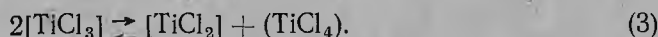


Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, Г. И. НОВИКОВ, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТРИХЛОРИДА ТИТАНА

Как уже отмечалось [1], данные по диспропорционированию твердого $TiCl_3$ в большинстве случаев получены в неравновесных условиях и являются сильно заниженными. Ниже приводятся результаты тензиметрического исследования процессов испарения и диспропорционирования трихлорида титана с использованием статического метода с кварцевым мембранным нульманометром. Методика эксперимента подробно описана ранее [1].

При нагревании твердого $TiCl_3$ могут происходить следующие процессы:



Поэтому давление насыщенного пара $TiCl_3$ измеряется только в присутствии избыточного давления $TiCl_4$. Для создания этого давления было использовано то обстоятельство, что $TiCl_3$, возогнанный в атмосфере $TiCl_4$, абсорбирует и прочно удерживает значительное количество тетраоксида, который удаляется в вакууме лишь при температуре 300—350°C.

Давление термического расширения $TiCl_4$ рассчитывалось по газовым законам на основании измерения давления пара при температуре 400—500°C, когда давлением насыщенного пара $TiCl_3$ можно пренебречь, и вычиталось из измеренного при более высоких температурах общего давления.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Давление насыщенного пара трихлорида титана

$T, ^\circ C$	$P_{\text{общ}},$ мм рт. ст.	$P_a + P_g,$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$P_{\text{общ}},$ мм рт. ст.	$P_a + P_g,$ мм рт. ст.
573	501	10,2	631	591	67
608	546	34,9	635	610	83
602	545	37,4	631,5	599	74
581	512	16,6	627	587	65
566	500	13,3	617	575	59
544	480	6	530,7	151	2,4
530	469	3,2	543	154,5	3,6
604,5	538	29	547,7	156	4,2
556	490	9	559,1	162	8,2
569,5	502	13,3	576,3	173	15,9

Обработка результатов методом наименьших квадратов приводит к уравнению:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 13,22 - \frac{10250}{T} (800^\circ - 900^\circ K). \quad (4)$$

Рассчитанная по этому уравнению температура кипения TiCl_3 ($p=1$ атм.) равна 718°C .

Полученные результаты расшифровали с помощью уравнения зависимости константы равновесия реакции (5) от температуры, полученного из опытов по измерению давления ненасыщенного пара:



$$\lg K_P \text{ мм рт. ст.} = 9,032 - \frac{6495}{T}. \quad (6)$$

Используя уравнения (5) и (6), можно рассчитать термодинамические характеристики процессов сублимации трихлорида титана по реакциям (1) и (2):

$$\lg P_{\text{TiCl}_3} \text{ мм рт. ст.} = 11,879 - \frac{9233}{T} (800^\circ - 900^\circ K), \quad (7)$$

$$\Delta H_{850}^\circ = 42,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{850}^\circ = 41,2 \text{ э. е.};$$

$$\lg P_{\text{Ti}_2\text{Cl}_6} \text{ мм рт. ст.} = 14,686 - \frac{11960}{T} (800^\circ - 900^\circ K), \quad (8)$$

$$\Delta H_{850}^\circ = 54,7 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{850}^\circ = 54,0 \text{ э. е.}$$

Принимая ΔC_p процессов (1) и (2) соответственно равными -8 и -12 кал/моль·град (по аналогии с AlCl_3 и FeCl_3), получаем уравнения для давления насыщенного пара TiCl_3 и Ti_2Cl_6 , справедливые в широком температурном интервале:

$$\lg P_{\text{TiCl}_3} \text{ мм рт. ст.} = 25,442 - \frac{10800}{T} - 4 \lg T; \quad (9)$$

$$\lg P_{\text{Ti}_2\text{Cl}_6} \text{ мм рт. ст.} = 35,044 - \frac{14320}{T} - 6 \lg T. \quad (10)$$

Соотношение парциальных давлений TiCl_3 и Ti_2Cl_6 в насыщенном паре иллюстрируется данными табл. 2.

При изучении процесса диспропорционирования TiCl_3 медленность установления равновесия и наличие побочных процессов (разложение TiOCl_2 , реакция TiCl_3 с TiO_2 и другие) объясняют сравнительно большой разброс в экспериментальных данных (табл. 3).

Эти данные, обработанные методом наименьших квадратов, приводят к уравнению для общего давления над TiCl_3 :

$$\lg P_{\text{общ}} \text{ мм рт. ст.} = 11,976 - \frac{8008}{T} (800^\circ - 900^\circ K). \quad (11)$$

Таблица 2

Состав насыщенного пара над $TiCl_3$

$T, ^\circ C$	$P_g,$ мм рт. ст.	$P_{г.},$ мм рт. ст.	$P_{общ.},$ мм рт. ст.	$\frac{P_g}{P_{общ.}}, \%$
500	0,83	0,15	0,98	15
550	4,55	1,42	5,97	24
600	20,3	9,9	30,2	33
650	76,0	54,8	130,8	42
700	246	250	496	50
716	356	404	760	53

Таблица 3

Давление диспропорционирования $TiCl_3$

Опыт	$T, ^\circ C$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	Время выдержи, час.	Условия установления равновесия
1	540	154	72	Снизу
	567	275	50	»
	585	400	20	»
	597	470	18	»
2	518	52	36	Сверху
	498	43	72	»
3	591	343	60	Снизу
4	600	696	24	»
5	587	701,5	36	»
	647	1861	24	Сверху
	635	1596	20	»
	626	1405	30	»
	619	1240	20	»
	609	1071	24	»
	580	325	43	Сверху
6	516	49,5	60	Снизу
	534	82	24	»
	559	181	30	»
	590	443	20	Сверху
	610	743	36	Снизу
	601	584	15	»
7	600	675	16	Сверху
	580	451,5	24	»
	570	343	58	»
	545	191,5	34	»
	602	677	24	Снизу
	560	269	30	Сверху

Коэффициенты в этом уравнении не имеют реального физического смысла, так как в газовой фазе над $TiCl_3$ содержатся $TiCl_4$, $TiCl_3$ и Ti_2Cl_6 .

Используя приведенные выше данные по испарению $TiCl_3$ и вычитая из общего давления (11) давление насыщенного пара (4), получаем искомое уравнение давления $TiCl_4$ для реакции (3):

$$\lg P_{TiCl_4} \text{ мм рт. ст.} = 11,84 - \frac{7910}{T} (800^\circ - 900^\circ K), \quad (12)$$

$$\Delta H_{850^\circ K}^\circ = 36,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{850^\circ K}^\circ = 41,0 \text{ э. е.}$$

Давление $TiCl_4$ достигает 1 атм при температуре $610^\circ C$.
 Полный состав пара над $TiCl_3$ иллюстрируется данными, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Полный состав пара над $TiCl_3$

$T, ^\circ C$	$P_{общ},$ мм рт. ст.	$P_4,$ мм рт. ст.	$P_3 + P_g,$ мм рт. ст.	$P_4 : P_{общ}, \%$
400	1,2	1,2	0,01	99
450	8,0	7,9	0,11	99
500	41,8	40,7	1,0	97
550	173	167	6,0	97
600	631	601	30,2	95
650	1990	1860	131	93

Таким образом, при сравнительно низких температурах насыщенный пар над $TiCl_3$ состоит почти исключительно из $TiCl_4$. С повышением температуры относительное содержание трихлорида в паре возрастает, однако даже при самых высоких температурах опытов основным компонентом в паре над $TiCl_3$ является тетрахлорид титана.

Выводы

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром измерено равновесное давление процессов испарения и диспропорционирования твердого трихлорида титана.

2. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические характеристики изученных процессов.

Литература

- [1] Л. Д. Поляченко, Г. И. Новиков. Общая и прикладная химия, 2,00 (1970).