

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. N. Khitrov, V. G. Ryabova, L. V. Gurvich, Спектрофотометрическое определение энергии диссоциации молекул. IV. CaBr, SrBr, BaBr, *TVT*, 1973, Volume 11, Issue 5, 1126–1127

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt9960>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.174

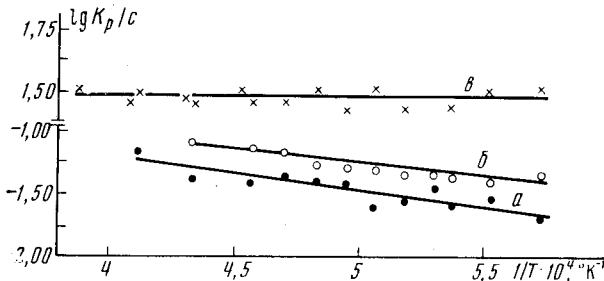
May 13, 2025, 13:36:05



СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ. IV. CaBr, SrBr, BaBr

А. Н. Хитров, В. Г. Рябова, Л. В. Гурвич

Применение спектрофотометрической методики исследования равновесий в пламенах, предложенной в работах [1, 2], для определения энергии диссоциаций монохлоридов щелочноземельных металлов, позволило получить надежные данные, хорошо согласующиеся с результатами масс-спектрометрических измерений [3]. В предлагаемой работе приводятся результаты использования данной методики для определения энергий диссоциации монобромидов этих металлов, экспериментальные данные о величинах которых крайне скудны и недостаточно надежны [4, 5].



Определение тепловых эффектов* реакции (1) по зависимости относительных констант равновесия реакций от температуры:

а—Ca+HBr \rightleftharpoons CaBr+H, $\Delta H^{\circ}_{2100}=(13,1\pm 2,6)$ ккал/моль, $\Delta H^{\circ}_0=(11,0\pm 2,6)$ ккал/моль; б—Sr+HBr \rightleftharpoons SrBr+H, $\Delta H^{\circ}_{2100}=(10,5\pm 2,1)$ ккал/моль, $\Delta H^{\circ}_0=(8,3\pm 2,1)$ ккал/моль; в—Ba+HBr \rightleftharpoons BaBr+H, $\Delta H^{\circ}_{2100}=(0,9\pm 0,9)$ ккал/моль, $\Delta H^{\circ}_0=(-0,7\pm 0,9)$ ккал/моль

* Величины ΔH°_T и ΔH°_0 приведены с погрешностью σ .

Для проведения экспериментов использовалась установка, описанная в [1, 6]. Все измерения проводились в богатых водородовоздушных пламенах на горелках меккерсовского типа с защитными зонами [6]. Исходные составы, температуры и парциальные давления продуктов сгорания пламен приведены в [1].

Тепловые эффекты реакции



где M=Ca, Sr, Ba определялись путем измерения зависимости отношения интенсивности полос молекулы MBr к интенсивности линии атома M в спектре пламени от температуры. Это позволило получить значение тепловых эффектов ΔH_T реакции (1) по соотношению

$$\lg(K_p/C) = \lg \left(\frac{p_H}{p_{HBr}} \frac{J_{MBr}}{J_M} \right) B = - \left(\frac{\Delta H_T}{T} \right) + L \quad (2)$$

аналогично тому, как это сделано в работах [1, 2] для нахождения тепловых эффектов реакций образования соединений MCl и MOH*.

Измерения относительных интенсивностей проводились по резонансным линиям Ca ($\lambda=4227$ Å), Sr ($\lambda=4607$ Å), Ba ($\lambda=5535$ Å) и группам полос CaBr ($\lambda=6103$ Å, переход $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, полосы 0-0, 1-1, 2-2), SrBr ($\lambda=6418$ Å, переход $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, полосы 1-0, 2-1, 3-2) и BaBr ($\lambda=5208$ Å, переход $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$, полосы 1-1, 2-2, 3-3 и $\lambda=5360$ Å, переход $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma^+$, полосы 1-1, 2-2, 3-3). В работе использовались 0,01 M раствор CaCl₂, 0,002 M раствор SrCl₂ и 0,01 M раствор BaCl₂. Бром вводился в пламена в виде паров легколетучих бромсодержащих веществ (C₂H₅Br и C₂H₂Br₂), для чего дозированное количество жидкости помещалось в барботер с перегородкой из пористого стекла, через который продувалось определенное количество азота. Для стандартизации условий испарения барботер термостатировался. Величины p_{HBr} , соответствующие введенным добавкам бромсодержащего вещества, вычислялись на основании известного состава горючей смеси, а также температуры и состава продуктов сгорания пламен и составляли величины $\sim 7 \cdot 10^{-4} - 1,3 \cdot 10^{-3}$ атм. Спектры пламен фотографировались на аэрофотошленку (тип 15-800, чувствительность 1000 ед. ГОСТ) спектрографом ИСП-51 с камерой $f=270$ мм аналогично тому, как это делалось в [1, 7]. В результате микрофотометрирования спектрограмм измерялись

* Все обозначения приняты по [1].

интенсивности линий металла J_M и полос соответствующего монобромида металла J_{MBr} на высоте 20 мк от среза горелки. Полученные зависимости $\lg K_p/C=f(T^{-1})$ для реакций (1) и соответствующие им тепловые эффекты реакций (1) приведены на рисунке найденные* энергии диссоциации и теплоты образования монобромидов щелочноземельных металлов приведены в таблице.

Измерения теплового эффекта реакции образования BaBr, проведенные по двум группам полос $\lambda=5208 \text{ \AA}$ и $\lambda=5360 \text{ \AA}$, привели к результатам, согласующимся в пределах 0,5 ккал/моль. Кроме того, следует отметить, что тепловой эффект реакции

*Энергии диссоциации и теплоты образования газообразных монобромидов Ca, Sr и Ba, ккал/моль**

Соединение	$D_0(\text{MBr})$	$\Delta H^\circ_{f298}(\text{MBr})$
CaBr	$75,7 \pm 5,5$	$-7,4 \pm 5,6$
SrBr	$78,4 \pm 4,5$	$-13,1 \pm 4,6$
BaBr	$87,5 \pm 2,0$	$-15,0 \pm 2,3$

* При расчетах использованы величины, рекомендованные в [11], а также $\Delta H_s^\circ(\text{Ca}, 0^\circ\text{K}) = (42,1 \pm 0,2)$ ккал/г. атом, $\Delta H_s^\circ(\text{Sr}, 0^\circ\text{K}) = (39,2 \pm 0,5)$ ккал/г. атом, $\Delta H_s^\circ(\text{Ba}, 0^\circ\text{K}) = (46,5 \pm 1,0)$ ккал/г. атом. Приведены суммарные погрешности, включающие 2σ , возможные систематические ошибки эксперимента и погрешности в термодинамических функциях; при расчетах $\Delta H^\circ_{f298}(\text{MBr})$ учтены также погрешности в $\Delta H_s^\circ(\text{M})$.

образования BaBr определен с более высокой точностью, чем тепловые эффекты реакций образования CaBr и SrBr. Это связано с тем, что при определении тепловых эффектов реакций образования CaBr и SrBr из рассмотрения исключались некоторые пламена групп «б» и «а», в которых интенсивности полос CaBr и SrBr могли быть искажены из-за возможного наложения расположенных близко полос гидроокисей этих молекул.

Сравнение найденных величин энергий диссоциаций монобромидов щелочноземельных металлов с энергиями диссоциации монохлоридов (см. [1, 2]) и монофторидов [10] этих металлов показывает, что относительный ход изменения значений $D_0(\text{MBr})$ от CaBr к SrBr и BaBr хорошо согласуется с соответствующими изменениями величин $D_0(\text{MCl})$ и $D_0(\text{MF})$ в данной группе галогенидов.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
27 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гурвич, В. Г. Рябова, А. Н. Хитров, Е. М. Старовойтов. Теплофизика высоких температур, 9, 290, 1971.
2. В. Г. Рябова, А. Н. Хитров, Л. В. Гурвич. Теплофизика высоких температур, 10, № 4, 1972.
3. D. L. Hildenbrand. J. Chem. Phys., 52, 5751, 1970.
4. А. И. Лютый. Автореф. канд. дис., Днепропетровский университет, 1962.
5. М. М. Новиков. Автореф. канд. дис., ИВТ АН СССР, 1969.
6. Л. В. Гурвич, В. Г. Рябова. Теплофизика высоких температур, 2, 540, 1964.
7. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич. Оптика и спектроскопия, 1, 23, 1956.
8. S. Rosen. Donnees Spectroscopiques relatives aux molecules diatomiques. Pergamon Press, 1970.
9. Л. В. Вилков, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов. Ж. структ. химии, 8, 786, 1969.
10. D. L. Hildenbrand. J. Chem. Phys., 48, 3657, 1968.
11. С. Сунер. Теплофизика высоких температур, 9, 657, 1971.

* При расчетах $\Delta H_0^\circ(1)$ и $D_0(\text{MBr})$ термодинамические функции рассчитывались, принимая для CaBr: $\omega_e=285,3 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e X_e=0,86 \text{ см}^{-1}$, $r_e=2,67 \text{ \AA}$; для SrBr: $\omega_e=216,5 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e X_e=0,51 \text{ см}^{-1}$, $r_e=2,82 \text{ \AA}$; для BaBr: $\omega_e=193,8 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e X_e=0,42 \text{ см}^{-1}$, $r_e=2,99 \text{ \AA}$. (Величины ω_e и $\omega_e X_e$ для соответствующих молекул приняты по [8], значения r_e — по [9].)