

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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{BrF}_3$  значения  $T_c$ , вычисленные по этим алгоритмам, превышают литературные данные, погрешность составляет 7,14 % отн. Лучше всего с литературной величиной критической температуры  $\text{BrF}_3$ , указанной Николаевым Н.С., согласуются температуры, рассчитанные по уравнениям (2) и (5) (соответственно 0,27 и 0,76 % отн.). Значение критической температуры для  $\text{IF}_5$  в литературе не приводится.

Таблица 1

Критическая температура  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$

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	
$\text{BrF}_3$	398,90	[7]	598,365	664,850	595,463	569,091	640,980	642,820	618,595
$\text{IF}_5$	373,70	[7]	560,550	622,833	537,917	542,790	559,726	555,320	563,189
$\text{UF}_6$	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  $\text{UF}_6$  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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  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  $\Delta H_{vb}$  – теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/(моль·К);  $T_{br}$  – приведенная температура, рассчитанная как отношение ( $T_b/T_c$ );  $\Delta Z_{vb}$  – 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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  (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  $\text{UF}_6$  расчеты провели также, используя литературное значение  $T_c$ . Результаты расчетов критических давлений  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  (в Па) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Критическое давление  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$

Соединение	Теплота испарения при нормальной температуре кипения $\Delta H_{vb}$ , кДж/моль	Литературный источник значения $\Delta H_{vb}$	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)	
$\text{BrF}_3$	42,885	[7]	84,606	79,976	83,616	85,468	93,656	85,465
$\text{IF}_5$	41,397	[7]	89,116	70,589	75,650	76,031	84,556	79,188
$\text{UF}_6$	28,576	[8]	38,226 <sup>1</sup>	38,791 <sup>1</sup>	39,552 <sup>1</sup>	38,848 <sup>1</sup>	38,078 <sup>1</sup>	38,693 <sup>1</sup>
	28,576	[8]	36,780 <sup>2</sup>	37,810 <sup>2</sup>	38,418 <sup>2</sup>	38,267 <sup>2</sup>	37,237 <sup>2</sup>	37,703 <sup>2</sup>

Примечание:

Индексом «1» помечено значение  $P_c$ , рассчитанное с применением значения критической температуры  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{UF}_6$  ( $T_c = 503,35$  К).

Из таблицы видно что наиболее высокие значения критического давления для  $\text{BrF}_3$  были получены по методу Прокопио и Су (14), а для  $\text{IF}_5$  – по уравнению Джиакалоне (8) и по (14), самые низкие – по методу Риделя (10), однако для  $\text{UF}_6$  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  $\text{UF}_6$ , 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 ( $V_c$ )  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  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  $\alpha_c$  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  $\omega$  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 ( $\omega$ ) 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;  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости, дин/см;  $\rho_{\text{ж}}$  и  $\rho_{\text{п}}$  – плотности жидкой и паровой фаз, г/см<sup>3</sup>.

Согласно [6], метод Мейснера и Реддинга позволяет рассчитать критический объем (в см<sup>3</sup>/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 см<sup>3</sup>/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 BrF<sub>3</sub> и IF<sub>5</sub>;
  - 2) метод, позволяющий рассчитать мольный объем вещества при изменении температуры как отношение его молекулярной массы ( $M$ ) и плотности ( $d$ )  $V = M/d$ ; плотность жидких BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub> и UF<sub>6</sub> 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 UF<sub>6</sub>, 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  $256,78 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль, наиболее близко к литературной величине  $256 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/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 BrF<sub>3</sub> и IF<sub>5</sub> значения критических объемов в литературе не приводятся.

Критический объем  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{UF}_6$ 

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 $d$			
$\text{BrF}_3$	149,08	110,12	107,49	157,05	172,63	146,65	149,88	149,36	149,50	143,52
$\text{IF}_5$	141,99	139,63	138,36	222,57	245,19	218,12	208,82	207,19	208,32	192,24
$\text{UF}_6$	281,70 <sup>2</sup>	285,70 <sup>2</sup>	280,39 <sup>2</sup>	256,47	-	-	260,56	251,41 <sup>1</sup>	251,50 <sup>1</sup>	266,73 <sup>1</sup>
	236,01 <sup>3</sup>	235,48 <sup>3</sup>	234,43 <sup>3</sup>	256,47	-	-	260,56	251,41 <sup>2</sup>	251,50 <sup>2</sup>	246,82 <sup>2</sup>

Примечание:

Индексом «1» обозначены значения парахора [P] для  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$ , рассчитанные при 338,15 К;

Индексом «2» – значения  $V_c$   $\text{UF}_6$  найденные по рассчитанным в данной работе величинам

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

Индексом «3» – значения  $V_c$   $\text{UF}_6$  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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{UF}_6$  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  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{UF}_6$

Соединение	Критическая температура $T_c$ , К	Критическое давление $P_c \times 10^{-5}$ , Па	Критический объем $V_c \times 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Фактор ацентричности $\omega$ , 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)		
$\text{BrF}_3$	606,00	76,551	157,53	0,50	$0,50 \pm 0,02$	0,2357	4,243
$\text{IF}_5$	566,02	82,501	185,88	0,60	$0,60 \pm 0,01$	0,3276	3,053
$\text{UF}_6$	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  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{UF}_6$ , 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  $\text{BrF}_3$  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  $\text{IF}_5$  отличается от такового для  $\text{BrF}_3$ . Можно предположить, что одной из причин такого различия является ассоциация жидкого  $\text{IF}_5$ .

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  $\text{UF}_6$  (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  $\text{UF}_6$  все методы дали близкие по значениям результаты, при этом отклонение среднего значения  $P_c$  от литературной величины составляет 16,07 % отн.; для  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_5$  расчетные значения  $P_c$  при разных методах различаются между собой (до 20 % отн.);
- при расчете критического объема лучше всего согласуются с литературными данными для  $\text{UF}_6$  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  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$  и  $\text{IF}_5$  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 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> 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.