

УДК 544.332.3+544.332.2.031

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА $\text{CF}_{0,96}$

В.А. Лукьянова, Т.С. Папина, Н.В. Полякова*, А.Г. Буяновская**, Н.М. Кабаева**

(кафедра физической химии)

В изопериболическом калориметре с вращающейся платинированной бомбой определена энергия сгорания ($\Delta_c U^0$) фторированного графита $\text{CF}_{0,96}$ и вычислена его энтальпия образования ($\Delta_f H^0$). Из полученного значения $\Delta_f H^0$ $\text{CF}_{0,96}$ рассчитана энтальпия разрыва связи С–F и сопоставлена с аналогичными величинами для исследованных ранее фторидов фуллерена C_{60} .

Ключевые слова: энтальпия сгорания, энтальпия образования, фторированный графит.

Настоящая работа является продолжением экспериментального изучения термохимических свойств галогенпроизводных разных модификаций углерода. В частности, с этой целью были определены энтальпии образования фторфуллеренов $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ [1], $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ [2], $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ [3] и вычислены энтальпии разрыва связей С–F в этих соединениях. В данной работе была получена энтальпия образования фторированного графита $\text{CF}_{0,96}$ по величине измеренной путем сжигания в калориметрической бомбе энергии сгорания этого соединения. По величине $\Delta_f H^0$ $\text{CF}_{0,96}$ была рассчитана энтальпия разрыва связи С–F и сопоставлена с энтальпией разрыва связи углерод–фтор в исследованных нами фторидах фуллерена C_{60} .

Экспериментальная часть

Фторид графита $\text{CF}_{0,96}$ в виде порошка светло-серого цвета получен в НИИ электроугольных изделий действием фтора на искусственный графит по методике [4]. По данным рентгенографического анализа, исходный графит в продукте полностью отсутствовал. Состав образца установлен по элементному анализу на фтор по методу Шенигера [5]. Было найдено $60,3 \pm 0,2$ мас.% F, что соответствует эмпирической формуле $\text{CF}_{0,96}$. Исследуемый образец $\text{CF}_{0,96}$ по данным атомно-абсорбционного анализа содержал в незначительных количествах примеси металлов (мас.%): Fe (0,0990), Al (0,0191), Ni (0,0020), Cu (0,0013). Молекулярная масса ($M = 30,2492$) вычислена по значениям атомной массы (2005 г) [6]. Плотность составляла $2,33 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Энергию сгорания образца $\text{CF}_{0,96}$ определяли в калориметре с изотермической оболочкой и платинированной бомбой, вращающейся относительно двух взаимно перпендикулярных осей [7]. Внутренний объем бомбы составлял $0,12 \text{ дм}^3$. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы [8]; чувствительность измерения температуры соответствовала $5 \cdot 10^{-5} \text{ К}$.

Тепловое значение калориметра W определяли путем сжигания эталонной бензойной кислоты марки К-1 из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева; ее энергия сгорания в сертифицированных условиях составляла $-26434,0 \pm 2,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. В серии из 10 опытов получено $W = 95703 \pm 22 \text{ Дж/Ом}$.

В опытах по сжиганию $\text{CF}_{0,96}$ навеску образца ($\sim 0,1 \text{ г}$) насыпали во взвешенную ампулу из полиэфирной пленки, после чего ее запаивали, взвешивали и затем помещали в тонкостенный платиновый тигель вместе с таблеткой бензойной кислоты. Перед сборкой бомбы в нее наливали 10 мл воды для растворения HF и NO_2 , образующихся в процессе сгорания $\text{CF}_{0,96}$ и азота, присутствующего в кислороде в качестве примеси. Начальное давление кислорода составляло 4,0 МПа, начальная температура была $298,15 \pm 0,03 \text{ К}$ во всех опытах. Поджигание исследуемого вещества осуществляли от накаливаемой платиновой проволоки ($d = 0,1 \text{ мм}$), через которую пропускали ток от заряженного конденсатора. Полиэфирная пленка и бензойная кислота ($\sim 0,4 \text{ г}$) служили вспомогательными веществами, теплота их сгорания составляла 88% от общего количества тепла. В этих условиях удалось исключить образование CO (г) и свести к минимуму

*НИИ Электроугольных Изделий, Московская обл., г. Электроугли, пер. Горки, 1. ** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

образование побочных продуктов: сажи в платиновом тигле и CF_4 (г) (поправки составляли $\sim 0,5$ и ~ 30 Дж соответственно).

Отсутствие CO (г) было проконтролировано с помощью индикаторных трубок (ТУ.12.43.20-76) с чувствительностью $6 \cdot 10^{-6}$ г (качественный анализ).

Количественные анализы продуктов сгорания проводили на CO_2 (г) и HF (раствор). По недостатку от теоретического количества диоксида углерода и плавиковой кислоты вычисляли количество CF_4 (г), образующегося как побочный продукт при сгорании $\text{CF}_{0,96}$, и вводили поправки на энергию его гидролиза (q_{CF_4}). Содержание CO_2 (г) определяли гравиметрическим методом [9] с точностью $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г. Количество образовавшейся в бомбе плавиковой кислоты находили из суммарного содержания кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$), установленного путем их титрования $\sim 0,1$ N раствором NaOH . Количество образовавшейся азотной кислоты во всех опытах с образцом $\text{CF}_{0,96}$ принимали равным усредненному значению в калибровочных опытах с бензойной кислотой. Следы сажи находили в тигле во всех опытах, на теплоту ее сгорания вводили небольшие поправки ($\sim 0,5$ Дж). Вводили также поправки на теплоту сгорания примесей Fe и Al, суммарная поправка составила $\sim 1,4$ Дж; поправки на другие металлы были пренебрежимо малы.

Результаты калориметрических определений энергии сгорания фторида графита $\text{CF}_{0,96}$ приведены в табл. 1 для шести опытов, где приняты следующие обозначения:

m – масса сгоревшего вещества;

$Q_{\text{общ}}$ – общее количество теплоты, выделившейся в опыте;

$q_{\text{всп}}$ – энергия сгорания вспомогательных веществ (бензойной кислоты и пленки);

$q_{\text{заж}}$ – энергия зажигания;

$q_{\text{с}}$ – поправка на теплоту сгорания сажи до CO_2 ;

$q_{\text{прим}}$ – поправка на энергии сгорания примесей Fe и Al;

q_{CF_4} – поправка на теплоту гидролиза CF_4 (г) (рассчитано по недостатку CO_2 (г) и HF (раствор), см. выше);

$q_{\text{ст}}$ – поправка на приведение к стандартному состоянию;

$\Delta_c u^0$ – стандартная удельная энергия сгорания фторида графита.

Удельную энергию сгорания фторида графита рассчитывали по формуле:

$$-\Delta_c u^0 = (Q_{\text{общ}} - q_{\text{всп}} - q_{\text{заж}} + q_{\text{с}} - q_{\text{HNO}_3} - q_{\text{прим}} + q_{\text{CF}_4} - q_{\text{ст}}) / m,$$

где q_{HNO_3} – теплота образования раствора азотной кислоты из O_2 (г), H_2O (ж) и N_2 (г). Во всех опытах эта величина составляла $2,0$ Дж·г $^{-1}$ (см. выше). Энергия сгорания полиэфирной пленки ($\Delta_c u^0 = -22927,9 \pm 6,3$ Дж·г $^{-1}$) определена ранее в [10]. Стандартная энергия сгорания бензойной кислоты ($\Delta_c u^0 = -26413,7 \pm 2,2$ Дж·г $^{-1}$) вычислена из приведенного выше сертификатного значения. Энергия сгорания сажи ($\Delta_c u^0 = -32763 \pm 11$ Дж·г $^{-1}$) вычислена из стандартной энтальпии образования CO_2 [11]. Энергию сгорания Fe и Al вычисляли по значениям стандартной энтальпии образования Fe_2O_3 и Al_2O_3 [12]. Поправка q_{CF_4} вычислена с использованием молярной энергии $\Delta_f U^0 = -173,1 \pm 1,3$ кДж·моль $^{-1}$ для гипотетической ре-

Таблица 1

Энергия сгорания фторида графита $\text{CF}_{0,96}$ при 298,15 К

Номер опыта	m , г	$Q_{\text{общ}}$, Дж	$q_{\text{всп}}$, Дж	$q_{\text{заж}}$, Дж	$q_{\text{с}}$, Дж	$q_{\text{прим}}$, Дж	q_{CF_4} , Дж		$q_{\text{ст}}$, Дж	$-\Delta_c u^0$, Дж	
							CO_2	HF		CO_2	HF
1	0,097110	12122,3	10812,6	1,7	0,3	1,3	19,3	23,2	31,0	13318	13358
2	0,112796	12430,8	10933,5	1,8	0,6	1,5	54,4	42,0	32,2	13430	13320
3	0,096827	12143,0	10836,9	1,7	0,5	1,3	30,8	34,0	31,4	13436	13469
4	0,107281	12424,5	10983,1	1,7	0,2	1,4	30,0	35,7	31,8	13373	13426
5	0,099307	11704,3	10363,3	1,7	0,7	1,3	19,7	26,1	29,9	13358	13422
6	0,097389	11936,2	10627,1	1,8	0,9	1,3	25,0	30,8	30,8	13339	13399
							Среднее			13376±50	13399±56

акции гидролиза CF_4 [13]. Поправка на приведение к стандартному состоянию ($q_{ст}$) вычислена по схеме, рекомендованной Гудом и Скоттом для фторорганических соединений [14]. При ее расчете были использованы значения энтальпии испарения H_2O из работы [11] и энтальпии растворения O_2 в воде из [12], значения константы растворимости и энергии растворения CO_2 в растворе HF взяты из работы [15], а энтальпия разбавления раствора HF – из [16].

Получены средние значения

$$-\Delta_c u^\circ = 13376 \pm 50 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \text{ (по недостатку } CO_2\text{)}$$

$$\text{и } -\Delta_c u^\circ = 13399 \pm 56 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \text{ (по недостатку HF),}$$

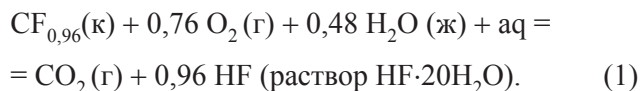
из которых вычислено средневзвешенное значение стандартной энергии сгорания

$$-\Delta_c u^\circ = 1338 \pm 37 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}.$$

Отсюда получаем мольную энергию сгорания

$$-\Delta_c U^0 = 404,9 \pm 1,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

которая относится к реакции:



В табл. 2 приведены вычисленные из средневзвешенного значения $\Delta_c u^\circ$ стандартные мольные энергия сгорания ($\Delta_c U^0$), энтальпия сгорания ($\Delta_c H^0$) и энтальпия образования ($\Delta_f H^0$). Величины энтальпий образования $CO_2(г)$, $H_2O(ж)$ и $F^-(aq)$ для расчета $\Delta_f H^0(CF_{0,96})$ взяты из [11]. Все погрешности приведенных величин для $CF_{0,96}$ рассчитаны как произведение средней квадратичной ошибки на коэффициент Стьюдента для доверительного интервала с вероятностью 95%.

Обсуждение результатов

Термохимические свойства фторированных графитов мало изучены. Вуд с соавт. в 1969 г. [17] методом бомбовой калориметрии определил энергию

Таблица 2

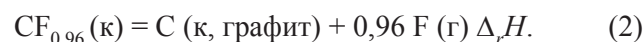
Термодинамические величины для $CF_{0,96}(к)$ при 298,15 К

$-\Delta_c U^0, \text{ кДж/моль}$	$404,9 \pm 1,1$
$-\Delta_c H^0, \text{ кДж/моль}$	$404,3 \pm 1,1$
$-\Delta_f H^0, \text{ кДж/моль}$	$161,0 \pm 1,3$

сгорания $CF_{1,12}(к)$ в атмосфере фтора до $CF_4(г)$, из которой рассчитали энтальпию его образования:

$$\Delta_f H^0 = -196,1 \pm 2,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В связи с тем, что в образце графита $CF_{1,12}$ содержалось ~12% несвязанного фтора, нельзя было рассчитать по данным работы [17] энтальпию разрыва связи C–F. По величине $\Delta_f H^0(CF_{0,96}) = -161,0 \pm 1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, найденной в настоящей работе, была оценена энтальпия разрыва связи C–F. Для этого была вычислена энтальпия реакции отрыва фтора от решетки графита:



При вычислении величины

$$\Delta_f H(2) = (236,9 \pm 1,1) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

использовали

$$\Delta_f H^0(F, г) = 79,38 \pm 0,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} [11].$$

В расчете на одну связь C–F мы получили энтальпию разрыва связи, равную $246,8 \pm 1,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Из энтальпий аналогичных реакций для фторфуллеренов $C_{60}F_n(к)$ [1, 2, 3]:



где $n=48, 36, 18$ и $\Delta_f H^0 C_{60}(к)$ [18] получаем энтальпию разрыва связи C – F в $C_{60}F_{48}$ ($286,0 \pm 3,5$) $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в $C_{60}F_{36}$ ($293,8 \pm 5,6$) $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и в $C_{60}F_{18}$ ($294,2 \pm 2,8$) $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, во фторированном графите $CF_{0,96}$ связь существенно менее прочна (на ~60 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем во фторидах фуллерена C_{60} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1999. **31**. P. 1321
2. Papina T.S., Kolesov V.P., Lukyanova V.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 5403.
3. Папина Т.С., Лукьянова В.А., Горюнков А.А., Иоффе И.Н., Гольдт И.В., Буяновская А.Г., Кабаева Н.М., Сидоров Л.Н. // ЖФХ. 2007. **81**. № 10. С. 1753.
4. Фиалков А.С., Полякова Н.В., Юрковский И.М. и др. // Неорг. материалы. 1979. **15**. Вып. 7. P. 1206.
5. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А., Шанина Т.М. и др. // Методы количественного органического элементного микроанализа. М., Химия. 1987. 296с.
6. Atomic Weights of the Elements 2005, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundance // J. Phys. Chem. Ref. Date. 2006. **78**. P. 2051.
7. Колесов В.П., Славуцкая Г.М., Алехин С.П., Скуратов С.М. // ЖФХ. 1972. **46**. № 8. С. 2138.
8. Скуратов С.М., Горошко Н.Н. // Измерительная техника. 1964. №2. С. 6.

9. *Rossini F.D.* / Experimental Thermochemistry / Ed. By F. Rossini. N.Y., 1956. Ch.4.
10. *Папина Т.С., Пименова С.М., Лукьянова В.А., Колесов В.П.* // ЖФХ. 1995. **69**. С.2148.
11. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* / CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y., 1989. 271 p.
12. Термические константы веществ. / Под ред. Глушко В.П. Вып. I-IV. М. 1965-1972.
13. *Cox J.D., Gundry H.A., Head A.J.* // Trans. Faraday Soc. 1965. **61**. P.1594
14. *Good W.D., Scott D.W.* // Experimental Thermochemistry. V.2. / Ed. by Skinner H.A. N.Y., Wiley- Interscience, 1962. Ch.2. P.24.
15. *Cox J.D., Head A.J.* // Trans. Faraday Soc. 1962. **58**. P.1839.
16. *Johnson G.K., Smith P.N., Hubbard W.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 1973. **5**. P.793.
17. *Wood J.L., Badachhape R.B., Lagow R.J., Margrave J.L.* // J. Phys. Chem. B. 1969. V. **73**. P.3139.
18. *Kolesov V.P., Pimenova S.M., Pavlovich V.K., Tamm N.B. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1996. **28**. P.1121.

Поступила в редакцию

THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF FLUORINATED GRAPHITE $CF_{0.96}$

V.A.Lukyanova, T.S.Papina, N.V. Polyakova, A.G.Buyanovskaya, N.M.Kabaeva

(Division of Physical Chemistry)

The energy of combustion, $\Delta_c U^0$, of fluorinated graphite $CF_{0.96}$ was determined using an isoperibolic rotating-bomb calorimeter. The enthalpy of formation, $\Delta_f H^0(CF_{0.96})$, was derived. Using the last value, the dissociation enthalpy of the C-F bond was calculated and compared with the similar values for fullerene fluorides, investigated previously.

Key words: enthalpy of combustion, enthalpy of formation, fluorinated graphite.

Сведения об авторах: Лукьянова Вера Александровна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (lukyanova@phys.chem.msu.ru); Папина Татьяна Семёновна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (papina@phys.chem.msu.ru); Полякова Наталья Владимировна – начальник лаборатории технологии фторированных углеродных материалов НИИ электроугольных изделий, канд. техн. наук; Буяновская Анастасия Георгиевна – зав. лабораторией микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, канд. хим. наук; Кабаева Нина Макаровна – науч. сотр. лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, канд. хим. наук.