

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.

В процессах с участием гетерогенных систем в ряду агрегатных состояний жидкая фаза занимает промежуточное положение между твердой и газовой и поэтому проведение расчетов без учета её свойств практически невозможно. К сожалению, в настоящее время не существует единой стройной теории растворов и в целом жидкого состояния вещества. Основные достижения последнего времени в этой области связаны с молекулярно-статистическими исследованиями и в первую очередь – с развитием теории возмущений [1 – 3]. В этой теории используется метод приближенного решения физических задач, заключающихся в применении упрощенных (невозмущенных), т.е. точно решаемых уравнений, с последующим вводом в них поправок (возмущений). Одним из наиболее эффективных подходов при решении этих проблем является теория термодинамического подобия, т.е. принцип соответственных состояний [3]. Сущность его заключается в использовании единого уравнения состояния, не содержащего абсолютных значений свойств чистых веществ и основанного на применении некоторых приведенных величин, например температуры и давления. В этом случае системы газ (пар) – жидкость с одинаковыми значениями двух параметров называют соответственными. В большинстве случаев в качестве опорных для расчетов приведенных параметров используются значения критических параметров. Основным закон термодинамического подобия, согласно [3], может быть выражен в виде безразмерного комплекса Z_c , являющегося определяющим параметром этого подобия:

$$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}, \quad (1)$$

где P_c , V_c , T_c – критические параметры (соответственно давление, объем, температура) чистого вещества, R – универсальная газовая постоянная.

Величину Z_c называют также фактором сжимаемости в критической точке (или критическим фактором сжимаемости). Для термодинамически подобных систем значение Z_c показывает на принадлежность данного соединения к той или иной группе термодинамически подобных веществ.

В соответствии с различными формами уравнений состояния наряду с основными (температурой и давлением) для компонентов в соответственных состояниях совпадает и третий основополагающий параметр – приведенный мольный объем. Экспериментальное определение последнего представляет наиболее сложную задачу, поэтому наряду с этим в качестве третьего параметра, наиболее чувствительного к природе вещества и связанного с давлением насыщенного пара, используют фактор ацентричности, предложенный Питцером и др. [3, 4].

Для вычисления приведенных параметров, фактора сжимаемости, фактора ацентричности, используемых для расчета различных свойств чистых жидкостей, требуется знание критических параметров веществ, однако их экспериментальное определение связано с определенными трудностями. Так, например, в литературе приводятся крайне скудные данные о критических параметрах для большого класса неорганических фторидов. В этом сообщении представлены результаты расчета критической температуры, давления и объема трифторида брома, пентафторида иода и гексафторида урана. Нужно сказать, что физико-химические свойства UF_6 в литературе описаны достаточно полно, поэтому представлялось интересным провести расчет для этого соединения с целью оценки точности получаемых результатов.

Критическая температура

В соответствии с правилом Гюльдберга, приведенным в [5, по грубой оценке все вещества имеют одинаковую приведенную температуру при нормальной температуре кипения, поэтому, используя простое соотношение (2), можно найти критическую температуру соединения

$$T_c = \frac{3}{2} T_b, \quad (2)$$

где T_c – критическая температура, К; T_b – нормальная температура кипения, К.

Вопреки общепринятому мнению Хала и др. [6] считают, что правило Гюльберга выражается следующим соотношением:

$$T_b = 0,6 \cdot T_c, \quad (3)$$

откуда следует, что критическая температура

$$T_c = \frac{5}{3} T_b. \quad (4)$$

Простое сравнение показывает, что значения T_c , рассчитанные по уравнению (4), будут превышать значения, найденные по (2).

Помимо соотношения (3) в [6] приводятся несколько других уравнений для расчета критической температуры соединений с температурами кипения (при нормальных условиях) выше 235 К, среди которых для нас представляют интерес следующие:

1) для соединений, содержащих галоген или серу

$$T_c = 1,41 \cdot T_b + 66 - 11 \cdot F, \quad (5)$$

где F – количество атомов галогена (фтора) в молекуле;

2) для остальных веществ

$$T_c = 1,027 \cdot T_b + 159. \quad (6)$$

Согласно [6], зависимости (5) и (6) позволяют определить T_c с точностью около 5 %.

Л.П. Филиппов [3] описывает два алгоритма расчета критических температуры и объема вещества, в основе которых лежит закон соответственных состояний. Здесь мы не будем приводить эти алгоритмы, укажем лишь, что они различаются набором исходных данных, а именно:

- по алгоритму I необходимо знать температуру нормального кипения T_b , давление паров при какой-либо иной температуре T_1 и плотность жидкости при какой-либо одной температуре T_2 ;
- по алгоритму II – температуру нормального кипения T_b и два значения плотности жидкости при двух температурах T_1 и T_2 .

Согласно [3], погрешность определения параметров вещества по этим алгоритмам не превышает погрешности эксперимента и составляет не более 1 % отн.

Значения критической температуры для BrF_3 , IF_5 и UF_6 , рассчитанные по уравнениям (2), (4) – (6), а также по алгоритмам I и II из [3], приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что критические температуры BrF_3 , IF_5 и UF_6 , полученные по уравнению (4), выше T_c , рассчитанных из других соотношений, однако для гексафторида урана среднее значение T_c , определенное с учетом этого значения, гораздо ближе к литературной величине, равной 503,35 К [i]. Для трифторида брома, напротив, среднее значение критической температуры, найденное без учета величины, полученной по выражению (4), ближе к литературному значению T_c , равному 600 К [7]. Что касается величин, полученных по алгоритмам из [3], то для гексафторида

урана они очень близки к среднему значению $\overline{T_c}$, при этом погрешность определения относительно литературных данных составляет 1,8 % отн. Для BrF_3 значения T_c , вычисленные по этим алгоритмам, превышают литературные данные, погрешность составляет 7,14 % отн. Лучше всего с литературной величиной критической температуры BrF_3 , указанной Николаевым Н.С., согласуются температуры, рассчитанные по уравнениям (2) и (5) (соответственно 0,27 и 0,76 % отн.). Значение критической температуры для UF_6 в литературе не приводится.

Таблица 1

Критическая температура BrF_3 , IF_5 и UF_6

Соединение	Температура кипения при нормальных условиях, T_b , К	Литературный источник значения T_b	Значение критической температуры T_c , К, рассчитанное по уравнениям (2), (4), (5), (6) и по алгоритмам I, II						Среднее значение критической температуры $\overline{T_c}$, К
			(2)	(4)	(5)	(6)	по [3]		
							I	II	
BrF_3	398,90	[7]	598,365	664,850	595,463	569,091	640,980	642,820	618,595
IF_5	373,70	[7]	560,550	622,833	537,917	542,790	559,726	555,320	563,189
UF_6	329,69*	[8]	494,535	549,483	464,863	497,591	496,630	494,353	499,576
	324,97	**	487,452	541,613	458,205	492,742	496,630	494,353	495,166

Примечание:

* нормальная температура сублимации

** значение нормальной температуры кипения UF_6 получено экстраполяцией из уравнения давления пара жидкого гексафторида урана $\lg P = 6,99464 - \frac{1126,288}{t + 221,963}$, [9].

Критическое давление

Для расчета критических давлений BrF_3 , IF_5 и UF_6 применяли косвенные методы, основанные на температурных зависимостях давлений насыщенных паров и теплоты испарения. Рид, Праусниц и Шервуд [4] приводят уравнения для расчета теплоты испарения при нормальной температуре кипения по нескольким параметрам, среди которых и критическое давление данного вещества. Из этих уравнений нашли интересующие нас значения P_c (в атм)

- Уравнение Джиакalone :

$$\Delta H_{vb} = R \cdot T_c \cdot \Delta Z_{vb} \left(T_{br} \frac{\ln P_c}{1 - T_{br}} \right), \quad (7)$$

откуда

$$\ln P_c = \frac{\Delta H_{vb} \cdot (1 - T_{br})}{R \cdot T_c \cdot \Delta Z_{vb} \cdot T_{br}}, \quad (8)$$

где ΔH_{vb} – теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль; R – универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/(моль·К); T_{br} – приведенная температура, рассчитанная как отношение (T_b/T_c); ΔZ_{vb} – коэффициент сжимаемости при нормальной температуре кипения, обычно принимается равным 1,0.

- Метод Риделя для расчета нормальной теплоты испарения:

$$\Delta H_{vb} = 1,093 R \cdot T_c \left[T_{br} \frac{\ln P_c - 1}{0,930 - T_{br}} \right], \quad (9)$$

откуда

$$\ln P_c = \frac{\Delta H_{vb} \cdot (0,930 - T_{br})}{1,093 \cdot R \cdot T_c \cdot T_{br}} + 1. \quad (10)$$

- *Метод Чена* использует следующее уравнение:

$$\Delta H_{vb} = R \cdot T_c \cdot T_{br} \frac{3,978 \cdot T_{br} - 3,938 + 1,555 \cdot \ln P_c}{1,07 - T_{br}}, \quad (11)$$

откуда
$$\ln P_c = \frac{\Delta H_{vb} \cdot (1,07 - T_{br})}{1,555 \cdot R \cdot T_c \cdot T_{br}} - 2,5582 \cdot T_{br} + 2,5325. \quad (12)$$

- *Метод Ветере*. Ветере предложил [4] соотношение, похожее на уравнение Чена:

$$\Delta H_{vb} = R \cdot T_c \cdot T_{br} \cdot \frac{0,4343 \cdot \ln P_c - 0,68859 + 0,89584 \cdot T_{br}}{0,37691 - 0,37306 \cdot T_{br} + 0,14878 \cdot P_c^{-1} \cdot T_{br}^{-2}}. \quad (13)$$

- *Метод Прокопио и Су*:

$$\Delta H_{vb} = K \cdot R \cdot T_c \cdot T_{br} \frac{(\ln P_c)(1 - P_c^{-1})^Y}{1 - T_{br}}, \quad (14)$$

где коэффициенты $K = 1,024$ и $Y = 1,000$.

Критические давления BrF_3 , IF_5 и UF_6 (в атм) рассчитали из уравнений (8), (10), (12)–(14), используя литературные данные о теплотах парообразования при нормальных температурах кипения и средних значениях критических температур, найденных описанными выше методами. Для UF_6 расчеты провели также, используя литературное значение T_c . Результаты расчетов критических давлений BrF_3 , IF_5 и UF_6 (в Па) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Критическое давление BrF_3 , IF_5 и UF_6

Соединение	Теплота испарения при нормальной температуре кипения ΔH_{vb} , кДж/моль	Литературный источник значения ΔH_{vb}	Значение критического давления $P_c \times 10^{-5}$, Па, рассчитанное по уравнениям (8), (10), (12), (13), (14)					Среднее значение критического давления $P_c \times 10^{-5}$, Па
			(8)	(10)	(12)	(13)	(14)	
BrF_3	42,885	[7]	84,606	79,976	83,616	85,468	93,656	85,465
IF_5	41,397	[7]	89,116	70,589	75,650	76,031	84,556	79,188
UF_6	28,576	[8]	38,226 ¹	38,791 ¹	39,552 ¹	38,848 ¹	38,078 ¹	38,693 ¹
	28,576	[8]	36,780 ²	37,810 ²	38,418 ²	38,267 ²	37,237 ²	37,703 ²

Примечание:

Индексом «1» помечено значение P_c , рассчитанное с применением значения критической температуры UF_6 , полученного экстраполяцией по уравнению давления пара жидкого гексафторида урана ($T_c = 495,166$ К);

Индексом «2» – P_c , рассчитанное с применением литературной величины критической температуры UF_6 ($T_c = 503,35$ К).

Из таблицы видно что наиболее высокие значения критического давления для BrF_3 были получены по методу Прокопио и Су (14), а для IF_5 – по уравнению Джиакалоне (8) и по (14), самые низкие – по методу Риделя (10), однако для UF_6 все методы расчета P_c дали равные результаты. Гмелин [8] приводит значения критического давления гексафторида урана, найденные Оливером с сотр. $(45,5 \pm 0,5 \text{ атм} = (46,1 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ Па})$ и В.В. Малышевым $(45,9 \text{ атм} = 46,65 \cdot 10^5 \text{ Па})$; согласно [9], P_c равно $45,5 \pm 0,5 \text{ атм}$, а по данным [10] – $63 \text{ атм} (63,83 \cdot 10^5 \text{ Па})$. Видно, что значения P_c для UF_6 , взятые из [8, 9], хорошо согласуются между собой, а последнее значительно от-

личается от них и, скорее всего, является завышенным. Для трифторида брома и пентафторида иода данные о величине критического давления не сообщаются.

Критический объем

Для расчета критических объемов (V_c) BrF_3 , IF_5 и UF_6 применяли следующие методы:

- Метод Риделя [4]:

$$V_c = \frac{R \cdot T_c}{P_c} [3,72 + 0,26(\alpha_c - 7,0)]^{-1}, \quad (15)$$

в котором критический коэффициент Риделя α_c рассчитывается по уравнению:

$$\alpha_c = 0,9076 \left[1,0 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1,0 - T_{br}} \right], \quad (16)$$

а выражение, заключенное в квадратные скобки в уравнении (15), представляет собой величину, обратную критическому коэффициенту сжимаемости. Для расчета критического объема соединений по уравнению (15) необходимо знать их критическую температуру (T_c , К) и давление (P_c , атм), а также приведенную температуру (T_{br} , К), рассчитанную при нормальной температуре кипения (T_b , К).

- Метод Ганна - Ямады [11] для расчета критического объема предлагает выражение (16):

$$V_c = \frac{(0,2918 - 0,0928 \omega) R \cdot T_c}{P_c}, \quad (17)$$

в котором фактор ацентричности ω находили по соотношению (18), предложенному [12] Эдмистером:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \lg P_c - 1. \quad (18)$$

Кроме того, основываясь на принципе соответственных состояний, для определения свойств чистой жидкости Ганн и Ямада вводят [12] масштабирующий параметр V_{sc} , который в большинстве случаев близок по значению к критическому объему и может быть использован для приближенного расчета значения V_c . Масштабирующий параметр вычисляется по уравнению (19):

$$V_{sc} = \frac{R \cdot T_c}{P_c} (0,2920 - 0,0967 \omega). \quad (19)$$

Фактор ацентричности в этом случае также находят по соотношению Эдмистера (18).

Для расчета V_c методом Ганна-Ямады, как и в методе Риделя, необходимо знать критическую температуру (T_c , К) и давление (P_c , атм), приведенную температуру (T_{br} , К), а также фактор ацентричности (ω) соединений.

- Метод Мейснера и Реддинга [6]. Авторы этого метода вывели следующее соотношение (20) для расчета критического объема:

$$V_c = (0,377 \cdot [P] + 11,0)^{1,25}, \quad (20)$$

в котором парахор $[P]$ определяется выражением (21):

$$[P] = \frac{M \cdot \gamma^{0,25}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}}, \quad (21)$$

где M – молекулярная масса вещества, г/моль; γ – поверхностное натяжение жидкости, дин/см; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{п}}$ – плотности жидкой и паровой фаз, г/см³.

Согласно [6], метод Мейснера и Реддинга позволяет рассчитать критический объем (в см³/моль) как полярных, так и неполярных веществ, однако для ассоциированных жидкостей необходимо использовать данные для парахора $[P]$ в неассоциированном состоянии.

- *Метод Тина и Калуса*, описанный в [4], позволяет рассчитывать критический объем веществ через их мольный объем при нормальной температуре кипения (V_b) по соотношению (22):

$$V_b = 0,285 \cdot V_c^{1,048}. \quad (22)$$

Согласно [4], этот простой метод достаточно точен (погрешность составляет менее 3 %), однако результаты расчета V_c во многом зависят от значения мольного объема соединения при нормальной температуре кипения. В данной работе мы использовали следующие методы вычисления V_b :

- 1) аддитивные методы Шредера и Ле Ба [4], позволяющие найти мольный объем вещества при нормальной температуре кипения (в см³/моль) как сумму объемов составляющих его атомов; эти методы применяются, в основном, для расчета мольных объемов органических соединений, однако наличие данных для брома, иода и фтора позволило нам вычислить V_b для BrF₃ и IF₅;
 - 2) метод, позволяющий рассчитать мольный объем вещества при изменении температуры как отношение его молекулярной массы (M) и плотности (d) $V = M/d$; плотность жидких BrF₃, IF₅ и UF₆ при температуре кипения веществ находили по известным зависимостям, приведенным в [7, 8].
- *Алгоритмы I и II*, описанные Филипповым в [3] и упомянутые нами выше, позволяют рассчитывать также критический объем веществ.

Значения критических объемов трифторида брома, пентафторида иода и гексафторида урана, рассчитанные по уравнениям (15), (17), (19), (20), (22) и по алгоритмам I, II с применением найденных нами критических температур и давлений этих веществ, приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что значения критического объема UF₆, найденные по рассчитанным нами T_c и P_c и по величинам, взятых из литературы, различаются достаточно сильно (более 10 % отн.), однако среднее между ними значение V_c , равное $256,78 \times 10^{-6}$ м³/моль, наиболее близко к литературной величине 256×10^{-6} м³/моль [8]. Сравнение величин критического объема гексафторида урана, полученных представленными методами, показывает, что с литературными данными лучше всего согласуются значения V_c , вычисленные по методу Мейснера - Реддинга (через парахор) и по алгоритмам из [3]. Следует отметить, что для определения критического объема этими методами не требуется знание других критических параметров вещества, а для расчета нужен лишь небольшой набор экспериментальных данных. Для BrF₃ и IF₅ значения критических объемов в литературе не приводятся.

Критический объем BrF_3 , IF_5 , UF_6

Соединение	Значения критического объема $V_c \times 10^6$ ($\text{м}^3/\text{моль}$), рассчитанные по уравнениям (15), (17), (19), (20), (22), алгоритмам I и II									Среднее значение $V_c \times 10^6$, $\text{м}^3/\text{моль}$
	Метод Риделя (15)	Метод Ганна-Ямады		Метод Мейснера-Реддинга (20)	Метод Тина-Клауса (22)			по [3]		
		(17)	(19)		Способ расчета V_b по			I	II	
					методу Шредера	методу Ле Ба	через плотность жидкости d			
BrF_3	149,08	110,12	107,49	157,05	172,63	146,65	149,88	149,36	149,50	143,52
IF_5	141,99	139,63	138,36	222,57	245,19	218,12	208,82	207,19	208,32	192,24
UF_6	281,70 ²	285,70 ²	280,39 ²	256,47	-	-	260,56	251,41 ¹	251,50 ¹	266,73 ¹
	236,01 ³	235,48 ³	234,43 ³	256,47	-	-	260,56	251,41 ²	251,50 ²	246,82 ²

Примечание:

Индексом «1» обозначены значения парахора [P] для BrF_3 , IF_5 и UF_6 , рассчитанные при 338,15 К;

Индексом «2» – значения V_c UF_6 найденные по рассчитанным в данной работе величинам

$T_c = 495,166$ К и $P_c = 38,187$ атм;

Индексом «3» – значения V_c UF_6 найденные по литературным величинам $T_c = 503,35$ К и

$P_c = 45,5$ атм.

Фактор ацентричности и фактор сжимаемости

Фактор ацентричности, являющийся одной из наиболее простых констант чистого вещества, в настоящее время используется в качестве параметра, который характеризует сложность молекулы как в отношении её геометрии, так и полярности. Расчет фактора ацентричности BrF_3 , IF_5 и UF_6 проводили по выражению (18), приведенному выше, а также по уравнению (23), взятому из [4]:

$$\omega = -\lg P_{VP} - 1,00, \quad (23)$$

где $P_{VP} = \frac{P_{VP}}{P_c}$ – приведенное давление паров вещества; P_{VP} – давление паров вещества при приведенной температуре $T_r = 0,7T_c$.

Расчет P_{VP} для BrF_3 , IF_5 и UF_6 проводили по нескольким уравнениям, взятым из [7–9], а также по аналитическим зависимостям, полученным авторами при обработке экспериментальных данных о давлении насыщенных паров трифторида брома и пентафторида иода и приведенным в сообщениях 1 и 2 этих же авторов.

Что касается критического фактора сжимаемости, то при решении различных форм уравнений, связывающих давление, объем и температуру вещества в критической точке, чаще всего используют величину, обратную Z_c , которая равна отношению $\frac{R \cdot T_c}{P_c \cdot V_c}$. В [5] приводятся следующие значения этого отношения: 2,67; 3,695; 3,75;

3,68 и 4,39. Там же предлагается классификация жидкостей по значению указанного отношения, в соответствии с которой:

- $\frac{1}{Z_c} = 4,39$ для полярных жидкостей с частичной ионизацией,
- $\frac{1}{Z_c} = 3,68$ для неполярных жидкостей, в которых отсутствует поляризация,
- $\frac{1}{Z_c} = 3,41$ для металлических жидкостей с полной поляризацией.

В таблице 4 приведены результаты расчета значения фактора ацентричности, найденные по уравнениям (18) и (23), а также значения фактора сжимаемости Z_c , вычисленные по уравнению (1).

Таблица 4
Фактор ацентричности и критический фактор сжимаемости BrF_3 , IF_5 , UF_6

Соединение	Критическая температура T_c , К	Критическое давление $P_c \times 10^{-5}$, Па	Критический объем $V_c \times 10^6$, м ³ /моль	Фактор ацентричности ω , рассчитанный по уравнениям (18) и (23)		$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}$	$\frac{1}{Z_c} = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c}$
				(18)	(23)		
BrF_3	606,00	76,551	157,53	0,50	$0,50 \pm 0,02$	0,2357	4,243
IF_5	566,02	82,501	185,88	0,60	$0,60 \pm 0,01$	0,3276	3,053
UF_6	495,00	38,901	$271,01^1$	$0,29^1$	$0,27^1 \pm 0,02$	$0,2507^1$	$3,989^1$
	503,35	46,100	$256,00^2$	$0,35^2$	$0,34^2 \pm 0,02$	$0,2854^2$	$3,504^2$

Примечание:

Индексом «1» обозначены параметры UF_6 , найденные по рассчитанным в данной работе величинам $T_c = 495,166$ К и $P_c = 38,187$ атм;

Индексом «2» – по литературным величинам $T_c = 503,35$ К и $P_c = 45,5$ атм.

Величина $1/Z_c$ для UF_6 , вычисленная как среднее между значениями, рассчитанными по найденным нами в данной работе и критическим параметрам из литературы, составляет 3,746 и близка к значению 3,68, относящемуся к неполярным соединениям. Для BrF_3 эта величина также близка к значению 4,39 для полярных жидкостей. Пентафторид иода, как и трифторид брома, является полярным соединением, однако значение $1/Z_c$ для IF_5 отличается от такового для BrF_3 . Можно предположить, что одной из причин такого различия является ассоциация жидкого IF_5 .

Анализ значений критических температуры, давления и объема для гексафторида урана, трифторида брома и пентафторида иода, полученных рассмотренными в данной работе методами показал, что:

- при расчете критической температуры UF_6 (из найденного интерполяцией значения $T_b = 324,97$ К) наиболее близкие к литературным данные получены по уравнению (6) (погрешность 2,10 % отн. не превышает указанной авторами [6] 5 %) и по алгоритмам из [3] (погрешность составляет 1,78 % отн.);
- при расчете критического давления для UF_6 все методы дали близкие по значениям результаты, при этом отклонение среднего значения P_c от литературной величины составляет 16,07 % отн.; для BrF_3 и IF_5 расчетные значения P_c при разных методах различаются между собой (до 20 % отн.);
- при расчете критического объема лучше всего согласуются с литературными данными для UF_6 значения, полученные методами Мейснера – Реддинга (20) (погрешность 0,18 % отн.) и Тина – Калуса (22) (погрешность 1,78 % отн.), а также по алгоритмам I и II, описанным в [3] (погрешность 1,75 % отн.);
- рассчитанные величины критических факторов сжимаемости UF_6 , BrF_3 и IF_5 удовлетворительно согласуются с известными полуэмпирическими значениями для чистых веществ с учетом полярности и склонности к ассоциации.

Литература

1. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 336 с.
2. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пужинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1982. 240с.
3. Филиппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. 168с.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. Б.И.Соколова. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т.1,2: Пер. с англ. / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Изд.ИЛ, 1962.
6. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром. – М.: Изд.ИЛ, 1962.
7. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф., Шишков Ю.Д., Аленчикова И.Ф. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1968. 346с.
8. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran. Ergänzungsband C8. Verbindungen mit Fluor. 1980. Erg.-Bd. C 8. S. 90-138.
9. Переработка ядерного горючего / Под ред. С. Столера и Р. Ричардса. – М.: Атомиздат, 1964. 648 с.
10. Галкин Н.П., Сударииков Б.Н. и др. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964. 308с.
11. Gunn R.D., Yamada T. // AIChE J. 1971. V.7. P.1341.
12. Edmister W.C. // Pet. Refiner. 1958. V.37 (4). P.173.

VOLUMETRIC PROPERTIES OF IF_5 AND BrF_3 THE MESSAGE 3. CRITICAL PARAMETERS OF BrF_3 AND IF_5

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

Tomsk polytechnic university

Results of researches and analysis of temperatures dependencies of pressures saturated vapors of BrF_3 and IF_5 are shown in 1st and 2nd messages. Results of calculations of critical parameters and one of important criterion for BrF_3 and IF_5, UF_6 are shown in this message. Calculated critical parameters of UF_6 was made comparison because more full and authentic dates of physical-chemical properties of UF_6 is described in literature.

УДК 661.48.546.16

ИНФРАКРАСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ТЕХНИЧЕСКОГО ФТОРА

Н.П. Курин, В.А. Красильников, Т.И. Гусева

Томский политехнический университет

Приведена методика инфракрасного определения вещественного состава фторсодержащих компонентов в «анодном газе». Разработана аппаратура для непрерывного анализа газовой фазы, образующейся при электролизе кислых фторидов калия и при фторировании различных соединений. Метод позволяет изучать вещественный количественный состав газового образца. Ошибка количественных определений компонентов в газовой смеси при точной калибровке прибора не превышает 5 % отн. Состав анодного газа, получаемого из электролизера, оценивается по данным химического анализа. Методами газового анализа определяется содержание в анодном газе фтора, фтороводорода, кислорода и инертных примесей. Химический анализ состава фтора и реакционных газов на содержание примесей производили двумя способами.