

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Х. Иргашов, В. Д. Тарасов, В. Я. Чеховской, Энтальпия и теплоемкость BaO в области высоких температур 1200–2200 К, *ТВТ*, 1983, том 21, выпуск 5, 904–908

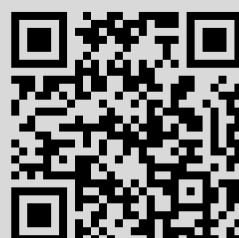
Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.174

17 января 2025 г., 07:29:11



УДК 536.63

ЭНТАЛЬПИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВаО В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР 1200—2200 К

Иргашов Х., Тарасов В. Д., Чеховской В. Я.

Методом смешения впервые измерены энтальпия и теплоемкость ВаО в интервале температур 1170—2200 К. Полученные экспериментальные данные аппроксимированы эмпирическими уравнениями, согласованными с результатами низкотемпературных измерений истинной теплоемкости ВаО. Рассчитаны значения энтальпии и теплоемкости ВаО в области температур 300—2200 К.

Энтальпия и теплоемкость оксида бария исследовались на переплавленных образцах, которые имели вид гранул размером 3—6 мм. В качестве исходного материала использовался порошок оксида бария марки ОСЧ 10-1 ТУ 6-09-03-375-74. Плавка порошка производилась в воздухе при помощи радиационного нагрева его одновременно двумя установками «Уран». После переплавки порошка гранулы ВаО помещались в герметичные бюксы, из которых они извлекались для заполнения молибденовых ампул, последующего взвешивания, монтажа или демонтажа ампул с ВаО в экспериментальной установке до и после исследования энтальпии. Переплавленный оксид бария благодаря малой поверхности соприкосновения с воздухом поглощает влагу значительно меньше, чем порошок оксида, поэтому за короткое время пребывания в воздухе масса образца практически не изменялась.

В табл. 1 приведены результаты приближенно-количественного спектрального анализа проб ВаО: исходного порошка и переплавленного оксида. На основе этого анализа можно оценить содержание примесей в порошке оксида бария величиной 0,3—0,6%, а в переплавленном оксиде — 0,2—0,3%.

Энтальпия и теплоемкость ВаО измерялись методом смешения на установке [1], которая состояла из высокотемпературной печи с вольфрамовым нагревателем электрического сопротивления и калориметра. Между печью и калориметром находилось водоохлаждаемое шторное устройство. Калориметр представлял собою медный блок, окруженный изотермической оболочкой. Описанная в [1] установка была усовершенствована. В модернизированном варианте измерение температуры калориметрической си-

Таблица 1

Результаты приближенно-количественного спектрального анализа оксида бария

Примеси	Состав порошка ВаО, мас. %	Состав переплавленного ВаО, мас. %	Состав переплавленного ВаО (после опыта при 1600 К), мас. %
CaO	0,1—0,3	0,03—0,1	0,01—0,03
MgO	0,03—0,1	<0,01	<0,01
SiO ₂	<0,02	<0,02	<0,02
Al ₂ O ₃	<0,1	<0,1	<0,1
Fe ₂ O ₃	0,01—0,03	<0,01	<0,01
TiO ₂	0,01—0,03	0,01—0,03	0,01—0,03
Cu	<0,025	<0,025	<0,025
Mo	Не обнаружен до 0,1	Не обнаружен до 0,1	<0,1
Cr ₂ O ₃ ; MnO ₂ ; Pb; Zn; Zr; Na; Co; V	}	Не обнаружены до 0,1	

Результаты исследования энтальпии и средней теплоемкости оксида бария¹

T, K	$(H_T - H_{T_0})_{\text{эксп}}$, Дж/моль	\bar{c}_p , Дж/моль·K	Характеристика образца	Номера опы- тов (хроно- логические)	$\delta \cdot 100$, %
1171	44 841	51,373	10-1	8	+0,49
1200	46 028	51,037	9-1	7	-0,28
1237	48 175	51,313	10-2	9	+0,12
1365	55 170	51,713	5-4	4	+0,45
1377	55 146	51,115	10-3	10	-0,76
1429	58 216	51,479	5-2	2	-0,24
1488	60 896	51,179	10-4	11	-1,06
1554	65 508	52,163	2-6г	15	+0,51
1612	68 408	52,067	10-5	12	-0,03
1695	73 001	52,261	15-1	1	-0,76
1759	77 138	52,803	12-1	16	-0,06
1815	80 983	53,389	7-1	6	+0,20
1819	81 706	53,724	5-5	5	+0,75
1887	85 225	53,639	5-3	3	-0,78
1947	91 328	55,389	12-2	17	+0,84
2012	95 676	55,825	11-1	13	-0,57
2058	101 563	57,711	12-3	18	+0,87
2112	106 579	58,758	12-5	20	+0,05
2152	111 121	59,941	12-4	19	+0,23
2167	114 140	61,075	2-2г	14	+0,78
2201	116 831	61,398	8-1	21	-0,88

¹ Использована МПТШ-68. $T_0 = 298,15$ K; молекулярная масса BaO M = 153,339; $\bar{c}_p = (H_T - H_{T_0}) / (T - T_0)$.Характеристика образца: номер образца (ампулы) — номер опыта с этим образцом, герметичность (г) ампулы. $\delta = [(H_T - H_{T_0})_{\text{эксп}} - (H_T - H_{T_0})_{\text{расч}}] / (H_T - H_{T_0})_{\text{расч}}$, где $(H_T - H_{T_0})_{\text{расч}}$ — значения, рассчитанные по уравнению (1).

стемы осуществлялось более точно с помощью кварцевого термометра с погрешностью 0,0001 K, а постоянство температуры изотермической оболочки калориметра поддерживалось в пределах 0,001 K при помощи автоматической системы, созданной на базе программного регулятора температуры РТП-3М. Кроме того, информация о калориметрическом опыте вводилась в миникомпьютер, который проводил обработку считываемой информации по специально разработанной программе.

Образцы оксида бария массой от 29 до 38 г помещались в молибденовые ампулы двух типов, изготовленные из фольги толщиной 0,1 мм или выточенные из прутка. Масса первых ампул составляла 4,5–4,9 г, а масса вторых — 23–30 г. Ампула 2 (см. табл. 2) после заполнения ее оксидом герметично заваривалась электронным лучом в высоком вакууме. Геометрические размеры ампул были следующие: диаметр 18, высота 40 мм. По оси ампул располагалась цилиндрическая полость с отношением высоты к диаметру отверстия, равным 10. Эта полость использовалась в качестве модели абсолютно черного тела для измерения температуры образца. Ампулы с BaO хранились в герметичных бюксах.

Ампула с образцом подвешивалась в печи с помощью вольфрамовой проволоки, затем объем установки откачивался до давления $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па и заполнялся аргоном марки «чистый» до давления, несколько превышавшего атмосферное. Исследуемый образец нагревался до требуемой температуры, измеряемой при помощи оптического пирометра типа ЭОП-66 первого разряда и модели абсолютно черного тела. Пирометр визировался на образец через призму полного внутреннего отражения, поглощение излучения которой определялось в специальных опытах. Излучение от модели черного тела на пути к пирометру проходило через вертикальный канал, который при измерении температуры выше 2000 K продувался слабым потоком аргона для очистки его от возможных продуктов сублимации печи.

После того, как образец был нагрет до требуемой температуры, открывалось шторное устройство на 2–3 секунды. При этом автоматически пережигалась электрическим током вольфрамовая проволока, на которой был подвешен образец, и образец падал в приемник калориметра. Чтобы излучение из печи не попадало в калориметр при открытом шторном устройстве, использовалась так называемая мигалка, которая располагалась под шторным устройством и автоматически открывалась и закрывалась пролетающей ампулой [2].

Работа установки проверялась путем измерения энтальпии и теплоемкости на образцах хорошо изученного вещества — вольфрама [3].

Результаты измерения энтальпии и средней теплоемкости ВаО, полученные в интервале температур 1170–2200 К, представлены в табл. 2 и на рисунке. Как видно из табл. 2, измерения выполнены на девяти образцах ВаО. Применение большого количества образцов имело целью проконтролировать влияние на результаты измерения возможного загрязнения образцов за счет взаимодействия их с материалом ампул и с атмосферой воздуха. Гидроокись Ва(ОН)₂, которая может образоваться в результате поглощения влаги из воздуха, имеет температуру разложения 1053 К [4]. Эта температура ниже температур исследования энтальпии и теплоемкости ВаО.

Зависимость средней теплоемкости оксида бария от температуры: 1 — данные авторов; 2 — [8]; 3 — [10]; 4 — кривая, рассчитанная по уравнению (2)

В табл. 1 приведены результаты спектрального анализа образца ВаО после проведения на нем опыта при 1600 К. Дополнительный полуколичественный спектральный анализ проб образца, который в опытах по исследованию энтальпии нагревался до 2150 К, не обнаружил молибдена в кусочках оксида, не соприкасавшихся со стенкой ампулы, и обнаружил примесь около 1 мас. % молибдена в потемневших кусочках ВаО, находившихся в контакте со стенкой ампулы. Как видно из табл. 2, различная продолжительность пребывания образцов ВаО в условиях эксперимента на различных уровнях температур и проведение исследований энтальпии сначала при высоких, а затем при низких температурах дают основание для заключения о том, что загрязнения образца молибденом не влияют на результаты в пределах погрешности измерения энтальпии.

Приведенные в табл. 2 данные аппроксимированы при помощи метода наименьших квадратов следующими эмпирическими уравнениями:

$$H_T - H_{298,15} = 54,821 \cdot (T - 298,15) - 2359,7 \ln(T/298,15) + 7,0688 \cdot 10^8 \cdot \exp(-23\,250/T), \text{ Дж/моль}, \quad (1)$$

$$\bar{c}_p = 54,821 - 2359,7 [\ln(T/298,15)] / (T - 298,15) + 7,0688 \cdot 10^8 [\exp(-23\,250/T)] / (T - 298,15), \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (2)$$

$$c_p = 54,821 - 2359,7 / T + 1,6435 \cdot 10^{13} [\exp(-23\,250 / T)] / T^2, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (3)$$

Отклонения опытных данных энтальпии от значений, рассчитанных по уравнению (1), приведены в табл. 2. Уравнения (1)–(3) согласованы с результатами низкотемпературных измерений теплоемкости [5] при температуре 298,15 К по величине теплоемкости и по величине ее температурной производной. Потому уравнения (1)–(3) можно использовать для

Энтальпия и теплоемкость оксида бария, рассчитанные по уравнениям (1) и (3)¹

T, K	$H_T - H_{T_0},$ Дж/моль	$c_p,$ Дж/моль·К	T, K	$H_T - H_{T_0},$ Дж/моль	$c_p,$ Дж/моль·К
298,15	0	46,906	1300	51 459	53,172
300	87	46,955	1400	56 798	53,649
400	4 890	48,921	1500	62 205	54,603
500	9 846	50,101	1600	67 749	56,484
600	14 897	50,888	1700	73 555	59,968
700	20 016	51,450	1800	79 826	65,972
800	25 183	51,871	1900	86 871	75,652
900	30 387	52,199	2000	95 124	90,372
1000	35 620	52,462	2100	105 164	111,649
1100	40 878	52,684	2200	117 726	141,090

¹ Использована МПТШ-68. $T_0 = 298,15 K$; молекулярная масса ВаО $M = 153,339$.

расчетов в интервале температур 298,15–2200 К. В табл. 3 приведены сглаженные значения энтальпии и истинной теплоемкости бария, рассчитанные по уравнениям (1) и (3). Средние квадратические относительные случайные отклонения отдельного измерения энтальпии и результата исследования, а также доверительные границы случайной относительной погрешности результата исследования при доверительной вероятности 0,95 соответственно равны 0,65; 0,14 и 0,30%.

При оценке систематической погрешности измерения энтальпии учитывались неисключенные остаточные систематические погрешности определения следующих величин: измеренного калориметром тепла; массы молибденовой ампулы; массы оксида; тепловых потерь падающей в калориметр ампулы; вносимого в калориметр тепла вольфрамовыми проволочками подвески ампулы в печи; энтальпии молибдена; поправки на приведение энтальпии ВаО к температуре 298,15 К; температуры образца. В свою очередь систематическая погрешность температуры образца определялась остаточными систематическими погрешностями градуировки пирометра, измерения силы тока в лампе пирометра, расчетами несовершенства модели абсолютно черного тела в ампуле и потерь тепла излучением через отверстие модели черного тела, измерениями пирометрического ослабления призмы полного внутреннего отражения. На основе оценки величин составляющих неисключенных систематических погрешностей рассчитывались границы доверительного интервала относительной неисключенной систематической погрешности определения энтальпии при доверительной вероятности 0,95, которые равны 0,29% при температуре 1300 К и 0,73% при 2200 К.

Согласно рекомендациям [6, 7], граница доверительного интервала общей относительной погрешности определения энтальпии оксида бария при доверительной вероятности 0,95 оценена следующими величинами: 0,42% для температуры 1300 К и 0,86% для 2200 К.

Известна только одна работа [8], посвященная исследованию энтальпии и теплоемкости оксида бария в интервале температур 391–1299 К. В этой работе образец для исследования получен разложением ВаО₂, содержащим около 1% оксида кремния. Калориметр градуировался по энтальпии платины с использованием данных [9]. На рисунке приведены данные [8] для средней теплоемкости. Они расположены выше полученных новых данных при 1200–1300 К на ~6%. На основе работы [8] в справочнике [10] сделана оценка данных по энтальпии и теплоемкости оксида бария для интервала температур 298,15–2290 К (кривая 3 на рисунке).

Быстрый подъем теплоемкости оксида бария при приближении к температуре плавления (2290 К, [40]), вероятно, связан с образованием дефектов в решетке в виде пар ионных вакансий, энергия образования которых составляет 388 кДж/моль. В [11] оценена энергия образования вакансионной ионной пары в BaO величиной 400 ± 360 кДж/моль.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17.II.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеховской В. Я., Тарасов В. Д., Жукова И. А. ТВТ, 1974, т. 12, № 6, с. 1239.
2. Чеховской В. Я. ТВТ, 1976, т. 14, № 3, с. 674.
3. Тарасов В. Д., Иргашов Х., Чеховской В. Я. ТВТ, 1982, т. 20, № 5, с. 988.
4. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1961, с. 375.
5. Gemelin E. Z. Naturforsch., 1969, В. 24А, S. 1794.
6. Рабинович С. Р. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978.
7. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений.
8. Lander J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5794.
9. Jaeger F. M. Physica, 1939, v. 6, p. 1123.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 3. М.: Наука, 1981.
11. Holloway H. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 11, p. 2820.