



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, Экспериментальное исследование энтальпии жидких рубидия и цезия в интервале температур от 400 до 1360° К, *ТВТ*, 1969, том 7, выпуск 2, 362–363

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: 3.238.202.29

11 ноября 2024 г., 16:51:07



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ЖИДКИХ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 400 ДО 1350° К

Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган

Экспериментальные исследования калорических свойств рубидия и цезия при высоких температурах проводятся только последние несколько лет. При температурах выше температуры плавления проведены работы Аченером [1], Теллером [2], Янгом [3], Леммоном [4], Аладьевым и Пчелкиным*. Вблизи температуры плавления провели измерения теплоемкости жидкой фазы с погрешностью не более 0,5% Филби и Мартин [5]. Экспериментальные данные работ по непосредственному измерению теплоемкости (метод протока [3] и метод непосредственного нагрева)* имеют очень большой разброс. Результаты работ по измерению энтальпии [1, 2, 4] имеют значительную неопределенность во всем интервале температур, приобретая, как отмечают сами авторы, аномальный характер при низких температурах.

Нами проведено измерение энтальпии рубидия и цезия между 400 и 1350° К. Использовался метод смещения с кипящим калориметром, описанный в работах [6, 7] и в отчете НИИВТ**, т. е. непосредственно в эксперименте измерялось $H_T - H_{373,15^\circ \text{К}}$. В кипящем калориметре количество тепла, внесенное ампулой с исследуемым веществом, определяется по увеличению количества испарившейся калориметрической жидкости (дистиллированная вода) по сравнению с постоянным ходом, создаваемым специальным нагревателем. Испарившаяся жидкость собирается в конденсаторах замкнутого типа, которые взвешиваются вместе с конденсатом на аналитических весах АДВ-200. Помещением калориметра в термостат с кипящей дистиллированной водой создаются практически адиабатные условия в калориметре. Для уменьшения возможного теплообмена между калориметром и термостатом (из-за разных перегревов жидкости в калориметре и термостате) в воздушном зазоре между ними размещены экраны из алюминиевой фольги. Был принят ряд мер с целью уменьшения и стабилизации перегрева объема калориметрической жидкости. Чтобы иметь возможность следить за стабильностью этого перегрева, в калориметр введена многоспайная дифференциальная термопара (медь — копель), одна группа спаев которой находится в жидкости (спаи расположены на разной высоте), а другая — в паровом объеме калориметра. Количество спаев выбрано из условия, чтобы изменение перегрева на 0,001° соответствовало 1 мм по шкале зеркального гальванометра М 25/3, стоящего на выходе потенциометра ПМС-48. Пульсации температуры жидкости не превышали 0,002—0,003° С. Излучение печи на калориметр экранируется массивным медным «флажком», термостатируемым кипящей водой. В течение главного периода опыта радиационный поток от ампулы вверх экранируется системой из девяти двухстворчатых экранов — «мигалок» с дистанционным электромагнитным приводом. В момент начала поворота флажка размыкается цепь соленоида, удерживающего в верхнем положении плунжер, к которому на вольфрамовой нити подвешена ампула. Примерно через 0,5 сек, когда флажок достигает вертикального положения, включается соленоид управления «мигалками», и они мгновенно открываются. К этому времени падающая ампула находится над «мигалками» в зоне полностью открытого флажка. В момент удара ампулы о дно гильзы калориметра «мигалки», а затем и флажок закрываются. В закрытом положении экраны расположены под углом 45° к горизонту (перевернутой «елочкой»), чтобы отраженное излучение падало на стенку гильзы калориметра, так что экраны являются радиационно-охлаждаемыми. Система экранов находится ниже уровня калориметрической жидкости. Ампула (сталь 1Х18Н9Т) с исследуемым металлом нагревается до температуры опыта в печи сопротивления; температура фиксируется платиноводород-платиновыми термопарами, размещенными по высоте термостатирующего молибденового блока, внутри которого висит ампула. Инертной средой в установке является гелий.

Исследуемые металлы были получены методом кальций-термического восстановления с дистилляцией в вакууме, причем цезий приготавливался нами, а рубидий был поставлен Государственным институтом редких металлов. Металлы имели следующий состав примесей (в вес. %): цезий: Li — 0,01; Na — 0,02; K — 0,05; Rb — 0,05; рубидий: Na — 0,013; K — 1,6; Cs < 0,15; Ca < 0,003.

Процедура заполнения исключала загрязнение металлов кислородом. На содержание основных примесей вводились соответствующие аддитивные поправки.

При обработке экспериментальных данных, наряду с другими методическими поправками, вводились поправки на неизобаричность системы «металл + насыщенный пар», находящейся в герметичной ампуле, и на вклад паровой фазы и фазового пе-

* И. Т. Аладьев, И. М. Пчелкин. ЭНИН им. Кржижановского, отчет № 65, 1964.

** Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, НИИВТ, отчет № 246, 1964.

перехода в этой системе (т. е. в итоге определялась энтальпия жидкости на кривой насыщения). Полученные экспериментальные данные по энтальпии жидких рубидия и цезия приведены в таблице. По сравнению с сообщаемыми в [6] данными по цезию, здесь интервал температур расширен на 200° К. Значение $H_{273,15} - H_{273,15}$ найдено нами с учетом данных Филби и Мартина [5]. Эта величина равна 1281 кал/моль — для рубидия и 1266 кал/моль — для цезия.

Предельная относительная погрешность приводимых данных для средней по интервалу температуры составляет около $\pm 0,8\%$. Подобранные по экспериментальным данным методом наименьших квадратов с учетом значений $H_{273,15} - H_{273,15}$ уравнения имеют следующий вид (размерности те же, что и в таблице):

$$H_T - H_{273,15} = -1,6326 \cdot 10^3 + 8,1884 T - 1,1057 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,4684 \cdot 10^{-6} T^3; \quad (1)$$

$$H_T - H_{273,15} = -1,9037 \cdot 10^3 + 9,6996 T - 3,6795 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,6581 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (2)$$

Средний разброс экспериментальных точек от кривых, описываемых уравнениями (1) и (2), составляет около ± 35 кал/моль, что лежит в пределах допустимой погрешности эксперимента.

При вычислении теплоемкости вводится поправка на отличие ее от полной производной энтальпии вдоль левой пограничной кривой, выражения (1) и (2). Эта поправка, равная $dH/dT - c_p = [-(\partial v/\partial T)_p T + v] dP/dT$ (где все величины берутся на кривой насыщения со стороны однофазной области), может достигать 0,5% при максимальных температурах опыта. Интересно отметить что, как показывает анализ, величина поправки в мольных единицах мало меняется при переходе от калия к цезию.

Рубидий		Цезий	
T, °K	$H_T - H_{273,15}$, кал/моль	T, °K	$H_T - H_{273,15}$, кал/моль
404,9	1514	429,8	1747
507,7	2343	471,5	2044
628,8	3220	486,5	2091
770,8	4225	518,3	2345
887,8	5083	580,1	2870
988,1	5725	609,1	3007
1086,2	6624	703,9	3758
1204,5	7510	754,5	4020
1333,9	8394	800,7	4263
		833,4	4581
		905,8	5079
		997,8	5753
		1181,0	7217
		1330,2	8361

Приведенные в таблице результаты при низких температурах лежат ниже данных Аченера [1] и особенно Тешпера [2], что не вызывает удивления, учитывая сказанное выше о характере данных [1, 2], а также [4], в этом интервале температур. При высоких температурах уравнения (1) и (2) соответствуют результатам [1, 2] в пределах их погрешностей. Исключение составляют две высокотемпературные точки Аченера [1] ($T = 1086,5$ и $T = 1175,4$ К) по цезию, которые, вероятно, несколько завышены. Это предположение подтверждается и тем обстоятельством, что теплоемкость цезия по [1] ведет себя явно неправдоподобно, принимая чрезвычайно высокие значения при 1100—1200° К. Что касается данных [4] при высоких температурах, то они, видимо, обладают систематической погрешностью, будучи заметно заниженными по сравнению с результатами всех остальных авторов.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
18 IX 1968.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Y. Achenner et al. A GN, report 8090, 1964.
2. F. Tesser et al. ORNL, report 3605, 1964.
3. P. F. Young et al. AGN, report 8041, 1962.
4. A. W. Lemmon et al. BNL, report 866, 1964.
5. D. D. Filby, D. L. Martin. Proc. Roy. Soc., A 284, 1396, 1965.
6. Э. Э. Шильрайн, Д. Н. Каган. Укр. физ. ж., 14, 1969.
7. Э. Э. Шильрайн и др. Теплофизика высоких температур, 3, № 6, 930, 1965.