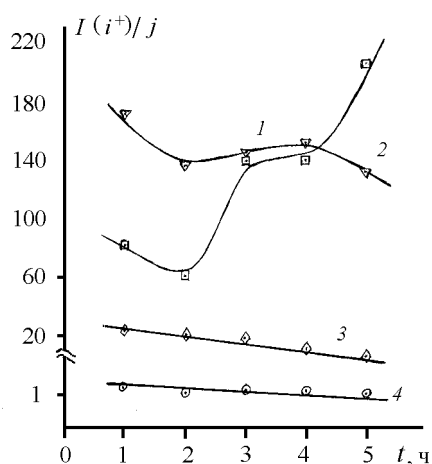
В [1] показано, что произведение $\alpha(\text{V}) \cdot \alpha(\text{V}_2\text{O}_3)$ практически постоянно для всех измерений при $T = \text{const}$.

Это позволяет получить из (7) следующее:

$$I(\text{VO}^+)/\text{V}_2\text{O}_2 + \text{VO} \cdot I(\text{V}_2\text{O}_2^+)/\text{V}_2\text{O}_2 = b_2 \cdot I^2(\text{V}_2\text{O}_2^+)/\text{V}_2\text{O}_2 + c_2. \quad (8)$$

Как видим, (8) такое же, как и выше, уравнение типа $y = b_2x + c_2$. Расчеты по уравнению (8) дали величину $b_2 = 0,18 \pm 0,07$.

II. В [1] сняли зависимость токов ионов V_2O_3^+ , V_2O_2^+ и VO^+ от времени. Вид кривых представлен на рисунке. Результаты [1] и рисунок дают представление о том, что



Зависимость ионных токов от времени (1503 К):
1 – B₂O₃⁺; 2 – B₂O₂⁺; 3 – VO⁺/B₂O₂ + VO; 4 – VO⁺/VO

в системе В(к)–В₂O₃(ж) идут процессы, связанные с закономерностями протекания химических реакций в конденсированной и паровой фазах во времени и влияющие на формирование масс-спектра. В связи с этим сделано предположение, что некоторые уравнения химической кинетики можно использовать для расшифровки масс-спектра.

3. Уравнение (1) с точки зрения химической кинетики относится к обратимой реакции смешанного типа (второго и первого порядков). Результирующая скорость этой реакции имеет вид:

$$W = -\left(\frac{d[BO]}{dt}\right)_V = 2k_1[BO]^2 - k_2[B_2O_2], \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – соответствующие константы скоростей; [BO] и [B₂O₂] – текущие концентрации молекул в эффузионной ячейке.

В работе принято, что реакция (1) протекает в замкнутом сосуде (покидающий его эффузионный поток пренебрежимо мал) постоянного объема.

Из принципа независимости прямой и обратной реакций [3] следует, что реакцию образования димера из двух молекул мономера можно рассматривать как независимую, скорость которой имеет вид:

$$W_1 = 2k_1 \cdot [BO]^2. \quad (10)$$

Используя уравнение состояния идеальных газов $pV = NRT$ и соотношение связи между давлением и ионным током [2], получаем

$$W_1' = k_1 \cdot [I(VO^+)/VO]^2, \quad (11)$$

где W_1' – величина, пропорциональная W_1 .

Поскольку линия VO⁺ является смешанной, то уравнение (11) в соответствии с (3) трансформируется в следующую форму записи:

$$W_1' = k_1 \cdot [I(VO^+)/B_2O_2 + VO - b_3 \cdot [I(B_2O_2^+)/B_2O_2]]^2. \quad (12)$$

Из данных [1] (таблица) следует, что $I(VO^+)/VO = f(t)$ аппроксимируется прямой типа $y = d + e \cdot t$ с коэффициентом корреляции $r = 0,889$ (для доверительной вероятности 0,95 при $n = 5$), где $d = 1,37$; $e = -0,03$; $\sigma_y = 0,08$; $\sigma_d = 0,08$; $\sigma_e = 0,03$.

Значения $I(VO^+)/VO$ и рассчитанная с их использованием величина коэффициента e указывают на то, что концентрация молекул VO близка к равновесной. Аналогичное заключение сделано о молекулах B₂O₂ на основании результатов работы [1].

Таким образом, в момент установления химического равновесия результирующая скорость $W \equiv 0$; скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми и к тому же близкими к постоянному значению.

Дифференцируя (11) по t , получим:

$$\frac{dW_1'}{dt} = 2k_1(I(VO^+)/VO) \cdot \frac{d(I(VO^+)/VO)}{dt}. \quad (13)$$

В соответствии с условиями стационарности скоростей

$$dW_1' / dt = 0. \quad (14)$$

Положив, что в данном временном интервале $k_1 = \text{const}$, из (12–14) имеем:

$$I(VO^+)/B_2O_2 + VO - b_3 \cdot [I(B_2O_2^+)/B_2O_2] = 0. \quad (15)$$

Уравнение (15) представляет уравнение с одним неизвестным. По этому уравнению с использованием данных таблицы рассчитана величина b_3 , составившая $0,13 \pm 0,03$.

4. Пусть информация о составляющей $I(VO^+)/VO$ в смешанной линии $I(VO^+)/B_2O_2 + VO$ отсутствует и лишь известно, что W_1' и k_1 постоянные величины. Преобразуя (11), получаем уравнение типа $y = b_4 x + c_4$, которое в окончательном виде представляет следующее:

$$I(VO^+)/B_2O_2 + VO = b_4 \cdot [I(B_2O_2^+)/B_2O_2] + c_4. \quad (16)$$

При решении (16) методом МНК получаем величину $b_4 = 0,22 \pm 0,15$.

5. Данный способ расшифровки масс-спектра возник под влиянием предложенных в [4] методов анализа кинетических кривых, в частности так называемого «дифференциального» метода.

Известно, что скорость реакции в данный момент времени t дается тангенсом угла наклона касательной к кривой, выраженной в координатах концентрация–время (частным случаем является прямая)

$$W = -\frac{d[BO]}{dt} = \text{tg} \alpha. \quad (17)$$

Из зависимости $I(B_2O_2^+)/B_2O_2 + VO = f(t)$ выведено уравнение типа $y = d + e \cdot t$, где $r = 0,796$; $d = 28,97$; $e = -2,99$; $\sigma_y = 0,83$; $\sigma_d = 0,87$; $\sigma_e = 0,26$.

Зависимость $I(B_2O_2^+)/B_2O_2 = f(t)$ описывается аналогичным уравнением, где $r = 0,878$; $d = 165,07$; $e = -5,69$; $\sigma_y = 12,46$; $\sigma_d = 13,07$; $\sigma_e = 3,94$.

В таком случае очевидно, что

$$I(VO^+)/VO = I(VO^+)/B_2O_2 + VO - b_5 \cdot [I(B_2O_2^+)/B_2O_2] = f(t) \quad (18)$$

или, принимая во внимание два последних уравнения типа $y = d + e \cdot t$,

$$I(VO^+)/VO = 28,97 - 2,99 \cdot t - b_5 \cdot (165,07 - 5,69 \cdot t). \quad (19)$$

Дифференцирование (19) по t дает:

Величины токов ионов [1] и вычисленные на их основе значения x и y ($T = 1503$ К)

Номер точки	$I_{(VO^+)/V_2O_2+VO}$	$I_{(V_2O_2^+)/V_2O_2}$	$I_{(VO^+)/VO}$	x , по (5)	y , по (5)	x , по (8)	y , по (8)
1	26,6	169,4	1,4	13,02	2,04	28696,4	4506,0
2	22,7	138,4	1,2	11,76	1,93	19154,6	3141,7
3	19,6	145,5	1,3	12,06	1,63	21170,3	2851,8
4	16,2	153,1	1,3	12,37	1,31	23439,6	2480,2
5	14,9	133,6	1,2	11,56	1,29	17848,9	1990,6

$$\operatorname{tg} \alpha = -2,99 + 5,69 \cdot b_5. \quad (20)$$

Если в состоянии равновесия $W = \operatorname{tg} \alpha \cong 0$, то $b_5 = 0,53 \pm 3,95$, где со знаком \pm приведена величина стандартного отклонения, вычисленная по закону

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_e^2}.$$

Из всех вычисленных в настоящей работе величин b_i лишь b_2 , b_3 и b_4 были приняты к рассмотрению. Величина b_1 была отброшена как не отвечающая критериям точности [5]. Кроме того, по мнению авторов [2], расшифровка смешанной линии типа $I(A^+)/A_2 + A$ по схеме (5) возможна в том случае, если наименьший из токов ионов ($I(A^+)/A$ или $I(A^+)/A_2$) превышает 3–5% их суммарной интенсивности. Представленные в [2] доводы нельзя считать критерием, которым следует руководствоваться и в других случаях. Так, результаты расшифровки по схемам (8) и (16) (напомним, что в их основе лежат уравнения вида $y = bx + c$) представляются более предпочтительными, нежели результат, полученный по схеме (5).

Причина, с нашей точки зрения, состоит в том, что выбор той или иной схемы расшифровки может служить источником появления систематических ошибок неизвестного происхождения, которые в ряде случаев могут быть так велики, что исказят результаты вычислений. Наконец, следует указать на несомненное влияние выбора схем на погрешности, носящие случайный характер.

Несмотря на кажущееся преимущество b_2 и b_4 перед b_1 , они также должны быть отброшены, поскольку рассчитанные с их помощью величины

$$I(VO^+) / V_2O_2 > I(VO^+) / V_2O_2 + VO.$$

Вообще подбор функции, аппроксимирующей наилучшим образом экспериментальные точки, представляет

трудную задачу, а недостаточно критическое применение метода МНК может привести к грубым ошибкам. Поэтому мы проанализировали экспериментальные данные с точки зрения здравого смысла, что рекомендуют делать авторы [5] и [6] в сложных ситуациях. Анализ показал, что точки №3 (в двух левых колонках таблицы) представляют результаты промахов неизвестного происхождения («аномальные» измерения) и следует производить обработку точек в следующем порядке: 1 и 2; 4 и 5.

В результате были получены следующие средние величины: $b_2 = 0,12$; $b_4 = 0,10$.

Эти данные не претендуют на абсолютную точность и скорее всего их следует рассматривать в качестве первого приближения к ожидаемой величине.

О величине b_5 следует сказать особо. Конечно, она также должна быть отброшена. Вместе с тем главное преимущество способа расчета b_5 состоит в том, что не требуется априори никаких сведений по поводу порядка и механизма реакций. Недостатком является то, что необходимо знать тангенс угла наклона.

Если входящие в состав (19) функции нелинейны или нелинейна хотя бы одна из них, то определение $\operatorname{tg} \alpha$ еще более усложняется.

Если же они линейны, то ситуация значительно упрощается, и точность определения b_5 зависит от коэффициента корреляции каждой из них. Чем больше r , тем больше степень линейности между y и t . Поэтому основным требованием к (19) является линейный характер входящих в нее функций с высокими коэффициентами корреляции.

Окончательный анализ результатов показывает, что следует отдать предпочтение b_3 . Во-первых, она хорошо совпадает с оцененной по формуле (3) величиной. Во-вторых, по сравнению с b_2 и b_4 , она дает разумную величину составляющей $I(VO^+) / VO$ (в пределах погрешности) в смешанной линии $I(VO^+) / V_2O_2 + VO$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Макаров А.В., Багратьян Н.В., Збежнева С.Г., Алешко-Ожевская Л.А., Георгобиани Т.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 227.
- Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М., 1985.
- Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. М., 1973. С. 26.
- Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М., 1985. С. 87.
- Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л., 1974.
- Нахимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960.