



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, Исследование термодинамических свойств фторида цезия и бария в интервале температур $400\text{--}1300^\circ\text{K}$, *ТВТ*, 1969, том 7, выпуск 3, 577–579

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: 100.28.231.85

8 ноября 2024 г., 18:23:00



**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФТОРИДА ЦЕЗИЯ И БАРИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
400 — 1300°K**

Э. Э. Штильрайн, Д. Н. Каган

Для исследования применен метод смешения с использованием калориметра с испаряющейся жидкостью. Количество тепла, вносимое в калориметр ампулой с исследуемым веществом, определяется по увеличению количества испарившейся жидкости (дистиллированная вода) по сравнению с постоянным «ходом» калориметра, создаваемым специальным нагревателем. Вопросы методики рассмотрены в работе [1].

Исследуемые вещества имели по паспорту следующий состав примесей (в вес. %): CsF: Fe < 0,002; Ca < 0,002; Mg < 0,002; Pb < 0,002; Cl' — 0,05; SO₄' — 0,05; SiO₂ < 0,1; Ba: щелочные металлы — 0,05; хлориды — 0,05; сумма нерастворимых примесей — 0,025; Fe — 0,005; Cu — 0,005; C — 0,001; Cr — 0,005. Фтористый цезий содержал некоторое количество влаги и, видимо, HF, которое нами удалось в процессе прокалывания в вакууме. Параллельно был произведен спектрографический анализ, который показал следующее содержание примесей (в вес. %): CsF: Si — 0,001; Al — 0,001; Mg — 0,001; Mn — 0,001; Cu — 0,0003; Ba: Si — 0,001; Al — 0,001; Mg — 0,001; Fe — 0,001; Mn — 0,001; Ni — 0,001; Cu — 0,0003.

Таблица 1

Энтальпия CsF и Ba

| CsF | | Ba | |
|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| <i>T</i> , °K | $H_T - H_{373,15}$, кал/г | <i>T</i> , °K | $H_T - H_{373,15}$, кал/г |
| 624,2 | 26,1 | 483,9 | 5,9 |
| 675,3 | 32,1 | 592,3 | 12,6 |
| 844,3 | 52,9 | 634,7 | 15,7 |
| 954,3 | 71,1 | 638,3 | 17,0 |
| 999,2 | 113,5 | 680,3 | 20,5 |
| 1009,3 | 115,0 | 759,9 | 26,0 |
| 1024,2 | 116,0 | 861,1 | 32,9 |
| 1026,0 | 116,5 | 979,0 | 42,5 |
| 1027,9 | 116,6 | 999,6 | 57,5 |
| 1090,3 | 125,0 | 1035,2 | 60,5 |
| 1102,8 | 124,1 | 1159,6 | 68,1 |
| 1182,7 | 133,0 | 1253,3 | 75,8 |
| 1274,8 | 147,1 | | |

Результаты измерений энтальпии фтористого цезия и бария сведены в табл. 1.

Оценка точности полученных экспериментальных данных приводит к величине предельной относительной погрешности для средней по температурному интервалу (400—1300°K) величины энтальпии — около 0,8%. Подобранные по этим данным методом наименьших квадратов уравнения для жидкой и твердой (с учетом нулевого значения энтальпии в точке 373,15°K) фаз фтористого цезия и бария имеют вид (кал/г, °K):

$$H_T - H_{373,15} = -21,77 + 35,30 \cdot 10^{-3} T + 64,59 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (373,15 - 976^\circ \text{K})^* \quad (1)$$

$$H_T - H_{373,15} = -4,56 + 0,1179 T' \quad (976 - 1300^\circ \text{K}); \quad (2)$$

Ba

$$H_T - H_{373,15} = -6,72 - 7,38 \cdot 10^{-3} T + 68,38 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\alpha - \text{Ba}; 373,15 - 648^\circ \text{K})^{**}; \quad (3)$$

$$H_T - H_{373,15} = -6,08 + 15,41 \cdot 10^{-3} T + 34,92 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\beta - \text{Ba}; 648 - 998^\circ \text{K})^{***}; \quad (4)$$

$$H_T - H_{373,15} = -12,04 + 63,75 \cdot 10^{-3} T \quad (998 - 1300^\circ \text{K}). \quad (5)$$

Величины теплот фазовых переходов, рассчитанные по уравнениям (1) — (5), равны: $\Delta H_{\text{CsF}}^{\text{пл}} = 36,3$ кал/г (976°K), $\Delta H_{\text{Ba}}^{\alpha \rightarrow \beta} = 1,5$ кал/г (648°K); $\Delta H_{\text{Ba}}^{\text{пл}} = 13,5$ кал/г

* Температура плавления CsF [2].

** Температура структурного превращения бария [3].

*** Температура плавления Ba [4].

(998° К). Погрешность теплоты структурного превращения оценивается в 15–20%, погрешность теплот плавления в 2–2,5%. Вообще говоря, нет уверенности в том, что $\alpha \rightarrow \beta$ -переход бария осуществляется при некоторой фиксированной температуре (т. е. при $T = 648^\circ \text{К}$). Вполне вероятно, что, как это обычно бывает при структурных превращениях в твердой фазе, например при аллотропическом видоизменении лития или натрия, в результате внутренних напряжений не выполняются условия для установ-

Таблица 2

Термодинамические функции фтористого цезия

| $T, ^\circ\text{К}$ | $H_T - H_{273,15},$ кал/г | $C_p,$ кал/г·град | $(S_T - S_{273,15}) \cdot 10^3,$ кал/г·град | $H_T - H_0,$ кал/моль | $S_T,$ кал/моль·град | $-\Phi_T,$ кал/моль |
|---------------------|------------------------------|----------------------|--|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| 298,15 | | 0,080 | | 2809 | 22,230 | 3819 |
| 300 | | 0,080 | | 2832 | 22,302 | 3859 |
| 373,15 | 0 | 0,085 | 0 | 3753 | 25,033 | 5588 |
| 400 | 2,68 | 0,088 | 5,91 | 4160 | 25,931 | 6212 |
| 500 | 12,03 | 0,100 | 26,67 | 5580 | 29,093 | 8966 |
| 600 | 22,66 | 0,113 | 46,00 | 7195 | 32,023 | 12019 |
| 700 | 34,59 | 0,126 | 64,34 | 9007 | 34,804 | 15356 |
| 800 | 47,81 | 0,139 | 81,97 | 11623 | 37,491 | 18370 |
| 900 | 62,32 | 0,152 | 99,04 | 13219 | 40,073 | 22847 |
| 976 | 74,24 | 0,161 | 111,75 | 15030 | 42,011 | 25972 |
| 976 | 110,52 | 0,118 | 148,92 | 20541 | 47,657 | 25972 |
| 1000 | 113,33 | 0,118 | 151,81 | 20968 | 48,095 | 27127 |
| 1100 | 125,11 | 0,118 | 163,03 | 22757 | 49,791 | 32013 |
| 1200 | 136,90 | 0,118 | 173,32 | 24548 | 51,363 | 37088 |
| 1300 | 148,69 | 0,118 | 182,70 | 26339 | 52,794 | 42293 |
| 1400 | 160,49 | 0,118 | 191,61 | 28131 | 54,142 | 47668 |

Таблица 3

Термодинамические функции бария

| $T, ^\circ\text{К}$ | $H_T - H_{273,15},$ кал/г | $C_p,$ кал/г·град | $(S_T - S_{273,15}) \cdot 10^3,$ кал/г·град | $-(\Phi_T - \Phi_{273,15}),$ кал/г |
|---------------------|------------------------------|----------------------|--|---------------------------------------|
| 373,15 | 0 | 0,045 | 0 | 0 |
| 400 | 1,27 | 0,047 | 3,19 | 0,04 |
| 500 | 6,69 | 0,061 | 15,23 | 0,96 |
| 600 | 13,47 | 0,075 | 27,58 | 3,10 |
| 648 | 16,80 | 0,081 | 32,96 | 4,55 |
| 648 | 18,27 | 0,060 | 35,25 | 4,55 |
| 700 | 21,82 | 0,064 | 40,53 | 6,52 |
| 800 | 28,60 | 0,071 | 49,57 | 11,02 |
| 900 | 36,08 | 0,078 | 58,36 | 16,42 |
| 998 | 44,08 | 0,085 | 66,89 | 22,56 |
| 998 | 57,57 | 0,070 | 83,42 | 22,56 |
| 1000 | 57,71 | 0,070 | 80,66 | 22,72 |
| 1100 | 64,69 | 0,070 | 87,30 | 31,12 |
| 1200 | 71,66 | 0,070 | 93,37 | 40,15 |
| 1300 | 78,64 | 0,070 | 98,95 | 49,77 |
| 1400 | 85,61 | 0,070 | 104,12 | 59,92 |

ления термодинамического равновесия при определенной температуре, и переход растянут по температуре, сопровождаясь аномалией теплоемкости. Некоторое завышение точки $638,3^\circ \text{К}$ над кривой энтальпии α -фазы может быть свидетельством этого.

Теплоемкость твердого CsF, полученная дифференцированием уравнения (1), согласуется в области низких температур (300–350° К) с результатами непосредственных измерений теплоемкости в адиабатическом калориметре, выполненных И. Е. Пауковым и Ф. С. Рахменкуловым [5] (интервал исследования 10–300° К). Совместный анализ наших данных (400–1300° К) и данных [5] (10–300° К) позволяет получить значения абсолютных термодинамических функций до температур порядка 1400° К. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 2. Как обычно, лишний знак в величинах термодинамических функций дается для удобства интерполяции.

Теплоемкость бария, полученная дифференцированием уравнений для энтальпии, существенно ниже, чем найденная аналогичным способом теплоемкость по неопубликованным данным Яуха (которые упоминаются Кубашевским [6, 7], как для β -фазы,

так и для жидкого бария. Однако значения теплоемкости, приводимые в табл. 3, несколько выше рекомендуемых на основе приближенных оценок в [8]. В отличие от фторида цезия в литературе отсутствует экспериментальный материал по теплоемкости бария в непрерывном интервале температур от 0—10° К до 300—400° К. Для этой области существует ряд оценочных расчетов с использованием аналогий [8]. Поэтому мы не сочли целесообразным давать абсолютные термодинамические функции бария, и в табл. 3 приводятся значения функций, отсчитанные от 373,15° К.

Учитывая некоторый произвол в выборе интерполяционных уравнений для энтропии, а также то обстоятельство, что уравнения (2) и (5) дают усредненную теплоемкость жидкой фазы в некотором интервале температур, мы не имеем возможности с полной уверенностью утверждать наличие в действительности весьма большого разрыва теплоемкости в точках фазовых переходов CsF и Ba.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
8 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Шпильрайн, Д. Н. Каган, Теплофизика высоких температур, 7, № 2, 1969.
2. M. A. Bredig, H. R. Bronstein, Wm. T. Smith, Jr. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1454, 1955.
3. E. Rink. Ann. chim. (Paris), ser. 10, 18, 455, 1932.
4. D. V. Keller, F. A. Kanda, A. J. King. J. Phys. Chem., 62, 732, 1958.
5. И. Е. Пауков, Ф. С. Рахменкулов, Ж. физ. химии, 43, № 3, 1969.
6. O. Kubaschewski. Z. Electrochem., 54, 275, 1950.
7. O. Kubaschewski. Z. Metallkunde, 41, 445, 1950.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. В. П. Глушко. Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 538.4+536.7

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СВОЙСТВ РАБОЧЕГО ТЕЛА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МГД-УСТАНОВОК

С. Д. Тетельбаум

В зависимости от методов создания плазмы в качестве рабочих тел МГД-установок могут быть использованы различные вещества: инертные газы, продукты сгорания, пары щелочных металлов, газообразные соединения ядерных горючих, как это предложено в [1, 2], и др.

Рассмотрим влияние свойств рабочего тела на некоторые термодинамические параметры МГД-установок, работающих по простейшему газовому циклу Брайтона с регенерацией в низкотемпературной части контура и утилизацией тепла в области высоких температур (рис. 1).

К.п.д. цикла, приведенного на рис. 1, может быть записан в виде

$$\eta = \frac{\eta_M T_1 C_p (1 - \alpha^{-m_M} \sigma^{-m_M}) - (T_5 C_{pK} / \eta_K) (\sigma^{m_K} - 1) + \eta_Y C_p [(T_1 - T_3) - \eta_M T_1 (1 - \alpha^{-m_M} \sigma^{-m_M})]}{C_p (T_1 - T_2)} \quad (1)$$

где η , η_Y , η_M , η_K — соответственно внутренние абсолютные к.п.д. МГД-установки и высокотемпературного утилизационного контура, «турбинный» к.п.д. МГД-генератора, внутренний относительный к.п.д. компрессора; T_1 , T_2 , T_3 ... — абсолютные температуры в соответствующих точках цикла; C_p , C_{pK} — средние изобарные теплоемкости в области высоких и низких температур; α — коэффициент, учитывающий гидравлические потери давления.

В (1) реальные свойства рабочего тела учитываются аналогично тому, как это сделано в [3].

Из выражения (1) при наложении условия $\partial \eta / \partial \sigma = 0$ следует, что оптимальная степень повышения давления, при которой к.п.д. схемы максимален, равна

$$\sigma_{\text{опт}} = (\Phi T_1)^{1/(m_M + m_K)}, \quad (2)$$

где

$$\Phi = (1 - \eta_Y) \eta_M \eta_K m_M / \alpha m_M T_5 m_K, \quad (3)$$

$m_{M,K} = (k_{M,K} - 1) / k_{M,K}$, $k_{M,K}$ — средний показатель адиабаты, характерный для рассматриваемого рабочего тела, в области работы МГД-генератора и компрессора соответственно.