

УДК 544.31.031:546.881.5

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ И СОСТАВ ПАРА ТРИФТОРИДА СКАНДИЯ

© 2022 г. Е. Л. Осина¹, *, С. Б. Осин²¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: j-osina@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 31.05.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В результате критического анализа экспериментальных и теоретических данных по структуре и частотам колебаний димерной формы трифторида скандия выбраны значения молекулярных постоянных и рассчитаны термодинамические функции Sc_2F_6 . Выполнены расчеты состава пара трифторида скандия в широком интервале температур 1200–1825 К. Определены величины энтальпий сублимации и образования мономера и димера трифторида скандия по III закону термодинамики. Полученные величины введены в базу данных программного комплекса ИВТАНТЕРМО.

DOI: 10.31857/S0040364422010215

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеются данные по термодинамическим свойствам тригалогенидов скандия, иттрия и лантана [1, 2], а также димеров иттрия и лантана [2–4]. Данные для димеров тригалогенидов скандия либо ограничены, либо отсутствуют, как в случае Sc_2F_6 . В экспериментальных исследованиях состава пара над трифторидом скандия [5–11] димеры не наблюдались, но были обнаружены в спектральных работах в матрицах инертных газов [12, 13].

Целью данной работы является определение термодинамических характеристик димера трифторида скандия, а также расчет температурной зависимости отношения парциальных давлений димера и мономера P_d/P_m , так как следует ожидать его существенного повышения с ростом температуры. Необходимые для этого значения термодинамических величин ScF_3 (кр.) и ScF_3 опубликованы в [1, 14], а Sc_2F_6 были рассчитаны по оцененным молекулярным постоянным на основе закономерностей их изменений в рядах аналогов (MX_3 , M_2X_6 ; $\text{M} = \text{Al}$, Ga). В настоящее время в литературе появились расчетные данные по структурным параметрам, частотам колебаний, а также результаты исследования спектров, которые дают возможность получить более надежные величины термодинамических функций Sc_2F_6 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Sc_2F_6

Строение молекулы гексафторида дискандия до настоящего времени экспериментально не исследовалось. Квантово-механические расче-

ты структурных параметров молекулы проведены DFT-методом в вариантах B3LYP и BPW91 в работе [13]. Авторы установили, что в основном электронном состоянии X^1A_1 молекула Sc_2F_6 имеет структуру симметрии D_{2h} с плоским четырехчленным циклом $\text{F}_b\text{—Sc—F}_b\text{—Sc}$ (F_b – атом фтора в плоском четырехчленном цикле). Произведение моментов инерции в табл. 1 вычислено по структурным параметрам из [13] (B3LYP с базисом 6-311+G(3df/SDD)): $r_e(\text{Sc—F}) = 1.841 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $r_e(\text{Sc—F}_b) = 2.046 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (F_t – концевой атом фтора), $\angle \text{F}_t\text{—Sc—F}_t = 116.6^\circ \pm 3^\circ$, $\angle \text{F}_b\text{—Sc—F}_b = 76.9^\circ \pm 5^\circ$.

Колебательный спектр молекулы Sc_2F_6 наблюдался и исследовался только в инертных матрицах в работах [12, 13]. Авторы [13] исследовали ИК-спектр продуктов взаимодействия атомов скандия, полученных лазерным испарением, с газообразным фтором в атмосфере Ar в области валентных частот колебаний. В спектре наблюда-

Таблица 1. Молекулярные постоянные Sc_2F_6 ($\sigma = 4$, $p_x = 1$) в см^{-1} , $I_A I_B I_C = 8.29 \times 10^{122} \text{ г}^3 \text{ см}^6$

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9
728	715	698	662	480	478	452	376	262
ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}	ν_{14}	ν_{15}	ν_{16}	ν_{17}	ν_{18}
216	159	142	136	128	105	95	70	45

Примечание. σ – число симметрии, p_x – статистический вес основного состояния.

Таблица 2. Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих значения $\Phi^\circ(T)$ для молекулы Sc_2F_6 в двух температурных интервалах

Интервал температур, К	φ_1	φ_2	$\varphi_3 \times 10^{-4}$	$\varphi_4 \times 10^{-1}$	φ_5	φ_6	φ_7
298.15–1500	819.6319	160.9459	–103.0747	25.0193	236.3776	–638.9064	912.9056
1500–3000	989.5466	239.1541	–1244.106	8.994757	–285.4908	356.1966	–233.1924

лись четыре полосы (710.1, 649.9, 476.2, 436.7 см^{-1}), которые отнесли к концевым и мостиковым валентным колебаниям молекулы. В работе [12] изучались ИК-спектры продуктов термического испарения $\text{ScF}_3(\text{кр.})$ в матрицах Ne , Ar и N_2 в областях как валентных, так и деформационных колебаний (33–4000 см^{-1}) и наблюдались полосы, отнесенные авторами к молекуле Sc_2F_6 . Полосы при 710, 475 и 435 см^{-1} (матрица Ar) близки к соответствующим полосам в [13]. Однако полосы при 678, 555 и 543 см^{-1} в [13] не наблюдались и, по мнению авторов [13], относятся к более высоким олигомерам. Значения валентных частот колебаний, приведенные в исследованиях [12, 13], хорошо согласуются с результатами квантово-механических расчетов [13]. Согласно результатам расчетов [13], интенсивности деформационных полос очень малы. Самая интенсивная полоса должна находиться при 104.2 см^{-1} , а остальные (активные в ИК-спектре) – при 159.2, 216.1 и 44.1 см^{-1} в порядке убывания интенсивностей. ИК-спектр в области деформационных частот колебаний молекулы Sc_2F_6 в работе [12] не приведен. Указаны лишь по две частоты, наблюдавшиеся в матрицах Ar и Ne при 190, 141 и 206, 146 см^{-1} соответственно, и их отнесение по симметрии колебаний. На основании приведенного отнесения теоретическую частоту 104.2 см^{-1} можно сравнить с экспериментальной частотой при 206 см^{-1} (Ne), а частоту при 159.2 – с частотой при 146 см^{-1} (Ne). Сравнение показывает плохое согласие в первом случае и удовлетворительное – во втором. В связи с этим, а также с ограниченностью экспериментальных данных значения частот колебаний, которые приведены в табл. 1, приняты по результатам расчета [13] (B3LYP-приближение).

Термодинамические функции Sc_2F_6 вычислены без учета возбужденных электронных состояний

в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор”. Погрешность рассчитанных значений термодинамических функций определяется в основном неточностью принятых величин молекулярных постоянных. Суммарная погрешность велика и составляет 9, 15 и 20 Дж К^{-1} моль $^{-1}$ для приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ при $T = 298.15, 1000$ и 3000 К соответственно.

Результаты расчетов термодинамических функций представлены полиномами:

$$\Phi^\circ(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln X + \varphi_3 X^{-2} + \varphi_4 X^{-1} + \varphi_5 X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3,$$

где $X = T \times 10^{-4}$.

Для увеличения точности аппроксимации значений термодинамических функций температурный интервал 298.15–3000 К разбивался на два подынтервала 298.15–1500 и 1500–3000 К. При этом отклонение рассчитанных и аппроксимированных значений $\Phi^\circ(T)$ в каждом интервале не превышало 0.001 $\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$.

Коэффициенты полиномов даны в табл. 2. В табл. 3 приведены значения термодинамических функций (теплоемкости, энергии Гиббса, энтропии, энтальпии) молекулы Sc_2F_6 при нескольких значениях температур.

СОСТАВ ПАРА НАД $\text{ScF}_3(\text{кр.})$

В работах по испарению трифторида скандия, выполненных масс-спектрометрическим методом в комбинации с эффузионным [5, 9], эффузионно-торсионным [6, 10], статическим [7], масс-спектрометрическим [8, 11] методами, было показано, что при температурах ниже 1500 К ScF_3 является единственной составляющей пара в равновесии с $\text{ScF}_3(\text{кр.})$. Теоретическая оценка состава пара над $\text{ScF}_3(\text{кр.})$ в широком интервале температур от 1200

Таблица 3. Термодинамические функции Sc_2F_6 (г) (Дж К^{-1} моль $^{-1}$)

$T, \text{К}$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
298.15	149.724	333.094	439.236	31.646
1000	178.787	491.190	642.775	151.585
2000	181.854	601.791	767.992	332.403
3000	182.442	670.326	841.863	514.610

Таблица 4. Состав насыщенного пара над твердым фтористым скандием ScF₃(кр.)

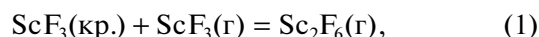
T, K	$P_d/P_m, 10^{-2}$ [18]	$P_d/P_m, 10^{-3}$ [10]	$P_d/P_m, 10^{-3}$ [15]
1200	0.268	0.678	0.170
1300	0.614	1.73	0.478
1368	0.10	3.01	—
1400	1.25	3.84	1.16
1500	2.30	7.65	2.45
1600	3.91	14.0	4.81
1700	6.25	23.7	8.06
1800	9.47	37.9	13.9
1825	10.4	42.2	15.2*

* При температуре 1828 К.

до температуры плавления (1828 К) впервые была предпринята в работе [15]. Для оценки состава пара авторы использовали термодинамические характеристики реакции диссоциации $Sc_2F_6 = 2ScF_3$, рассчитанные с использованием электростатической модели. Константа равновесия реакции диссоциации являлась функцией двух эмпирических параметров: межъядерного расстояния $r(Sc-F)$ и кажущихся эффективных зарядов атомов. С использованием данных по общему давлению мономера и димера [15] и уравнения для константы равновесия реакции диссоциации авторами были получены уравнения температурной зависимости логарифма давления пара мономера и димера. По полученным уравнениям был рассчитан состав пара над ScF₃(кр.) в интервале от 1200 до 1828 К. В данном интервале температур, согласно [15], отношение парциальных давлений P_d/P_m мало и возрастает от 1.7×10^{-4} до 1.5×10^{-2} (табл. 4). Согласно расчетным данным работы [15], содержание в паре Sc₂F₆ при 1600 К составило 0.5%, а содержание родственных молекул La₂F₆, согласно данным экспериментальной работы [16], при 1575 К больше и равно 1%. Это противоречит экспериментальным данным для энтальпий сублимации $\Delta_f H^\circ(298.15) = -375.0$ [1] и 448 ± 12 кДж моль⁻¹ [17] для ScF₃ и LaF₃ соответственно и ставит под сомнение надежность данных, полученных в расчетной работе [15].

Ab initio-расчет энтальпий образования ScF₃ и Sc₂F₆ недавно опубликован в [18]. Расчет проведен методом DLPNO-CCSD(T) с учетом поправок на скалярные и спин-орбитальные релятивистские эффекты, поправку на нулевые колебания, а также ошибку, возникающую в результате использования приближения DLPNO-CCSD(T) относительно результатов, рассчитанных с CCSD(T). Полученные авторами величины, а также значение

энтальпии образования ScF₃(кр.) [19] были использованы для расчета энтальпии реакции



по уравнению “третьего закона термодинамики”: $\Delta_f H^\circ(0) = T(\Delta_f \Phi^\circ(T) - R \ln K_p)$. Термодинамические функции ScF₃(кр.), ScF₃(г) и Sc₂F₆(г), необходимые для расчетов, взяты из [14], [1] и данной работы соответственно. Значение энтальпии реакции получено равным $\Delta_f H^\circ(0) = 109.17$ кДж моль⁻¹. Величина $\Delta_f H^\circ(0)$ дала возможность рассчитать отношения парциальных давлений димера Sc₂F₆(г) и мономера ScF₃(г) P_d/P_m в любой температурной точке. Расчеты показали, что в интервале 1200–1825 К (температура плавления по [14]) отношение парциальных давлений P_d/P_m больше, чем в [15], и возрастает от 2.7×10^{-3} до 1.0×10^{-1} (см. табл. 4). С использованием значений P_d/P_m из табл. 4, а также экспериментальных величин общих давлений мономера и димера при температурах 1368 и 1400 К [10] получены следующие значения давлений P_d димера Sc₂F₆: 3.25×10^{-5} и 6.48×10^{-5} атм. Таким образом, величины энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(0) = -1267.1$ и -2783.5 кДж моль⁻¹ для ScF₃ и Sc₂F₆, рассчитанные в [18], занижены, что приводит к повышенным значениям давлений паров димеров, присутствие которых в экспериментальных работах [5–11] должно было бы наблюдаться. Следует отметить, что энтальпия сублимации мономера, полученная из теоретических данных [18], $\Delta_f H^\circ(0) = 358.5$ кДж моль⁻¹ существенно меньше значения, принятого в [1] на основании обработки экспериментальных значений общих давлений мономера и димера [10, 11] по уравнению “третьего закона термодинамики” 374.1 кДж моль⁻¹.

В экспериментальной работе [10] авторы оценили отношение парциальных давлений димера и мономера P_d/P_m на основании имеющихся в лите-

ратуре данных по испарению родственных молекул $\text{AlF}_3(\text{кр.})$ и $\text{LaF}_3(\text{кр.})$. Согласно оценке [10], содержание Sc_2F_6 в насыщенном паре над $\text{ScF}_3(\text{кр.})$ составляет 0.3% от общего давления мономера и димера при температуре 1368 К. Данная оценочная величина $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$ использовалась в настоящих расчетах энтальпии реакции (1) и отношения парциальных давлений димера $\text{Sc}_2\text{F}_6(\text{г})$ и мономера $\text{ScF}_3(\text{г})$. Значение энтальпии реакции получено $\Delta_r H^\circ(0) = 122.9 \text{ кДж моль}^{-1}$, а отношение парциальных давлений $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$ возросло от 6.8×10^{-4} до 4.2×10^{-2} (табл. 4). С использованием рассчитанных значений $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$, а также экспериментальных величин общих давлений при температурах 1368 и 1400 К [10] получены реалистичные значения давлений димера Sc_2F_6 $P_{\text{д}} = 9.85 \times 10^{-8}$ и 2.5×10^{-7} [10], отличные от завышенных данных [18] (3.25×10^{-5} и 6.48×10^{-5}). На основании этих результатов и с учетом величин общих давлений мономера и димера над трифторидом скандия из работы [10] вычислены значения парциальных давлений ScF_3 и Sc_2F_6 ($P_{\text{м}}$ и $P_{\text{д}}$), которые используются для расчета энтальпий сублимации ScF_3 в форме мономера и димера. Осредненные значения составили: $\Delta_s H^\circ(\text{ScF}_3, 0 \text{ К}) = 372.1 \pm 5$, $\Delta_s H^\circ(\text{Sc}_2\text{F}_6, 0 \text{ К}) = 495.0 \pm 10$, $\Delta_s H^\circ(\text{ScF}_3, 298.15 \text{ К}) = 373.0 \pm 5$, $\Delta_s H^\circ(\text{Sc}_2\text{F}_6, 298.15 \text{ К}) = 496.6 \pm 10 \text{ кДж моль}^{-1}$. Погрешности рассчитанных величин энтальпий сублимации приведены с учетом как воспроизводимости измерений давления пара, погрешности отношения $P_{\text{д}}/P_{\text{м}}$, так и неточности использованных в вычислениях термодинамических функций $\text{ScF}_3(\text{кр.})$, ScF_3 и Sc_2F_6 . Следует заметить, что величины энтальпии сублимации ScF_3 , полученные с учетом димерных молекул в составе пара, незначительно отличаются от значений, когда димеры не были учтены [1] ($374.1 \text{ кДж моль}^{-1}$). Комбинация приведенных энтальпий сублимаций с энтальпией образования кристаллического ScF_3 [18] дала значения энтальпий образования молекул ScF_3 и Sc_2F_6 : $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 298.15 \text{ К}) = -1256.0 \pm 8$, $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0 \text{ К}) = -1253.5 \pm 8 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{F}_6, 298.15 \text{ К}) = -2761.4 \pm 12$, $\Delta_f H^\circ(\text{Sc}_2\text{F}_6, \text{газ}, 0 \text{ К}) = -2756.2 \pm 12 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Данные величины можно рекомендовать как наиболее надежные термохимические характеристики мономера и димера трифторида скандия.

По принятым данным об энтальпии образования мономера и димера трифторида скандия получено значение энергии диссоциации Sc_2F_6 $D_0(\text{д} = 2\text{м}) = 249.2 \text{ кДж моль}^{-1}$, которое практически совпало с приведенным в [18] $249.3 \text{ кДж моль}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбраны значения молекулярных постоянных, рассчитаны термодинамические функции Sc_2F_6 и состав пара $\text{ScF}_3(\text{кр.})$ в широком интервале температур на основе результатов критического анализа экспериментальных и теоретических данных по структуре и частотам колебаний димерной формы молекул трифторида скандия, а также экспериментальных данных по давлению пара. Получены величины энтальпий сублимации и образования мономера и димера трифторида скандия. Приведенные результаты отражают высокую энергетическую стабильность кристаллического трифторида скандия, что приводит к большому энергетическим затратам при переходе в газовую фазу и, соответственно, низкому давлению димерных молекул. По этой причине они до настоящего времени не были обнаружены при исследованиях паров трифторида скандия. Наблюдение в ИК-спектрах [12, 13] полос, отнесенных авторами к Sc_2F_6 , можно объяснить стабилизацией димеров на поверхности инертной матрицы за счет низких температур и избытка инертного газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осина Е.Л., Горохов Л.Н. Новое значение энтальпии образования молекул ScF_3 // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 631.
2. Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Осин С.Б. Термодинамика испарения трииодида иттрия в форме молекул YI_3 и Y_2I_6 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 764.
3. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н. Строение и энергетическая стабильность димерных молекул тригалогенидов лантана и лютеция // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 6. С. 1013.
4. Motalov V.B., Dunaev A.M., Tsybert A.O., Kudin L.S., Butman M.F., Krämer K.W. Sublimation Enthalpies of Gadolinium and Thulium Triiodides and Formation Enthalpies of the Molecules LnI_3 , Ln_2I_6 , and Ln_3I_9 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tm}$) // Int. J. Mass Spectrom. 2017. V. 417. P. 29.
5. Kent R.A., Zmbov K.F., Kana'an A.S., Besenbruch G., McDonald J.D., Margrave J.L. Mass Spectrometric Studies at High Temperatures – X: The Sublimation Pressures of Scandium(III), Yttrium(III), and Lanthanum(III) Trifluorides // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 6–7. P. 1419.
6. Суворов А.Л., Новиков Г.И. Давление насыщенного пара трифторидов скандия, иттрия и лантана // Вест. Ленинградск. гос. ун-та. Сер. физ. хим. 1968. № 4. С. 83.
7. Fischer W., Lange R. Sättigungsdruckmessungen an Scandiumfluorid nach dem „Glockenverfahren“ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1970. Bd. 379. S. 165.
8. Rinehart G.H., Behrens R.G. Vapor Pressure Vaporization Thermodynamics of Scandium Trifluoride // J. Less-Common Met. 1980. V. 75. № 1. P. 65.
9. Ратьковский И.А., Суворов А.В. Давление насыщенного пара трифторида скандия // Общ. и прикл. химия. 1972. Т. 5. С. 56.

10. *Petzel T.* Über die Thermodynamik der Verdampfung von Scandium(III)-fluorid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. Bd. 395. S. 1.
11. *Hildenbrand D.L., Lau K.H.* Thermochemical Properties of the Gaseous Scandium, Yttrium, and Lanthanum Fluorides // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 9. P. 3769.
12. *Hastie J.W., Hauge R.H., Margrave J.L.* Geometries and Entropies of Metal Trifluorides from Infrared Spectra: ScF₃, YF₃, LaF₃, CeF₃, NdF₃, EuF₃, and GdF₃ // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 39. № 2. P. 309.
13. *Wang X., Andrews L.* Infrared Spectra of MF₂, MF₂⁺, MF₄⁻, MF₃, and M₂F₆ Molecules (M = Sc, Y, La) in Solid Argon // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 6. P. 2293.
14. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Уточнение термодинамических функций трифторида скандия ScF₃ в конденсированном состоянии // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 3. С. 473.
15. *Сонин В.И., Поляченко О.Г., Инполитов Е.Г.* Энергетика и устойчивость газообразных фторидов скандия // *Журн. неорг. химии.* 1973. Т. 18. № 11. С. 2918.
16. *Skinner H.B., Searcy A.W.* Demonstration of the Existence of La₂F₆ Gas and Determination of Its Stability // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 76. № 1. P. 108.
17. *Mar R.W., Searcy A.W.* The Vapor Pressure, Heat of Sublimation, and Evaporation Coefficient of Lanthanum Fluoride // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. № 4. P. 888.
18. *Minenkova I., Osina E.L., Cavallo L., Minenkov Y.* Gas-phase Thermochemistry of MX₃ and M₂X₆ (M = Sc, Y; X = F, Cl, Br, I) from a Composite Reaction-based Approach: Homolytic versus Heterolytic Cleavage // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17084.
19. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Термодинамические величины трифторида и трииодида скандия в конденсированном состоянии // *ЖФХ.* 2015. Т. 89. № 6. С. 921.