
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИДНОГО
АНИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**
© 2022 г. А. Я. Дупал^a, С. В. Кожевникова^{a,*}, С. Н. Соловьев^{a,**}, К. И. Шаталов^a^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: koz_s_v@mail.ru

**e-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 19.07.2021 г.

Принята к публикации 22.07.2021 г.

В связи с сомнениями в правильности величины энтальпии образования иона F^- в водном растворе, приводимой в зарубежных справочных руководствах, выполнено новое определение стандартной энтальпии образования NaF (кр.) и NaF (р-р, ст.с.) путем измерения энтальпии взаимодействия NaF (кр.) с растворами $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$, взятыми в избытке. Получено и рекомендовано значение стандартной энтальпии образования фторидного аниона в водном растворе (-331.0 ± 0.8 кДж/моль).

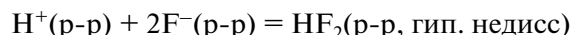
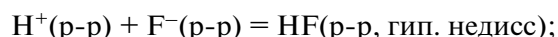
Ключевые слова: калориметр с изотермической оболочкой, энтальпия образования фторидного иона

DOI: 10.31857/S004445372201006X

Величина стандартной энтальпии образования фторидного иона в водном растворе является ключевой в термохимии соединений фтора. В первых послевоенных наиболее солидных справочных руководствах – американском “Selected Values of Chemical Thermodynamics” [1] и советском “Термические константы веществ” (ТКВ) [2] – для стандартной энтальпии образования аниона фтора фигурировали значения, совпадающие в пределах погрешности. Поскольку отечественный справочник ТКВ не перерабатывался с той поры, в нашей литературе остается первоначальная величина – 331.5 ± 1.3 кДж/моль. В более позднем (после “Selected Values of Chemical Thermodynamics”) американском справочном издании (группа справочников “Technical Notes”) фигурирует практически та же величина – 332.6 ± 1.5 кДж/моль.

Новая величина появилась в международном справочном руководстве CODATA Key Values of Thermodynamics [3], в котором в редакторском составе фигурировал В.А. Медведев – заместитель главного редактора ТКВ. Искомая величина была найдена по результатам нескольких работ по энтальпии нейтрализации HF (г) и энтальпии образования HF (р-р) (-335.68 ± 0.30 кДж/моль) [4], по энтальпии растворения и разбавления растворов HF (-335.35 ± 0.30 кДж/моль) [4], по энтальпии нейтрализации HF (г) и экстраполяции этой величины на бесконечное разбавление (-335.01 ± 0.34 кДж/моль) [5], по энтальпии образования

HF и энтальпии растворения фтороводорода в воде (-335.3 ± 1.7 кДж/моль) [6], по энтальпии реакции B_2O_3 (кр.) с раствором плавиковой кислоты (-335.3 ± 1.7 кДж/моль) [7], по энтальпии реакции SiO_2 (кр.) с раствором HF (-335.3 ± 1.7 кДж/моль) [8]. При этом преимущественно по результатам работы [4] для процессов:



найдено $\Delta H^\circ = 13.30 \pm 0.10$ и 16.3 ± 0.8 кДж соответственно.

Не останавливаясь на достоинствах и недостатках упомянутых в этой короткой справке работ, обосновании точности и надежности полученных величин, обратим внимание, что во всех случаях при определении стандартной энтальпии образования фторидного аниона используется энтальпия диссоциации (ассоциации) HF в водном растворе. Как известно, фтороводород достаточно сильно ассоциирован в водном растворе (порядок величины константы ассоциации 10^3 – 10^4), молекулы HF образуют димеры и, возможно, более сложные образования. Корректное определение термодинамических характеристик диссоциации HF и HF_2^- затруднено, погрешности находимых величин явно занижены. По крайней мере, трудно согласиться с погрешностью величины энтальпии диссоциации HF (13.30 ± 0.10 кДж/моль), приводимой в справоч-

нике CODATA. Серьезные технические трудности сопровождают и измерение энтальпии растворения $\text{HF}(\text{г})$ в воде.

Наконец, отметим, что нами недавно были определены стандартные энтальпии образования иона Sn^{2+} в водном растворе [9], стандартная энтальпия образования кристаллического SnF_2 [10] и стандартная энтальпия растворения этого соединения в воде [11]. Эти величины позволяют вычислить стандартную энтальпию образования аниона фтора в воде:

$$\begin{aligned} 2\Delta_f H_{\text{F}^-(\text{p-p})}^\circ &= \Delta_f H_{\text{SnF}_2(\text{p-p})}^\circ - \Delta_f H_{\text{Sn}^{2+}(\text{p-p})}^\circ = \\ &= \Delta_f H_{\text{SnF}_2(\text{кр.})}^\circ + \Delta_f H_{\text{sol SnF}_2(\text{кр.})}^\circ - \Delta_f H_{\text{Sn}^{2+}(\text{p-p})}^\circ = \\ &= (-695.2 \pm 1.7) + (17.4 \pm 0.9) - (-21.2 \pm 1.2) = \\ &= -656.6 \pm 2.3 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_{\text{F}^-(\text{p-p})}^\circ = -328.3 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}.$$

С учетом всего изложенного представляется оправданным новое независимое определение энтальпии образования фторидного иона, причем целесообразно не привлекать при этом величину энтальпии диссоциации фтороводорода. Для выполнения этой задачи нами была переопределена стандартная энтальпия образования кристаллического фторида натрия путем калориметрического измерения энтальпий реакций $\text{NaF}(\text{кр.})$ с избытком растворов солей магния, кальция, стронция и бария — реакций осаждения соответствующих малорастворимых фторидов. Выбор фторида натрия обусловлен, главным образом, небольшой величиной энтальпии растворения этого электролита и отсутствием проблем при нахождении стандартной энтальпии образования его раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторид натрия получали обезвоживанием кристаллогидрата этой соли марки “х.ч.” при пониженном давлении и температуре 50°C в течение нескольких часов. Остаточное содержание воды в препарате соли, найденное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.03 мас. % (погрешность метода 0.01%). Образец фторида натрия, использованный в калориметрических опытах, хранили в сухом боксе с открытой поверхностью P_4O_{10} (кр.), где и наполняли калориметрические ампулы. Взвешивание калориметрического сосуда и ампул производили на весах AND GX 200 и AND GR 200 (производство Японии, точность взвешивания 0.01 и 0.00001 г соответственно).

Растворы солей магния, кальция, стронция, бария готовили из кристаллогидратов $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.” (производи-

тель Уральский завод химических реактивов, суммарное содержание примесей в каждой соли не превышает 0.05%). Содержание воды в образцах солей контролировали (метод Фишера) и учитывали при приготовлении растворов.

Термохимические измерения выполняли на герметичном калориметре с изотермической оболочкой [9], основные характеристики которого: термометрическая чувствительность 2×10^{-5} К, калориметрическая чувствительность 0.02 Дж, сопротивление термометра при 298.15 К составляло 10020 Ом, температурный коэффициент сопротивления термометра 350 Ом/К, точность поддержания постоянной температуры оболочки ± 0.005 К. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.07%. Тепловое значение калориметра, заполненного 180.0 г воды (2.809 ± 0.005 Дж/Ом), использовали для подсчетов количества теплоты в остальных опытах, поскольку различие в теплоемкости 180.0 г воды и 180.0 г разбавленного водного раствора соли (максимальная концентрация составляла $m = 0.12$ в случае сульфата магния) находится за пределами погрешности определения теплового значения.

В табл. 1 представлены результаты измерения энтальпий взаимодействия $\text{NaF}(\text{кр.})$ с водными растворами солей магния, кальция, стронция и бария (приведена следующая информация об условиях проведения калориметрических опытов: t_0 — начальная температура (указана $t_0 = 9900$); δ — поправка на теплообмен; ΔR — исправленное изменение температуры; m_{NaF} — навеска фторида натрия; Q — количество теплоты в опыте за счет взаимодействия; ΔH — энтальпия взаимодействия).

Как следует из табл. 1, в каждом случае энтальпия взаимодействия не зависела от навески фторида натрия, поэтому она была отнесена к средней навеске, а именно: для растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 132$ мг; для растворов $\text{CaCl}_2 - 209$ мг; для растворов $\text{MgCl}_2 - 80$ мг; для растворов $\text{MgSO}_4 - 139$ мг; для растворов $\text{SrCl}_2 - 157$ мг; для растворов $\text{BaCl}_2 - 106$ мг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические уравнения изучаемых процессов:

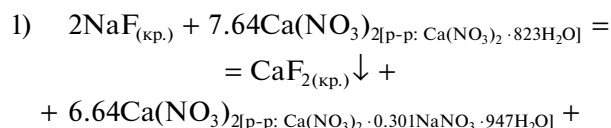
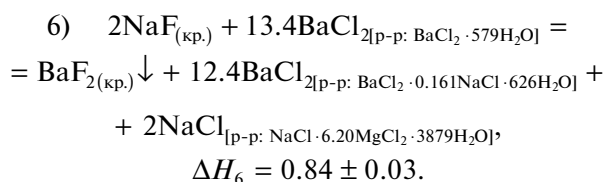
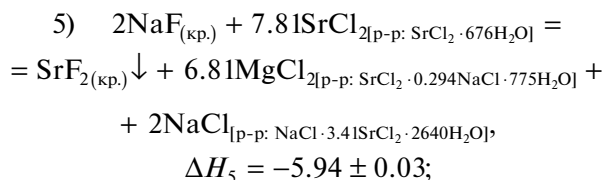
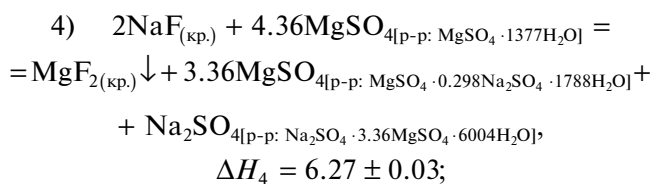
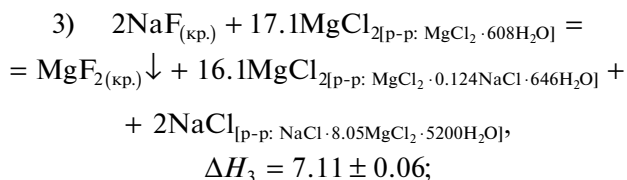
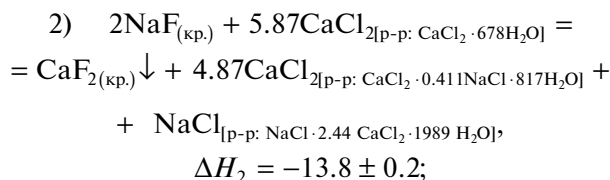
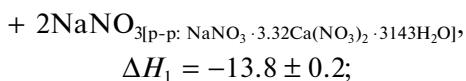


Таблица 1. Энтальпия взаимодействия NaF(кр.) с растворами солей при 298.15 К (навеска раствора 180.0 г)

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{испр}$, Ом	m_{NaF} , мг	Q , кДж	$\Delta H_{взаим}$, кДж/моль
0.0675 <i>m</i> Ca(NO ₃) ₂					
139.27	1.74	17.83	151.35	50.10	-13.9
141.18	2.06	23.02	198.30	64.70	-13.7
117.92	-0.58	12.94	110.65	36.37	-13.8
114.56	-0.93	17.01	143.35	47.79	-14.0
116.37	-0.74	13.56	116.75	38.09	-13.7
$\Delta H_{cp} = -13.8$ кДж/моль; $\sigma = 0.06$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.2$ кДж/моль					
0.0820 <i>m</i> CaCl ₂					
144.12	1.63	19.94	169.25	56.03	-13.9
140.36	2.01	27.96	239.05	78.56	-13.8
142.50	1.90	23.94	206.20	67.28	-13.7
115.94	-0.56	21.94	184.95	61.66	-14.0
119.75	-0.18	25.17	218.35	70.72	-13.6
$\Delta H_{cp} = -13.8$ кДж/моль; $\sigma = 0.07$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.2$ кДж/моль					
0.0910 <i>m</i> MgCl ₂					
122.19	0.351	4.954	81.75	13.92	7.15
125.73	0.376	4.530	75.50	12.73	7.08
127.46	0.495	5.458	91.35	15.34	7.05
115.59	-0.281	4.806	80.20	13.50	7.07
112.77	-0.355	4.221	69.95	11.86	7.12
$\Delta H_{cp} = 7.11$ кДж/моль; $\sigma = 0.02$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.06$ кДж/моль					
0.120 <i>m</i> MgSO ₄					
130.62	0.658	6.061	114.05	17.03	6.27
125.17	0.481	15.95	301.20	44.83	6.25
123.28	0.304	8.415	157.85	23.65	6.29
120.79	-0.032	7.376	138.15	20.73	6.30
109.36	-0.864	9.879	186.20	27.76	6.26
$\Delta H_{cp} = 6.27$ кДж/моль; $\sigma = 0.01$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.03$ кДж/моль					
0.0820 <i>m</i> SrCl ₂					
138.12	1.006	7.670	152.10	21.55	-5.95
130.25	0.917	7.958	158.35	22.36	-5.93
132.71	0.954	8.844	174.80	24.85	-5.97
126.49	0.372	7.998	159.40	22.47	-5.92
122.67	0.137	7.146	141.95	20.08	-5.94
$\Delta H_{cp} = -5.94$ кДж/моль; $\sigma = 0.01$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.03$ кДж/моль					
0.0960 <i>m</i> BaCl ₂					
121.18	0.037	0.824	115.70	2.31	0.84
125.36	0.154	0.759	105.35	2.13	0.85
124.29	0.117	0.861	123.90	2.42	0.82
120.05	0.013	0.703	97.55	1.975	0.85
118.91	-0.056	0.632	86.70	1.78	0.86
$\Delta H_{cp} = 0.84$ кДж/моль; $\sigma = 0.01$ кДж/моль; $\sigma t_{0.05} = 0.03$ кДж/моль					



При выполнении расчетов приняты следующие приближения:

1) энтальпии образования растворов составов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 823 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.301 \text{NaNO}_3 \cdot 947 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 900 \text{H}_2\text{O}$;

2) энтальпии образования растворов составов $\text{NaNO}_3 \cdot 3143 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNO}_3 \cdot 3.32 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3143 \text{H}_2\text{O}$ равны;

3) энтальпии образования растворов составов $\text{CaCl}_2 \cdot 678 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 0.411 \text{NaCl} \cdot 817 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{CaCl}_2 \cdot 750 \text{H}_2\text{O}$;

4) энтальпии образования растворов составов $\text{NaCl} \cdot 1989 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} \cdot 2.44 \text{CaCl}_2 \cdot 1989 \text{H}_2\text{O}$ равны;

5) энтальпии образования растворов составов $\text{MgCl}_2 \cdot 608 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 0.124 \text{NaCl} \cdot 646 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{MgCl}_2 \cdot 625 \text{H}_2\text{O}$;

6) энтальпии образования растворов составов $\text{NaCl} \cdot 5200 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} \cdot 8.05 \text{MgCl}_2 \cdot 5200 \text{H}_2\text{O}$ равны;

7) энтальпии образования растворов составов $\text{MgSO}_4 \cdot 1377 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 0.298 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1788 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{MgSO}_4 \cdot 1600 \text{H}_2\text{O}$;

8) энтальпии образования растворов составов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6004 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3.36 \text{MgSO}_4 \cdot 6004 \text{H}_2\text{O}$ равны;

9) энтальпии образования растворов составов $\text{SrCl}_2 \cdot 676 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 0.294 \text{NaCl} \cdot 775 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{SrCl}_2 \cdot 725 \text{H}_2\text{O}$;

10) энтальпии образования растворов составов $\text{NaCl} \cdot 2640 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} \cdot 3.41 \text{SrCl}_2 \cdot 2640 \text{H}_2\text{O}$ равны;

11) энтальпии образования растворов составов $\text{BaCl}_2 \cdot 579 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot 0.761 \text{NaCl} \cdot 626 \text{H}_2\text{O}$ равны энтальпии образования раствора состава $\text{BaCl}_2 \cdot 600 \text{H}_2\text{O}$;

12) энтальпии образования растворов составов $\text{NaCl} \cdot 3879 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} \cdot 6.20 \text{BaCl}_2 \cdot 3879 \text{H}_2\text{O}$ равны.

По нашей оценке, введенные приближения вносят погрешность в окончательную величину не более 0.3–0.5 кДж. Все упомянутые величины энтальпий образования растворов, а также кристаллических фторидов кальция, магния, стронция и бария взяты из справочника ТКВ [2]. Эти использованные в расчетах величины приведены в табл. 2.

На основе данных табл. 1 и 2 по закону Гесса были вычислены следующие величины стандартной энтальпии образования $\text{NaF}(\text{кр.})$: -572.7 ± 2.7 (нитрат кальция); -573.0 ± 2.4 (хлорид кальция); -572.9 ± 1.6 (хлорид магния); -572.8 ± 1.5 (сульфат магния); -572.8 ± 4.3 (хлорид стронция); -572.6 ± 5.4 (хлорид бария) кДж/моль. Средневзвешенная величина найдена равной -572.8 ± 1.1 кДж/моль. Стандартная энтальпия образования NaF в водном растворе составляет с учетом энтальпии растворения этой соли в воде с образованием бесконечно разбавленного раствора (0.92 ± 0.04 кДж/моль [2]) -571.9 ± 1.1 кДж/моль. Отсюда стандартная энтальпия образования фторидного иона в водном растворе составляет:

$$\Delta_f H_{\text{F}^-(\text{p-p})}^\circ = \Delta_f H_{\text{NaF}(\text{p-p})}^\circ - \Delta_f H_{\text{Na}^+(\text{p-p})}^\circ =$$

$$= -571.9 \pm 1.1 - (-240.4 \pm 0.1) =$$

$$= -331.5 \pm 1.1 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, получена величина, полностью совпадающая с приводимой в справочнике ТКВ и немного отличающаяся от определенной нами по стандартной энтальпии образования фторида олова (II) в воде. Причина этого различия не ясна. По нашему мнению, рекомендуемым значением стандартной энтальпии образования аниона фтора в водном растворе должно быть приводимое в справочнике ТКВ.

Таблица 2. Используемые в расчетах величины стандартных энтальпий образования при 298.15 К

Вещество и состояние	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
MgF ₂ (кр.)	1124.2 ± 1.3
CaF ₂ (кр.)	1220.9 ± 2.1
SrF ₂ (кр.)	1220.9 ± 4.2
BaF ₂ (кр.)	1186.6 ± 5.0
Ca(NO ₃) ₂ (р-р, Ca(NO ₃) ₂ · 900H ₂ O)	956.9 ± 1.3
NaNO ₃ (р-р, NaNO ₃ · 3143H ₂ O)	447.6 ± 0.5
CaCl ₂ (р-р, CaCl ₂ · 750H ₂ O)	875.6 ± 1.1
NaCl(р-р, NaCl · 1989H ₂ O)	407.3 ± 0.3
NaCl(р-р, NaCl · 2640H ₂ O)	407.3 ± 0.3
NaCl(р-р, NaCl · 3879H ₂ O)	407.3 ± 0.3
NaCl(р-р, NaCl · 5200H ₂ O)	407.3 ± 0.3
MgCl ₂ (р-р, MgCl ₂ · 625H ₂ O)	800.1 ± 2.1
MgSO ₄ (р-р, MgSO ₄ · 1600H ₂ O)	1376.1 ± 0.7
Na ₂ SO ₄ (р-р, Na ₂ SO ₄ · 6004H ₂ O)	1391.1 ± 0.4
SrCl ₂ (р-р, SrCl ₂ · 725H ₂ O)	884.0 ± 0.7
BaCl ₂ (р-р, BaCl ₂ · 600H ₂ O)	856.9 ± 2.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties // Ed. By F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans et al. Washington: Government Printing office, 1952. 320 p.
2. Термические константы веществ // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
3. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989. 285 p.
4. Johnson G.K., Smith P.N., Hubbard W.N. // J. Chem. Thermodynamics, 1973. V. 5. P. 793.
5. Vanderzee C.E., Rodenburg W.W. // Ibid. 1971. V. 3. P. 267.
6. King R.C., Armstrong G.T. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1968. V. 72A. P. 113.
7. Good W.D., Manson M. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 97.
8. Kildey M.V., Prosen E.J. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1973. V. 77A. P. 205.
9. Соловьёв С.Н., Горчакова Е.А., Степанов В.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 969.
10. Соловьёв С.Н., Власова И.В., Горячева Т.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 761.
11. Соловьёв С.Н., Никитина М.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 951.