



УДК 536.66

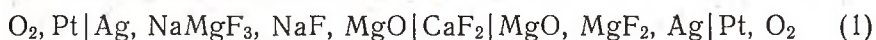
С. В. АРТЕМЬЕВА, Р. А. ВЕЧЕР,
Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, А. А. ВЕЧЕР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NaMgF_3

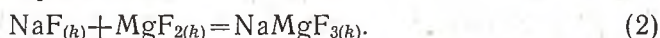
Единственное соединение (NaMgF_3), существующее в твердом состоянии в системе NaF—MgF_2 [1], имеет структуру перовскита и плавится конгруэнтно при температуре 1303 К [2].

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики образования NaMgF_3 из простых фторидов методом измерения ЭДС гальванических элементов с твердым электролитом, в качестве которого использовался монокристаллический CaF_2 . Опыты проводились в атмосфере осушенного аргона, содержащего 0,001% O_2 . Соединение NaMgF_3 получено спеканием стехиометрической смеси фторидов в сухом аргоне при температуре около 1030 К в течение 18 ч.

В интервале 923—1058 К исследовалась температурная зависимость ЭДС гальванического элемента



с потенциалобразующей реакцией



Для сведения к минимуму диффузионных потенциалов на границе электрод — электролит и получения стабильных значений ЭДС в электроды вводилось порошкообразное серебро [3, 4].

Поскольку при температуре 1033 К происходит превращение NaMgF_3 из орторомбической формы в тетрагональную [5], был проведен статистический анализ экспериментальных результатов измерения ЭДС, который показал, что нет значимого различия между группами данных до и после температуры фазового превращения. Термографическое исследование NaMgF_3 в области температур от комнатной до 1073 К, проведенное на описанной ранее установке [6] (атмосфера осушенного аргона, скорость нагрева образцов 6,5 град/мин), показало, что тепловой эффект этого превращения незначителен (менее 0,4 кДж/моль).

Обработка экспериментальных значений ЭДС гальванического элемента (1) по методу наименьших квадратов дает следующую зависимость ЭДС от температуры: $E(T) (\pm 2,1) = 17(\pm 7) + 0,11(\pm 0,02) \cdot T$, мВ. Отсюда найдена температурная зависимость изменения энергии Гиббса потенциалобразующей реакции (2): $\Delta G(T) (\pm 4,2) = -3,3(\pm 1,3) - 0,021(\pm 0,004) \cdot T$, кДж/моль.

Для середины исследованного температурного интервала (990 К) получаем следующие значения ΔH_{990}^0 и ΔS_{990}^0 реакции (2): $\Delta H_{990}^0 = -3,3(\pm 1,3)$, кДж/моль; $\Delta S_{990}^0 = 21,4(\pm 3,8)$, Дж/моль · град.

Погрешности оценены как доверительный интервал со статистической надежностью 0,95.

Поскольку экспериментальные данные по зависимости теплоемкости NaMgF_3 от температуры отсутствуют, при пересчете значений ΔH_{990}^0 и ΔS_{990}^0 к стандартным условиям использовалась зависимость $C_p(T)$, полученная по формуле Кубашевского [7]:

$$C_p(\text{NaMgF}_3) = 131,04 + 21,88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 20,92 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \quad (3)$$

(интервал 298—1033 К).

Тогда, используя литературные данные по температурной зависимости теплоемкости NaF и MgF_2 [8] и уравнение (3), рассчитали стандартные термодинамические функции для реакции (2): $\Delta H_{298}^0 = -10,2 (\pm 1,3)$, кДж/моль; $\Delta S_{298}^0 = 10,0 (\pm 3,8)$, Дж/моль · град.

Согласно данным по калориметрии растворения [9], стандартная энтальпия образования NaMgF_3 из простых фторидов, ΔH_{298}^0 , составляет $-0,4 (\pm 2,1)$ кДж/моль. Авторами [10] приводится вычисленное из данных по калориметрии смешения кристаллического MgF_2 с расплавленным NaF значение ΔH_{298}^0 реакции (2), равное $-16,7 (\pm 1,7)$ кДж/моль. В работе [11] приведена полученная по аналогии с образованием Na_3AlF_6 энтальпия образования $\text{NaMgF}_{3(k)}$ из простых фторидов $-32,2$ кДж/моль. Анализ представленных литературных данных и сопоставление их с результатами настоящей работы показывают, что оценка [11], по-видимому, не является достаточно корректной. Наши результаты по энтальпии образования $\text{NaMgF}_{3(k)}$ из простых фторидов занимают промежуточное положение между данными [9 и 10]. Несовпадение может быть связано с различиями в способах пересчета к стандартным условиям. Для сравнения укажем, что стандартная энтальпия образования из простых фторидов однитипного соединения $\text{NaZnF}_{3(k)}$, полученная независимыми методами [12], составила $-6,36 (\pm 0,63)$ кДж/моль (по методу растворной калориметрии) и $-3,39 (\pm 0,54)$ кДж/моль (по методу ДТА).

На основании стандартных термодинамических функций образования $\text{NaMgF}_{3(k)}$ из простых фторидов, воспользовавшись данными [8] по термодинамическим свойствам NaF и MgF_2 , рассчитана стандартная энтальпия образования из простых веществ $\Delta H_{298}^0, f(\text{NaMgF}_3) = -1709,7 (\pm 1,9)$, кДж/моль и энтропия соединения $S_{298}^0(\text{NaMgF}_3) = 118,5 (\pm 3,8)$, Дж/моль · град.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thoma R. E.— In: *Advances in Molten Salt Chemistry*/ed. Braunstein J., Mamtanov G. New-York—London, 1975, v. 3, p. 290.
2. Holm J. L., Holm B. J., Rotness M.— *Acta Chem. Scand.*, 1972, v. 26, p. 1687.
3. Карпачев С. В., Пальгуев С. В.— Труды ин-та электрохимии: Уральск. филиал АН СССР, 1960, № 1, с. 60.
4. Вечер Д. В., Вечер А. А.— ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1288.
5. Минералы: Справочник.— М., 1963, вып. 1, с. 75.
6. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.— В сб.: VI Всесоюзное совещание по термическому анализу, 1—4 ноября 1976 г.: Тез. докл.— М., 1976, с. 56.
7. Kubaschewski O., Onal H.— *High. Temp.— High. Press.*, 1977, v. 9, p. 361.
8. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин.— М., 1971, с. 36.
9. Finch A., Gardner P., Steadman C.— *Canad. J. Chem.*, 1968, v. 46, p. 3447.
10. Hong K. C., Kleppa O. J.— *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 1596.
11. Соколов О. К., Беляев А. И.— Изв. ВУЗов СССР. Сер. цветных металлов, 1960, № 5, с. 72.
12. Володкович Л. М., Супонницкий Ю. Л., Ганина Н. И. и др.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 50.

Поступила в редакцию
20.05.80.

Кафедра физической химии НИИ ФХП