

14. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром / Под. ред. А.Г.Морачевского. – М.: ИЛ, 1962. 438с.
15. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1982. 240с.

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF IF_5 AND BRF_3
THE MESSAGE 1. PRESSES SATURATED VAPOR OF IF_5**

**G.N. Amelina, V.V. Gordienko, I.I. Zherin,
R.V. Kalaida, V.F. Usov, A.Yu. Vodnyankin, S.A. Yakimovich, R.V. Ostvald**

Tomsk polytechnic university

Results of experimental researches of vapor IF_5 at temperature from 10 to 100 °C, equation for pressure vapor description and also someone thermodynamic quantities of clear IF_5 , are calculated are shown in this article.

УДК 546.16

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА IF_5 И BRF_3
СООБЩЕНИЕ 2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТРИФТОРИДА
БРОМА**

**Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, И.И. Жерин, Р.В. Калайда,
В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович, Р.В. Оствальд**

Томский политехнический университет

В работе проведен анализ литературных данных о температурной зависимости давления насыщенного пара BrF_3 . Приведены методики синтеза и идентификации BrF_3 , описание схемы экспериментальной установки и методики экспериментов, а также результаты измерений давления пара BrF_3 в области температур от 10 до 100 °C и их обсуждение.

В ряду фторидов галогенов трифторид брома является одним из наиболее удобных и универсальных фторирующих окислителей: обладая умеренным давлением паров при нормальных условиях, он может быть использован как в жидком, так и в газообразном состояниях. BrF_3 отличается простотой синтеза и относительной безопасностью хранения. Вместе с тем, он более всех фторидов галогенов склонен к самоионизации и вследствие этого обладает наибольшей координирующей способностью по отношению к фторидам различных элементов. В зависимости от природы последних BrF_3 может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания, т.е. является амфотерным растворителем.

Независимо от способа осуществления процессов фторирования различных материалов с применением BrF_3 все последующие методы разделения образующихся при этом систем в той или иной мере основаны на дистилляционных процессах. Разработка и реализация таких процессов невозможна без данных о фазовых равновесиях в гетерогенных системах твердое – жидкость – пар. Для этого необходимы точные данные о температурных зависимостях давлений насыщенных паров всех летучих компонентов, в том числе и для BrF_3 , поскольку они являются основополагающими для термодинамических расчетов, а также для идентификации веществ.

Имеющиеся в литературе [1, 2] данные о давлении паров трифторида брома (весьма немногочисленные и далеко неоднозначные) представлены уравнениями (1) – (3):

$$\text{от } 10 \text{ до } 80 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad \lg P(\text{мм рт.ст.}) = 8,41954 - \frac{2220,2}{T} [1], \quad (1)$$

$$\text{от } 38 \text{ до } 154 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad \lg P(\text{мм рт.ст.}) = 7,74853 - \frac{1685,8}{t + 220,57} [1], \quad (2)$$

$$\text{от } 5 \text{ до } 180 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad \lg P(\text{мм рт.ст.}) = 7,65757 - \frac{1627,5}{t + 215} [2]. \quad (3)$$

Значения давлений, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), удовлетворительно согласуются между собой, а уравнение (1) дает завышенные значения, особенно в области низких давлений, где расхождения превышают 10 % отн. По-видимому, в работе использовался BrF_3 , недостаточно очищенный от более летучих примесей – фтороводорода или брома и монофторида брома.

Экспериментальная часть

1. Синтез трифторида брома

Все методы получения трифторида брома могут быть разделены на две группы. К первой относятся методы, основанные на взаимодействии газообразных брома и фтора при повышенных температурах. В этом случае одним из основных требований является строгое соблюдение соотношения расходов брома и фтора; невыполнение этого условия может привести к образованию либо смесей пента- и трифторида брома, либо смесей брома, моно- и трифторида брома.

Вторая группа включает методы, основанные на взаимодействии жидкого брома и газообразного фтора. Следует отметить, что в этих методах величина расхода фтора определяется лишь температурой реакционной смеси ($10 \div 15 \text{ } ^\circ\text{C}$), т.е. система охлаждения должна обеспечивать отвод выделяющегося в ходе реакции тепла. Повышение температуры может привести к образованию смеси три- и пентафторида брома. Известен также метод синтеза трифторида брома из брома и трифторида хлора [1].

Свойства трифторида брома существенно зависят от его чистоты, поэтому следует рассмотреть возможные способы его очистки. Основными примесями могут быть моно- и пентафторид брома, бром, фтористый водород и фториды углерода. Фтористый водород может присутствовать из-за недостаточной очистки применяемого фтора или вследствие частичного гидролиза трифторида брома во время получения и хранения. В первом случае хорошей очистки можно достигнуть комбинацией сорбционного улавливания фтористого водорода на фториде натрия с последующей конденсацией при низких (менее $-100 \text{ } ^\circ\text{C}$) температурах. Во втором случае – при частичном гидролизе BrF_3 – наряду со фтористым водородом образуется бром; при совместном присутствии эти примеси образуют азеотроп (14 мольн.% брома) с максимумом давления пара [3].

Пентафторид брома может образовываться при повышенных температурах, либо – в случае газофазного способа – при избытке фтора; со фтористым водородом BrF_5 также дает легколетучий азеотроп [4]. С другой стороны, бинарные системы бром - трифторид брома [5], трифторид брома – пентафторид брома [6] тоже характеризуются наличием азеотропных смесей с минимумами температур кипения. Учитывая эти особенности, можно сделать вывод, что в случае небольших содержаний рассмотренных примесей в трифториде брома их можно отделить дистилляцией (в том числе и вакуумной), так как все они дают низкокипящие азеотропы, давление паров которых намного превышают упругость насыщенного пара чистого трифторида

да брома. При этом возможна частичная потеря трифторида брома, величина которой определяется концентрацией указанных примесей и их соотношением.

Фториды углерода, попадающие в трифторид брома со фтором, могут образоваться в результате взаимодействия угольного анода со фтором и электролитом. Температуры кипения этих фторидов значительно различаются (от -128 до $+240$ °С), т.е. для их полного улавливания необходимо применять глубокое вымораживание. Другой вариант – получение фтора на никелевом аноде. Хотя при этом и наблюдается низкий выход по току, для исследовательских целей эта мера вполне оправдана.

На основании литературных данных и с учетом опыта работ по синтезу трифторида брома была изготовлена установка, схема которой представлена на рис. 1. В никелевый реакционный сосуд 7 с жидким бромом реактивным квалификации ХЧ по ГОСТ 4109–79, перегнанным через цеолит NaA непосредственно перед синтезом, согласно [7], подавали фтор, получаемый в электролизере 1. Очистку фтора от фтористого водорода осуществляли сорбционным способом в колонне 2 с гранулированным NaF (100 ± 3 °С) с последующим вымораживанием в медном конденсаторе 3 при -114 °С.

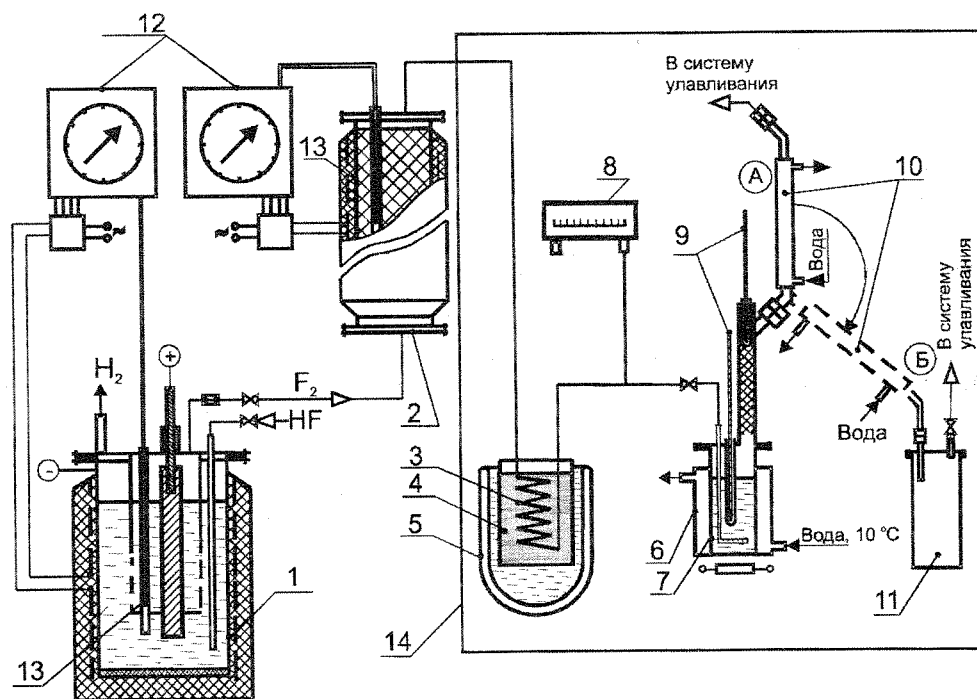


Рис. 1. Схема экспериментальной установки синтеза BrF_3

1 – электролизер; 2 – колонка с фтористым натрием; 3 – медная вымораживающая ловушка; 4 – равновесная смесь твердого и жидкого этанола (-114 °С); 5 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 6 – охлаждающая рубашка; 7 – реактор синтеза; 8 – оптический манометр ОМ-6; 9 – термометры; 10 – холодильник: а) обратный, б) прямой; 11 – контейнер-приемник; 12 – регулирующие потенциометры; 13 – термометры сопротивления

Для реакции характерна значительная экзотермичность (теплота образования трифторида брома из элементов при 298 К составляет $-64,9$ ккал/моль), поэтому для отвода тепла реактор был снабжен рубашкой 6 и обратным холодильником 10а, в котором циркулировала вода с температурой $+10$ °С. Следы непрореагировавшего фтора улавливались в колонне с известковым химпоглотителем. Глубина погружения барботера определялась уровнем электролита по отношению к «колоколу» электролизера, напор фтора контролировался с помощью оптического манометра 8. Количество подаваемого фтора (с 10 %-м избытком и с учетом выхода по току на никелевом аноде) рассчитывали по массе загружаемого брома.

По окончании подачи фтора отключали охлаждение и нагревали реактор до 125 °С, при этом происходила отгонка легколетучих примесей в систему улавливания. Далее подсоединяли холодильник (в положении 10 б) к контейнеру 1 и перегоняли в него чистый трифторид брома, выход по бромю составлял до 95 %.

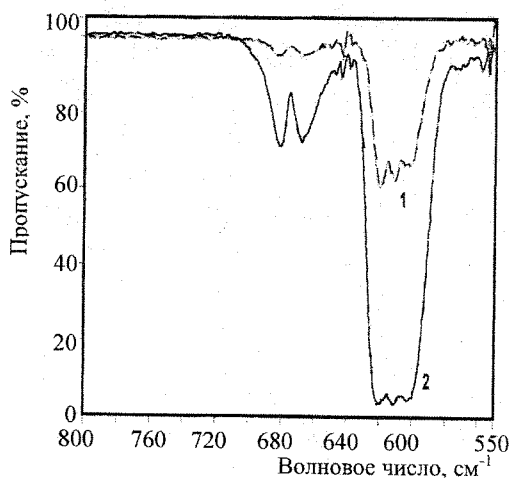
Во избежание гидролиза трифторида брома влагой воздуха реактор 7 и приемник 11 были расположены в герметичном боксе в проточной атмосфере сухого азота.

2. Идентификация трифторида брома

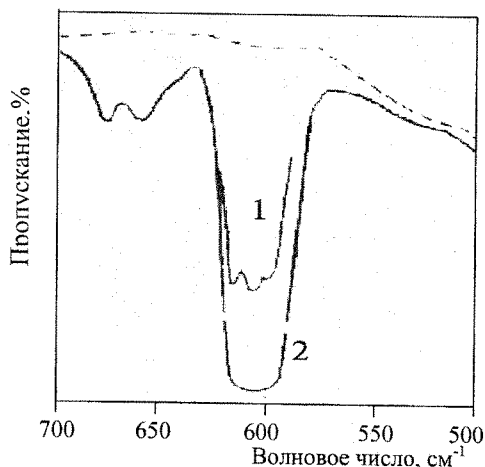
Трифторид брома, полученный описанным способом, почти бесцветен. Температура плавления его составила $+8,75 \pm 0,2^\circ\text{C}$, при этом особо следует отметить наличие явления переохлаждения, величина которого достигала 20 градусов, т.е. при идентификации BrF_3 методами термического, дифференциально-термического и визуально-политермического анализов следует использовать кривые нагревания, а не охлаждения. В отдельных случаях теплоты кристаллизации были достаточно для достижения равновесной температуры.

Содержание основного вещества в полученном продукте определяли по результатам анализа гидролизованных проб на содержание брома и фтора по осадительным методикам, приведенным в [8, 9] и дополненным нами [10] потенциметрическими окончаниями индикаций точек эквивалентности. Погрешность определения составила 0,15 % отн. Содержание брома и фтора в синтезированном BrF_3 составляло соответственно 58,27 и 41,66 % масс.

Запись ИК-спектров проводили на спектрофотометре «Перкин-Эльмер» модель 16 РС в газовой кювете из фторостойкого сплава алюминия с длиной оптического пути 12 см и окнами из AgCl , область пропускания которых находится в пределах $0,6 \div 25$ мкм. ИК-спектр синтезированного BrF_3 (рис.2, а) отражает полосы поглощения при $613, 621, 674$ и 668 см^{-1} и совпадает с данными, приведенными в [1] (рис.2, б). В ИК-спектре полученного BrF_3 не было обнаружено аналитических полос поглощения HF ($4141 \text{ см}^{-1}, 4038 \text{ см}^{-1}, 4000 \text{ см}^{-1}, 3920 \text{ см}^{-1}, 3877 \text{ см}^{-1}$) и BrF_5 (645 см^{-1}).



а) 1 – 0,6 мм рт.ст. (минимально определенное давление), 2 – 5,0 мм рт.ст. (максимально определенное давление)



б) 1 – давление пара BrF_3 2 мм рт.ст., 2 – давление пара BrF_3 10 мм рт.ст.

Рис. 2. ИК-спектры парообразного BrF_3

Изучение температурной зависимости давления пара трифторида брома проводили статическим методом. Описание схемы экспериментальной установки и методика проведения исследований приведены в сообщении 1 настоящей работы.

Результаты и их обсуждение

Измерение давления пара при заданных температурах проводили для нескольких (от 4 до 6) образцов синтезированного трифторида брома; для каждого образца проводили не менее 3 измерений при определенной температуре. Всего при каждом значении температуры было сделано не менее 10 определений давления насыщенного пара BrF_3 . Экспериментальные данные, обработанные статистическим методом [11], представлены в табл. 1 (обозначены символом *), погрешность определения давления не превышала $\pm 0,3$ мм рт.ст. В табл. 1 приведены также численные значения давления пара трифторида брома, полученные в разное время Руффом, Брайда и Оливером, Грисардом и взятые нами из [1].

Уравнение (1), предложенное Руффом и Брайда в 1933 году для температурного интервала $10 \div 80$ °С [1], недостаточно точно описывает полученные ими данные о давлении жидкого BrF_3 , что подтверждается высокими значениями относительных отклонений рассчитанных и экспериментальных величин: среднее относительное отклонение составляет 7,03% отн. Наибольшее расхождение наблюдается в средней части указанного интервала и достигает 5,6 мм рт.ст. (13,65 %отн.). Во всей области температур рассчитанные значения меньше экспериментальных данных.

В 1954г. Оливер и Грисард измерили давление пара BrF_3 в области от 17 до 1800 мм рт.ст. (от 38 до 154 °С) [1] и предложили свое уравнение (2) для расчета давлений в указанном температурном интервале. Значения давлений трифторида брома, полученные по этому уравнению, хорошо согласуются с их экспериментальными данными во всем заявленном диапазоне: среднее относительное отклонение составляет 0,36 % отн.

Уравнение (3) приведено в [2] без указания его авторов и численных значений давления BrF_3 , поэтому нельзя судить о том, насколько точно оно описывает оригинальные экспериментальные данные. Однако сравнение значений, рассчитанных по уравнениям (2) и (3), показывает их хорошее согласование. Температура кипения BrF_3 , рассчитанная из уравнения (3), составляет 125,72 °С и хорошо согласуется с величиной $125,75 \pm 0,05$ °С, полученной из выражения (2). Уравнения (2) и (3) по форме являются выражениями Антуана, теплоту испарения BrF_3 из этих зависимостей согласно [12] можно найти по уравнению (4):

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2,3026 \cdot BRT^2 / (C + T - 273,15)^2, \quad (4)$$

где T – температура, К; $(T - 273,15)$ – температура по шкале Цельсия, °С; B и C – константы в уравнении (5) Антуана. При температуре кипения теплота испарения BrF_3 , рассчитанная нами из литературных зависимостей (2) и (3) оказалась равна соответственно 42,88 кДж/моль (10,23 ккал/моль) и 42,76 кДж/моль (10,21 ккал/моль).

Экспериментальные данные о давлении трифторида брома, полученные нами в результате исследований, были обработаны в форме наиболее известных выражений [13], подробно описанных в сообщении 1 настоящей работы. Полученные аналитические зависимости (5*) – (9*), а также некоторые термодинамические параметры BrF_3 , найденные из них, представлены в табл. 2, численные рассчитанные значения давлений – в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость давления пара ВгГ_3 от температуры

Температура °С	К	Экспериментальные данные ($P_{\text{экс}}$) и рассчитанные по уравнениям (1)–(3), (5)–(9) значения ($P_{\text{рас}}$) давления пара ВгГ_3 , мм рт.ст.										Относительное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных данных: $\Delta P = \frac{P_{\text{экс}} - P_{\text{рас}}}{P_{\text{экс}}} \cdot 100$, % отн.							
		Руфф, Брайда [1]	Оливер, Грисард [1]	[2]	5*	6*	7*	8*	9*	$P_{\text{экс}}$	$P_{\text{рас}}$	ΔP^*	$P_{\text{рас}}$	ΔP^*	$P_{\text{рас}}$	ΔP^*			
Литературные данные																			
Авторские данные																			
Литературные данные																			
Авторские данные																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
10,00	283,15	3,8	3,79	0,30		2,74		2,66	2,95	3,07	4,13	2,86	2,98	2,88	2,40	2,88	2,40	2,89	1,93
15,00	288,15	5,5	5,18	5,78		3,91		3,81	4,10	4,29	4,51	4,08	0,50	4,09	0,20	4,09	0,20	4,10	0,01
20,00	293,15	7,4	7,01	5,22		5,51		5,40	5,80	5,91	1,9	5,73	1,21	5,74	1,11	5,73	1,13	5,74	1,10
25,00	298,15	10,3	9,40	8,77		7,65		7,52	7,90	8,06	2,07	7,94	0,44	7,93	0,41	7,93	0,39	7,92	0,29
30,00	303,15	13,7	12,47	9,00		10,49		10,34	10,50	10,89	3,72	10,85	3,29	10,83	3,18	10,83	3,16	10,81	2,97
35,00	308,15	17,5	16,39	6,34		14,20		14,05	14,55	14,56	0,10	14,64	0,63	14,62	0,49	14,62	0,47	14,59	0,25
38,72	311,87		19,98		17,62	17,66	0,21	17,50		17,97		18,17		18,14		18,14		18,10	
40,00	313,15	23,8	21,36	10,24		19,00		18,85	20,00	19,30	3,51	19,54	2,31	19,51	2,45	19,51	2,46	19,46	2,69
45,00	318,15	30,5	27,61	9,47		25,16		25,00	25,70	25,35	1,38	25,79	0,33	25,76	0,22	25,75	0,20	25,70	0,01
49,10	322,25		33,87		31,46	31,42	0,13	31,27		31,50		35,12		32,10		32,09		32,03	
50,00	323,15	41,0	35,40	13,65		32,96		32,81	33,60	33,01	1,76	33,68	0,24	33,66	0,17	33,65	0,15	33,59	0,03
55,00	328,15		45,05			42,76		42,64	43,40	42,64	1,74	43,56	0,37	43,55	0,35	43,54	0,33	43,48	0,19
57,00	330,15		49,51		47,25	47,33	0,16	47,22		47,14		48,16		48,15		48,15		48,09	
60,00	333,15	63,0	56,92	9,65		54,96		54,88	56,00	54,67	2,37	55,82	0,32	55,84	0,29	55,83	0,31	55,77	0,41
65,00	338,15		71,42			70,02		70,00	71,00	69,57	2,01	70,91	0,13	70,96	0,06	70,95	0,08	70,90	0,14
66,23	339,38		75,44		74,07	74,23	0,21	74,22		73,74		75,11		75,17		75,16		75,12	
70,00	343,15	94,5	89,02	5,80		88,48		88,52	89,00	87,92	1,21	89,33	0,37	89,41	0,46	89,40	0,45	89,37	0,42
75,00	348,15		110,26			110,91		111,05	110,90	110,36	0,48	111,65	0,67	111,77	0,78	111,75	0,77	111,74	0,76
80,00	353,15	136,0	135,74	0,19		137,99		138,24	137,00	137,64	0,47	138,50	1,09	138,64	1,20	138,62	1,18	138,61	1,17
84,94	358,09				170,05	170,04	0,01	170,41		170,18		170,17		170,30		170,27		170,23	
85,00	358,15					170,46		170,83	172,00	170,61	0,81	170,59	0,82	170,72	0,75	170,69	0,76	170,64	0,79
90,00	363,15					209,14		209,65	209,20	210,23	0,49	208,69	0,24	208,74	0,22	208,71	0,23	208,56	0,31

Аналитические зависимости давления пара жидкого BrF₃ от температуры

№ уравнения	Уравнения	Температура кипения T _{кип.} , К	Термодинамические параметры BrF ₃ , рассчитанные по уравнению
(5*)	Клаузиуса – Клапейрона $\lg P = 8,8185 - \frac{2358,952}{T}$	397,29	$\Delta H_{исп.} = 45,23$ кДж/моль (10,795 ккал/моль); $\Delta H_{исп.б} = 41,44$ кДж/моль (9,89 ккал/моль)
(6*)	Антуана $\lg P = 7,6165 - \frac{1628,69}{t + 217,47}$	399,60	$\Delta H_{исп.б} = 42,14$ кДж/моль (10,06 ккал/моль);
(7*)	Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\lg P = 28,7178 - 6,7335 \cdot \lg T - \frac{3326,399}{T}$	400,00	$\Delta H_{исп.0} = 63,78$ кДж/моль (15,22 ккал/моль); $\Delta C_p = -13,38$ ал/моль·град; $\Delta H_{исп.б} = 41,36$ кДж/моль (9,87 ккал/моль).
(8*)	Кирхгофа – Ренкина – Дюпре $\ln P = 66,125 - 6,7335 \cdot \ln T - \frac{7659,308}{T}$	400,00	$\Delta H_{исп.0} = 63,78$ кДж/моль (15,22 ккал/моль); $\Delta C_p = -13,38$ кал/моль·град; $\Delta H_{исп.б} = 41,36$ кДж/моль (9,87 ккал/моль).
(9*)	Кирхгофа – Эйкена $\ln P = -30,6396 + 9,9439 \ln T - 0,02515 T - \frac{4904,13}{T}$	400,49	

Примечание:

$\Delta H_{исп.}$ – среднее значение теплоты испарения жидкости для интервала температур, в котором применяется данная зависимость давления пара;

$\Delta H_{исп.б}$ – теплота испарения жидкости при нормальной температуре кипения;

$\Delta H_{исп.0}$ – теплота испарения жидкости, охлажденной до температуры абсолютного нуля;

ΔC_p – избыток теплоемкости пара над теплоемкостью жидкости при одинаковых температурах.

Первая из аналитических зависимостей (5*) удовлетворительно описывает экспериментальные данные во всем интервале температур (10 – 100 °С): среднее относительное отклонение рассчитанных давлений составляет 1,92 % отн. Более высокие значения ΔP (от 2,0 до 4,5 % отн.) в начале температурного интервала (10 – 30°С) объясняются небольшими величинами $P_{эксп.}$, абсолютные отклонения давлений на этом участке не превышают 0,5 мм рт.ст. Уравнение (5*) является выражением Клаузиуса – Клапейрона [13]. Из зависимости «давление пара – температура» в такой форме можно рассчитать температуру кипения вещества и среднее значение теплоты испарения в предлагаемом интервале температур. Величины этих термодинамических параметров BrF₃, определенные из уравнения (5*), составляют соответственно 397,29 К (124,14 °С) и 45,23 кДж/моль (10,795 ккал/моль). Теплоту испарения трифторида брома нашли по уравнению (10), полученному сочетанием уравнений Клаузиуса – Клапейрона и Калингера – Дэвиса [14]:

$$\Delta H_{исп} = 0,95RB^* \left(\frac{T}{T-43} \right)^2, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; B^* – константа, определяемая, согласно [14], из уравнения

$$B^* = \frac{\ln(P_2^0 / P_1^0)}{\left(\frac{1}{t_1 + 230} - \frac{1}{t_2 + 230} \right)}. \quad (11)$$

Здесь P_1^0 и P_2^0 – значения давления насыщенного пара, рассчитанные по уравнению Клаузиуса – Клапейрона при соответствующих температурах t_1 и t_2 (в градусах Цельсия). Величина теплоты испарения BrF_3 при нормальной температуре кипения ($\Delta H_{\text{исп.б}}$) составила 41,44 кДж/моль (9,89 ккал/моль).

Уравнение (6*) является выражением Антуана [13] и описывает экспериментальные данные во всем интервале температур с более высокой точностью: среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления составляет 0,83 % отн. Температура кипения BrF_3 , найденная из (6*), равна 399,60 К (126,45 °С). Теплоту испарения рассчитали по уравнению (4). При температуре кипения теплота испарения BrF_3 ($\Delta H_{\text{исп.б}}$) оказалась равной 42,14 кДж/моль (10,06 ккал/моль).

Уравнения (7*) и (8*) одинаковы по своей форме и являются выражениями Кирхгофа – Ренкина – Дюпре [13]. Обе зависимости с хорошей точностью описывают экспериментальные данные во всем интервале температур, среднее относительное отклонение составляет 0,90 % отн. Все термодинамические параметры трифторида брома, рассчитанные из (7*) и (8*), равны по величине и составляют:

- температура кипения BrF_3 ($T_{\text{кип.}}$) 400,00 К (126,85 °С);
- теплота испарения жидкого BrF_3 , переохлажденного до 0,0 К ($\Delta H_{\text{исп.0}}$) 63,78 кДж/моль (15,22 ккал/моль);
- избыток теплоемкости жидкости над теплоемкостью пара BrF_3 (ΔC_p) – 13,38 кал/(моль·град) (56,06 Дж/(моль·град)); величина ΔC_p , найденная как разность между значениями теплоемкости газообразного и жидкого трифторида брома при 298К, взятыми из [15], равна минус 13,88 кал/(моль·град).

Теплоту испарения трифторида брома из зависимостей (7*) и (8*) рассчитали по методике, приведенной в сообщении 1. Значения теплоты испарения при температуре кипения ($\Delta H_{\text{исп.б}}$), полученные из этих уравнений, совпадают и равны 41,36 кДж/моль (9,87 ккал/моль).

Уравнение (9*) было получено при обработке экспериментальных данных о давлении BrF_3 в интервале 283,15 – 373,15 К по выражению Кирхгофа – Эйкена [13]. Рассчитанные по этому уравнению значения давлений хорошо согласуются с экспериментальными данными во всем указанном интервале температур: величина среднего относительного отклонения составляет 0,97 % отн. Температура кипения, найденная по уравнению (9*), равна 400,49К (127,34 °С). Это значение $T_{\text{кип.}}$ является самым большим из рассчитанных по аналитическим зависимостям (5*) – (9*).

Изменение теплоты испарения пентафторида иода от температуры, рассчитанное из литературных уравнений (1*) – (3*) и аналитических зависимостей (5*) – (9*) давления пара BrF_3 , показано на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что значения теплоты испарения трифторида брома при нормальной температуре кипения, рассчитанные из аналитических зависимостей (5*), (7*) и (8*) практически совпадают, значение $\Delta H_{\text{исп.б}}$, полученное из зависимости (6*) в форме выражения Антуана, несколько выше (примерно на 1,7% отн.). Все значения $\Delta H_{\text{исп.б}}$, рассчитанные из уравнений, полученных нами при обработке экспериментальных данных о давлении пара BrF_3 в интервале температур 10 ÷ 100 °С, меньше значения 10,235 ккал/моль, вычисленного Оливером и Гисардом [1], однако отклонения не превышают 3,5 % отн. Значение теплоты испарения при температуре кипения

ния, рассчитанное нами из уравнения (1) Руффа, равно 9,26 ккал/моль, относительное отклонение от литературного значения $\Delta H_{исп.в}$ составляет 9,5 % отн.

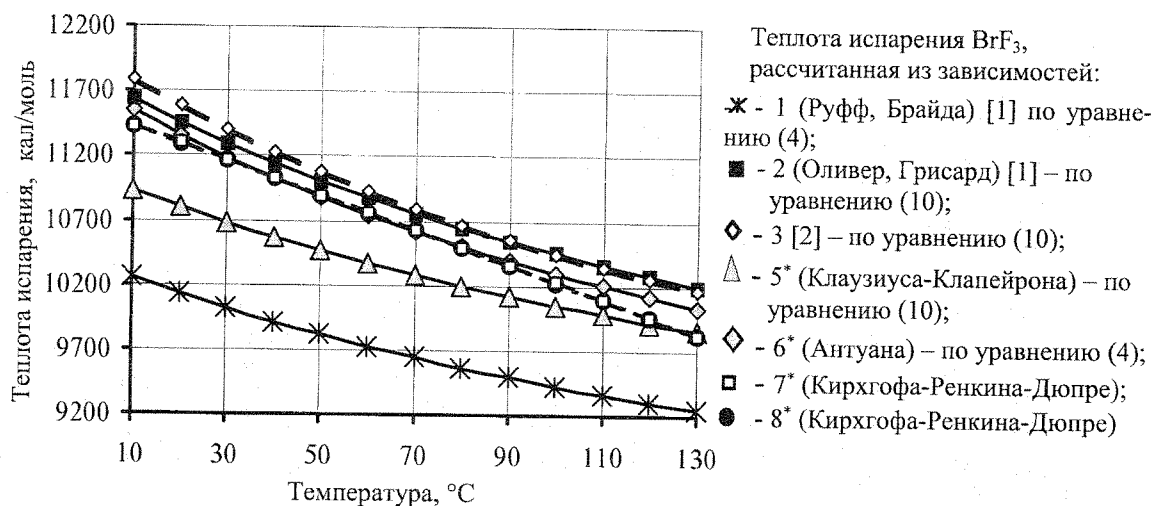


Рис. 3. Изменение теплоты испарения BrF_3

Анализ полученных зависимостей (5*) – (9*) показывает, что все они достаточно хорошо описывают полученные нами экспериментальные данные о давлении пара трифторида брома в изученной области температур $10 \div 100$ °С: средние относительные отклонения не превышают 1,92 % отн. При сравнении давлений, рассчитанных по этим зависимостям с величинами, полученными с помощью литературных выражений (1) – (3) видно, что лучше всего согласуются значения, рассчитанные по уравнениям (2) и (6*): среднее относительное отклонение для них равно 1,82 % отн. Для других аналитических зависимостей эта величина составляет от 2,03 до 2,61 % отн.

Выбор одного из предлагаемых нами уравнений (5*) – (9*) будет определяться целью расчетов:

- для получения численных значений давления BrF_3 целесообразно использовать уравнение (6*) в форме выражения Антуана, позволяющее получить значения P , наиболее близкие к экспериментальным ($\Delta P = 0,83$ % отн.);
- для определения термодинамических параметров BrF_3 следует применять уравнение (7*) или (8*), позволяющие рассчитать как температуру кипения, так и теплоты испарения ($\Delta H_{исп.0}$ и $\Delta H_{исп.в}$) а также избыток теплоемкости пара над теплоемкостью жидкости ΔC_p .

Литература

1. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1968. 348с.
2. Переработка ядерного горючего: Пер.с англ. / под ред. С.Столера и Р.Ричардса. – М.: Атомиздат, 1964. 648с.
3. Ellis I.F., Brooks L.H. and Johnson K.D.B. Дистилляция смесей корродирующих фторидов с гексафторидом урана. // J.Inorg. and Nucl.Chem. 1958. V.6. No.3. P. 199-206.
4. Ежов В.К. Исследование свойств азеотропа $BrF_5 - HF$ ректификационным способом. // Ж.неорганической химии. 1976. V.21. №8. С. 2097-2099.
5. Fischer J., Bingle J., Vogel R.C. Равновесие жидкость – пар в системе $Br_2 - BrF_3$ // Am.Chem.Soc. 1956. V.78. No.5. P. 902-904.
6. Dissert. Abstrs. 15. №9. 1955. P.1581. // РЖХ. 1957. 11206Д
7. Ксензенко В.И., Стасневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений: Уч. Пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Химия, 1995 432с.

8. *Суховерхов В.Ф. Таканова Н.Д.* Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях// Ж. Аналит.химии. 1978. Т.33. № 7. С. 1365-1369.
9. *Sakurai T., Kobayashi Y., Iwasaki M.* Химический анализ трехфтористого брома// J.Nucl.Sci. and Technol. 1966. V.33. No.1. P.10-13.
10. *Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И.* Применение трифторида брома для определения воды во фтористом водороде / тез. докл. VIII Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов. – Полевской: 1987.
11. *Основы аналитической химии.* Кн.1 / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. 352с.
12. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1982. 240с.
13. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Кн.1, 2. / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Изд.ИЛ, 1962. 1148с.
14. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г.Морачевского. – М.: Изд.ИЛ, 1962. 438с.
15. *Основные свойства неорганических фторидов.* Справочник / Под ред. Н.П.Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. 400с.

VOLUMETRIC PROPERTIES OF IF_5 AND BrF_3 THE MESSAGE 2. PRESSES SATURATED VAPOR OF BrF_3

**G.N. Amelina, V.V. Gordienko, I.I. Zherin,
R.V. Kalaida, V.F. Usov, A.Yu. Vodyankin, S.A. Yakimovich, R.V. Ostvald**

Tomsk polytechnic university

Analysis of literature dates about temperature dependence of pressure vapor BrF_3 are devoted in this work. Also this work describes methods of synthesis and identification of BrF_3 , description experimental stand, experiments procedures, and pressure vapor measurement results of BrF_3 at temperature from 10 to 100 °C.

УДК:546.16

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА IF_5 И BrF_3 . СООБЩЕНИЕ 3. КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ BrF_3 И IF_5

**Г.Н. Амелина, В.В. Гордиенко, И.И. Жерин, Р.В. Калайда,
А.М. Тягельская, В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин, С.А. Якимович**

Томский политехнический университет

В сообщениях 1 и 2 этих же авторов приведены результаты исследований и анализ температурных зависимостей давлений насыщенных паров BrF_3 и IF_5 . В настоящем представлены результаты расчетов критических параметров и одного из важнейших критериев термодинамического подобия – фактора ацентричности – для BrF_3 , IF_5 и UF_6 . Расчетные критические параметры последнего являются тестовыми, поскольку для него имеются наиболее полные и достоверные литературные данные о физико-химических свойствах.

В термодинамических и кинетических расчетах различных химико-технологических процессов большое значение имеет наличие точных данных о физико-химических свойствах индивидуальных веществ. Это весьма актуально для процессов, основанных на фазовых превращениях. Здесь из-за недостаточного количества экспериментальных данных для многих веществ первостепенное значение имеют достаточно надежные и обоснованные аппроксимирующие зависимости по описанию свойств как чистых веществ, так и их смесей, поскольку последние могут весьма заметно отличаться от идеальных.