



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. D. Rusin, V. M. Tatevskii, Теплота образования радикала BCl_2 ,
TVT, 1969, Volume 7, Issue 1, 62–64

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6622>

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: 18.97.9.168

May 17, 2025, 13:00:10



УДК 536.66

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛА VCl_2

А. Д. Русин, В. М. Татевский

Впервые экспериментально определена теплота образования VCl_2 :
 $\Delta H^\circ f_0 = -18,4 \pm 1,5$ ккал/моль.
 Установлена стабильность VCl_2 при температуре 2200° К.

В литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о стабильности и термодинамических свойствах VCl_2 . Молекулярные постоянные VCl_2 оценены в отчете Татевского, Вейц и Гурвича*. По этим данным в [1] рассчитаны термодинамические функции VCl_2 . Теплота образования VCl_2 оценена в [1] по методу Карапетьянца с использованием теплот образования AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , VCl , VCl_3 : $\Delta H^\circ f_0(\text{VCl}_2, \text{газ}) = -30 \pm 10$ ккал/моль.

Для определения стабильности VCl_2 при высоких температурах и его теплоты образования исследованы взрывы смесей $\text{H}_2 - \text{Cl}_2 - \text{VCl}_3$. Определение теплот образования методом взрыва тем точнее и надежнее, чем выше концентрация соответствующего продукта. Если в состав продуктов входят два или более соединения с неизвестными теплотами образования, то необходимо создать такие условия, при которых концентрации всех таких продуктов, за исключением одного, были бы пренебрежимо малы. Это может быть достигнуто соответствующим выбором начальных условий проведения опыта: состава исходной смеси, начальных температуры и давления.

В системе, образованной из элементов V , Cl , H , возможно существование следующих продуктов сгорания: H_2 , H , Cl_2 , Cl , HCl , VCl_2 , VCl_3 , V_2Cl_4 , VH . Предварительная сценка для почти стехиометрических смесей $m_{\text{H}_2} : m_{\text{Cl}_2} = 1$) показывает, что концентрации V_2Cl_4 и VH пренебрежимо малы. Здесь m_{H_2} и m_{Cl_2} — концентрации водорода и хлора в исходной смеси. Термодинамические свойства оставшихся продуктов сгорания, за исключением VCl и VCl_2 , известны достаточно хорошо [1]. Следовательно, для определения теплоты образования VCl_2 необходимо подобрать исходные условия таким образом, чтобы концентрация VCl_2 была достаточно высока, а концентрация VCl — мала, и погрешность в теплоте образования VCl не повлияла бы на определение $\Delta H^\circ f_0(\text{VCl}_2)$. Исходный состав смесей, во взрывах которых достигались бы заданные значения концентраций VCl_2 , VCl , рассчитывался по уравнениям, характеризующим состояние продуктов сгорания: уравнения материального баланса по элементам V , Cl , H уравнения для констант равновесия и уравнение энергетического баланса. Задавались значения максимальной температуры взрыва T_e , начального давления смеси p_0 , начальной температуры T_0 и концентраций VCl_2 и VCl в продуктах сгорания при T_e . Система уравнений решалась методом последовательных приближений и находились m_{Cl_2} , m_{H_2} , m_{VCl_3} — концентрации исходных продуктов. Расчет исходного со-

* В. М. Татевский, И. А. Вейц, Л. В. Гурвич. Отчет ИГИ АН СССР и Химического факультета МГУ, М., 1955.

става смесей производился с использованием приближенного значения теплоты образования VCl_2 [1]. Этим объясняется, что величины T_e , полученные при расчете по экспериментальным данным, несколько отличаются от первоначально заданного значения 2200°K . Расчет по указанной методике показал, что при более низких температурах уменьшается интенсивность диссоциации VCl_3 с образованием VCl_2 , а при более высоких растет концентрация VCl .

Таблица 1

№ смеси	p_0 , мм рт. ст.	T_0 , °K	m_{VCl_3}	m_{Cl_2}	m_{H_2}	m_{O_2}	m_{N_2}
1	499,88	289,26	18,233	36,087	45,480	0,095	0,105
2	499,72	292,25	18,204	36,390	45,214	0,093	0,099
3	500,00	293,15	18,254	36,409	45,145	0,093	0,099
4	499,78	294,10	18,297	36,151	45,345	0,096	0,111
5	500,64	293,22	18,228	35,942	45,620	0,097	0,113
6	499,87	292,06	18,264	36,229	45,315	0,093	0,099
7	500,55	293,68	18,078	36,106	45,608	0,097	0,111
8	500,09	293,74	18,325	35,987	45,495	0,093	0,099
9	500,60	294,35	18,118	35,836	45,852	0,094	0,100
10	500,96	293,46	18,122	36,007	45,684	0,093	0,096

Таблица 2

№ смеси	p , мм рт. ст.	$10^2 \cdot \tau$, сек	$\Delta H^{\circ}f_0(\text{VCl}_2, \text{r}) = -1,59 \text{ ккал/моль}$			$\Delta H^{\circ}f_0(\text{VCl}_2, \text{r}) = -17,2 \text{ ккал/моль}$			$\Delta H^{\circ}f_0(\text{VCl}_2, \text{r})$ ккал/моль
			T_e , °K	δE , %	m_{VCl_2}	T_e , °K	δE , %	m_{VCl_2}	
1	3866	1,87	2244	1,68	0,755	2234	1,51	0,831	-19,6
2	3858	1,70	2246	2,14	0,727	2245	1,60	0,843	-18,4
3	3823	1,75	2235	2,26	0,729	2231	1,87	0,823	-19,8
4	3846	1,68	2238	1,46	0,764	2236	1,00	0,857	-17,0
5	3850	1,68	2235	2,41	0,718	2233	2,08	0,817	-21,0
6	3851	1,68	2244	1,77	0,761	2241	1,31	0,863	-17,8
7	3833	2,28	2237	1,58	0,746	2234	1,10	0,848	-16,2
8	3798	1,76	2230	2,40	0,721	2229	1,89	0,817	-19,2
9	3840	1,77	2235	2,05	0,736	2233	1,58	0,839	-18,5
10	3887	1,70	2257	1,27	0,731	2257	0,89	0,876	-16,5

Экспериментальная установка и методика проведения опытов изложены в [2, 3]. В табл. 1 приведены составы, начальные давления и температуры исходных смесей. Состав смесей выражен в молях в расчете на 100 молей исходной смеси. Во взрывах всех смесей получены четкие индикаторные диаграммы: измерение максимального давления не вызывало трудностей.

Расчет состояния продуктов сгорания и максимальной температуры взрыва производился с использованием теплот образования и термодинамических функций всех исходных и конечных продуктов (за исключением $\Delta H^{\circ}f_0(\text{VCl}_2, \text{газ})$, приведенных в справочнике [1]. Предварительный расчет опытов проводился при следующих значениях теплоты образования VCl_2 : $-21,9$, $-22,9$ и $-30,0 \text{ ккал/моль}$. Окончательный расчет проведен при $\Delta H^{\circ}f_0 = -15,9 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H^{\circ}f_0 = -17,2 \text{ ккал/моль}$. Расхождение теплового баланса определялось по методике, изложенной в нашей работе [3]. Для заданного значения $\Delta H^{\circ}f_0(\text{VCl}_2)$ по измеренному значению максимального давления взрыва рассчитывались состав продуктов сгорания, максимальная температура взрыва и находилось, относительное расхождение теплового баланса $\delta E\%$. Истинное значение δE

определялось по продолжительности взрыва [3]. Найденные из расчета значения δE откладывались на графике как функции принятых значений $\Delta H^{\circ}f_0$, и теплота образования BCl_2 находилась линейной интерполяцией по экспериментальному значению $\delta E, \%$. Такая процедура оправдывается тем, что при варьировании $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BCl}_2)$ максимальная температура взрыва изменяется незначительно, а δE изменяется существенным образом. Это видно из табл. 2, где приведены максимальные давления взрывов, времена сгорания смесей τ , а также результаты расчета состояния продуктов сгорания при двух значениях теплоты образования BCl_2 . В последней графе табл. 2 приведены значения $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BCl}_2, \text{газ})$, полученные в каждом опыте. Среднее значение равно $\Delta H^{\circ}f_0(\text{BCl}_2, \text{газ}) = -18,4 \pm \pm 1,5$ ккал/моль. Концентрация BCl_2 составляет около 0,9 моля на 100 молей исходной смеси; концентрация BCl — 0,05—0,06 моля. Таким образом, BCl_2 устойчив при 2250° К и находится в довольно больших количествах в условиях наших опытов: его парциальное давление составляет 35 мм рт. ст.

Авторы выражают благодарность Л. А. Черных, участвовавшему в проведении эксперимента.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
2. А. Д. Русин; В. М. Татевский. Теплофизика высоких температур, 3, 547, 1965.
3. А. Д. Русин. Вестн. Моск. ун-та. Серия хим., № 1, 1969.