

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

ДАВЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННОГО ПАРА HgO

А.Д. Русин, М.В. Горбачева, А.Ф. Майорова, С.Н. Мудрецова

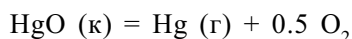
(кафедра физической химии)

Статическим методом с помощью мембранного манометра изучено давление насыщенного пара HgO в интервале 700–950 К. На основе полученных экспериментальных данных оценены состав пара и энтальпия образования HgO(г) из жидкой ртути и кислорода (46.66 кДж моль⁻¹). В расчетах использован метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях.

В последнее время возник интерес исследователей к оксиду ртути (HgO), что обусловлено открытием нового класса высокотемпературных сверхпроводников на основе HgO (Hg-ВТСП) [1]. Оксид ртути используют в качестве источника ртути при синтезе Hg-ВТСП. Так как это соединение имеет низкую термическую стабильность, то Hg-содержащие сложные оксиды могут быть получены только в результате реакций, протекающих в закрытом объеме, в противном случае ртуть выводится из зоны реакции до взаимодействия с остальными реагентами. Синтез Hg-ВТСП проводят обычно либо в запаянных кварцевых ампулах, либо в золотых или платиновых капсулах при очень высоких давлениях (1800–7500 атм) и нагреве.

Несмотря на то что оксид ртути известен давно, реальный состав его пара ранее экспериментально не изучали. Хорошо известно, что при нагревании HgO разлагается на газообразную ртуть и кислород. Экспериментальные данные, подтверждающие существование газообразного монооксида ртути, получены сравнительно недавно методами высокотемпературной масс-спектрометрии [2] и спектроскопии матричной изоляции [3]. Термодинамические свойства газообразного HgO, представленные в [4], оценены сравнительным методом по свойствам газообразного PbO. Молекулярные постоянные, оцененные в JANAF, хорошо согласуются с последними экспериментальными данными [3] и величинами, рассчитанными квантово-механически [5].

Давление насыщенного пара изучали в интервале 633–753 К статическими и динамическим методами [6]. Авторы [6] отмечают, что равновесие



устанавливается крайне медленно, поэтому для уско-

рения процессов использовали такие катализаторы, как Fe₂O₃, MnO₂, CdO. К сожалению, в [6] отсутствуют количественные данные, подтверждающие установление равновесия в насыщенном паре. Не обсуждается возможность растворения продуктов диссоциации HgO, а также компенсирующего газа в изотенископе, что может существенно отразиться на результатах измерения давления пара.

Ранее нами были опубликованы предварительные результаты экспериментов по измерению давления насыщенного пара HgO [7]. В настоящей работе приведено подробное описание установки и методики проведения эксперимента. В расчетах использован метод учета температурного градиента в тензиметрических измерениях, рекомендованный ранее в [8]. На основе уточненных экспериментальных данных оценены состав пара и энтальпия образования HgO(г).

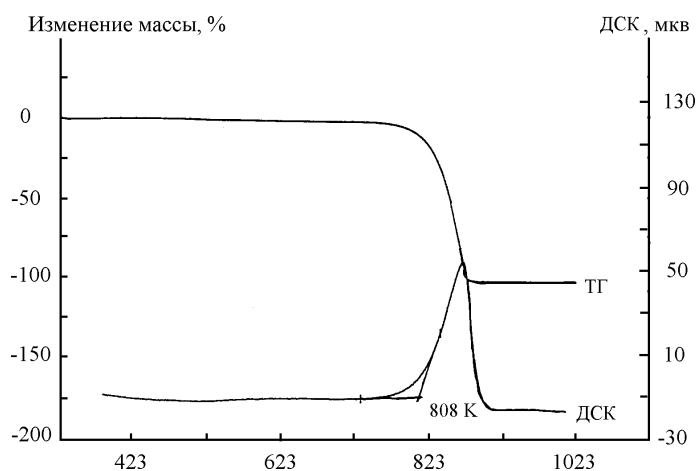


Рис. 1. Термограмма HgO ($P_{\text{O}_2} = 1$ атм, скорость нагрева 20 К·мин⁻¹)

Анализ препарата

Измерения давления ненасыщенного пара проводили на образце HgO (99.9%). Известно, что для подобного рода прецизионных измерений чистота исследуемого образца является определяющей. С этой целью препарат HgO исследовали методами химического и синхронного ТГ-ДСК анализов.

Содержание ртути, по данным химического анализа (титрование раствором NH_4CNS), составило $4.615 \cdot 10^{-3}$ моль/г (теоретически $4.617 \cdot 10^{-3}$ моль/г). По данным синхронного ТГ-ДСК анализа (рис. 1) ($P_{\text{O}_2} = 1.013 \cdot 10^5$ Па, скорость нагрева $20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$), образец HgO не содержит легколетучих примесей (отсутствие эффектов на ТГ, ДСК-кривых до 650 К). Потеря массы по ТГ-кривой ($\Delta m = 99.95 \pm 0.05 \%$) в интервале 650–850 К соответствует полному разложению окиси ртути на газообразную ртуть и кислород.

Проведение эксперимента

Давление ненасыщенного пара окиси ртути в присутствии кислорода изучали статическим методом на установке, схема которой приведена на рис. 2. Давление в реакторе измеряли компенсационным методом. Сухой аргон из баллона (1) подавали в компенсационный объем (26) через вентили (2, 3) и вакуумные

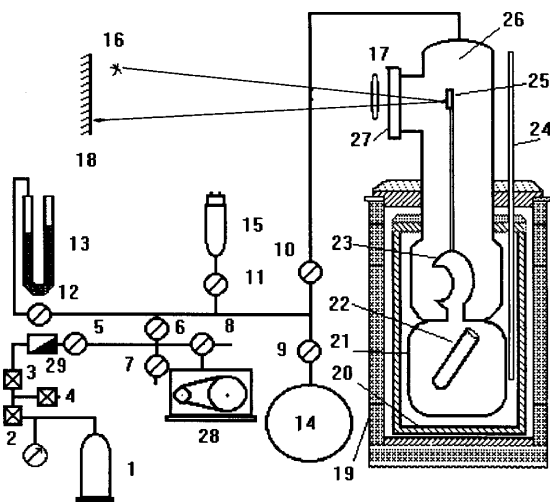


Рис. 2. Схема установки для измерения давления пара: 1 – баллон с сухим аргонем; 2–4 – вентили тонкой регулировки; 5–12 – вакуумные краны; 13 – ртутный манометр; 14 – демпфирующая емкость; 15 – термопарный вакуумметр; 16 – лазер; 17 – однолинзовый конденсор; 18 – экран; 19 – 4-х секционная печь; 20 – выравнивающий блок; 21 – кварцевый реактор; 22 – ввод для неподвижной термопары; 23 – кварцевая мембрана; 24 – подвижная термопара; 25 – зеркало на штоке мембраны; 26 – компенсационный объем реактора; 27 – оптическое окошко; 28 – форвакуумный насос; 29 – переходник стекло-металл

краны (5, 6, 10). Давление компенсации измеряли катетометром «КМ-10» по ртутному манометру (13). Правое колено манометра периодически откачивали до 0.5–1.0 Па (диаметр трубок манометра составлял 21 мм). Специальные осветители менисков ртути обеспечивали получение четкого изображения в поле зрения объектива катетометра. Буферная емкость (14), объем которой составляет ≈ 5 л, предназначена для сглаживания колебаний давления, возникающих вследствие конвекционных потоков, образующихся при высоких температурах в компенсационной части реактора. Инструментальная погрешность измерения разности уровней ртути в манометре (13) составляла 5–10 Па для доверительной вероятности 0.95.

В работе использовали оптическую схему регистрации отклонения штока мембраны под действием разности давлений по обе стороны мембраны. Луч юстировочного лазера «ЛГН-203» (16) направляли на зеркало (25) на штоке мембраны и с помощью однолинзового конденсора (17) фокусировали на экране из миллиметровой бумаги (18), расположенном на расстоянии 4.2 м от зеркала (25). Чувствительность мембраны определяется отклонением луча на экране (18) при перепаде давлений 1 мм рт.ст. Обратная величина чувствительности составляла 26 Па/мм. Реальная погрешность измерения давления обусловлена в основном погрешностью определения нулевой точки мембраны при нагреве и охлаждении (она составляла 60–80 Па).

Температуру измеряли двумя Pt–Pt/10%Ph термопарами – неподвижной (22) и паспортизованной подвижной (24). Температурный градиент вдоль реактора составлял 2–7 К. Погрешность измерения температуры оценивали равной 1–2 К.

Для нагрева реактора использовали 4-х секционную печь (19), снабженную выравнивающим блоком (20) из нержавеющей стали. Питание каждой секции осуществляли с помощью терморегулятора «ВРТ-3». Верхние отверстия выравнивающего блока и печи тщательно закрывали шамотовыми вкладышами и асбестовыми шапками, благодаря чему удавалось поддерживать постоянную температуру в зоне реактора в пределах нескольких сотых долей градуса в течение 1–2 ч. При нагреве от комнатной температуры до первой температурной точки тепловое равновесие в печи устанавливалось через 2 ч после выхода терморегулятора на заданный режим. Считалось, что термическое равновесие в печи установилось, если температура остается постоянной во времени в пределах ± 0.02 К.

Хотя погрешность измерения давления оценивалась равной 60–80 Па, относительные измерения давления можно было проводить с погрешностью 5–15 Па (доверительная вероятность 0.95). Это связано с высокой степенью постоянства температуры во времени. Благодаря относительно высокой чувствительности мембраны можно было надежно регистрировать малые изменения давления при постоянной температуре и тем самым более или менее надежно определять время достижения равновесия в паре. Поэтому полагали, что равновесие в паре при заданной температуре установилось, если удвоенное стандартное отклонение давления пара по 10–12 измерениям в течение 40–50 мин не

превышало 10–15 Па. В ходе измерений давления одновременно измеряли и поле температур. Среднюю температуру определяли по формуле

$$\frac{1}{T} = \int_0^1 \frac{d\alpha}{T(\alpha)},$$

где α – объемная доля реактора, на границе которой в тонком слое $d\alpha$ температура равна $T(\alpha)$. Перед опытом была измерена зависимость объема по длине реактора. Интеграл вычисляли методом трапеций.

Перед проведением опыта реактор отжигали на воздухе при 1123 К в течение 4 ч. Затем в отросток реактора (на рис.1 не показан) поместили навеску HgO (0.06627 г). Объем реактора составлял 0.1321 ± 0.0001 л. Реактор обезгаживали в вакууме (1 Па) при 823 К в течение двух суток. Установку заполняли сухим кислородом до давления 42.7 кПа и определяли зависимость смещения нулевой точки мембраны от температуры. По результатам этих измерений в дальнейшем определяли положение нулевой точки при заданной температуре. При нагреве до максимальной температуры опыта (950 К) смещение нулевой точки эквивалентно изменению давления на 1.5 кПа.

Было найдено, что даже при самых высоких температурах нулевая точка не смещается в течение 2–3 ч. Однако за ночь может происходить ее существенное смещение (на 100–400 Па).

По окончании калибровки нулевой точки реактор снова откачивали и заполняли кислородом до давления 21.42 кПа. Навеску HgO сбрасывали из отростка в реактор, и отросток отпаивали у выхода из реактора. Реактор помещали в сосуд Дьюара со смесью дистиллированной воды и льда, приготовленного также из дистиллированной воды. После установления теплового равновесия (постоянство давления) измеряли дав-

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения давления ненасыщенного пара в системе Hg–O

Номер точки	T, К	P, Па	Номер точки	T, К	P, Па
1	273.15	19265 ± 16	18	880.2	87825 ± 11
2	455.4	32083 ± 16	19	911.6	90744 ± 25
3	520.9	36756 ± 8	20	942.4	94159 ± 11
4	584.7	41193 ± 8	21	927.5	92455 ± 27
5	645.0	45416 ± 8	22	896.0	89247 ± 15
6	644.6	45391 ± 9	23	880.6	87845 ± 24
7	704.0	49816 ± 31	24	869.8	86711 ± 24
8	704.0	50988 ± 17	25	851.8	85001 ± 13
9	760.4	60182-61528	26	836.2	83370 ± 12
10	760.6	72367-72477	27	820.3	81816 ± 7
11	761.3	74772 ± 15	28	804.3	80261 ± 20
12	779.0	76819 ± 11	29	787.4	78564 ± 7
13	795.8	78904 ± 17	30	787.7	78637 ± 11
14	812.0	80481 ± 8	31	789.0	78779 ± 9
15	828.0	82188 ± 8	32	779.6	77869 ± 8
16	843.4	83750 ± 13	33	779.8	77898 ± 7
17	859.4	85506 ± 9	34	761.9	76144 ± 15

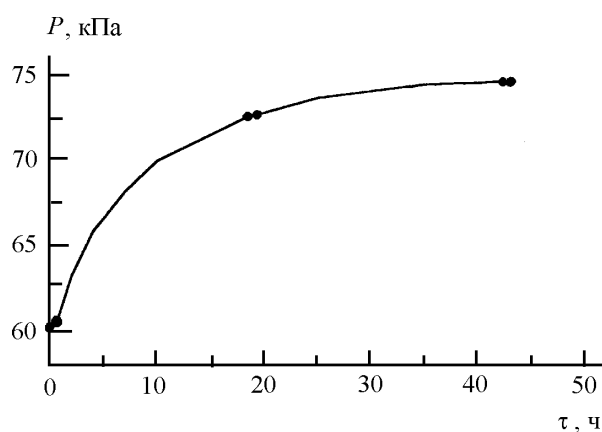


Рис.3. Зависимость давления в системе от времени при 761.3 К

ление в реакторе $P_0 = 19265 \pm 16$ Па (доверительная вероятность 0.95).

В табл. 1 приведены результаты измерения зависимости давления от температуры. На первом участке (273.15–644.6 К) давление подчиняется закону идеальных газов. Методом наименьших квадратов (МНК) было получено

$$n(\text{O}_2)R/V = 70.45 \text{ Па/К},$$

где $n(\text{O}_2)$ – число молей исходного кислорода в объеме V реактора; R – универсальная газовая постоянная. Отсюда следует, что при температуре ниже 644 К не происходит заметного испарения HgO , а также нет взаимодействия между HgO и кислородом.

В каждой экспериментальной точке давление измеряли 11 раз в течение 40–50 мин. Приведенные погрешности суть удвоенные стандартные отклонения и характеризуют не реальную погрешность, а лишь инструментальную погрешность измерений давления. Однако они являются достаточно хорошей мерой постоянства давления в ходе измерений и в большинстве случаев близки к инструментальной погрешности катометра «КМ-10» (5–10 Па).

Измерения в точке 6 были выполнены через 18 ч после измерения в точке 5, что указывает на отсутствие систематических факторов, влияющих на давление при постоянной температуре.

При $T = 704$ К давление в системе стало превышать давление термического расширения кислорода –

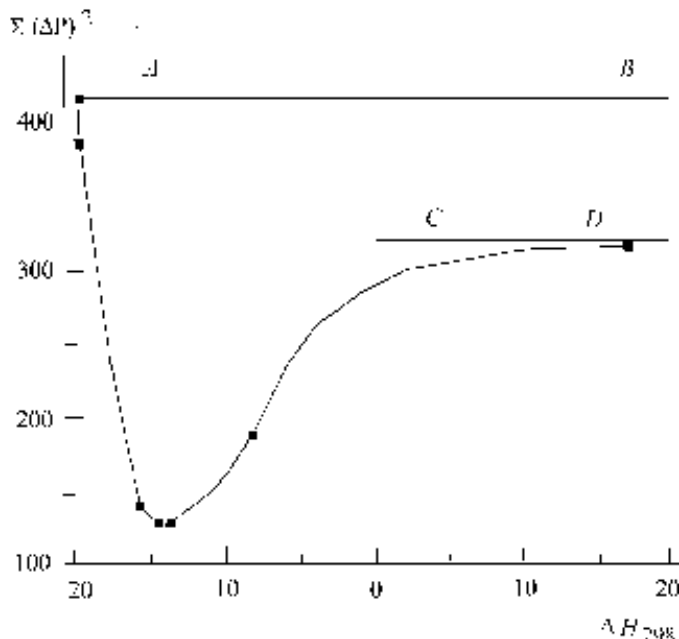


Рис. 4. Зависимость суммы квадратов невязок давления ($\Sigma(\Delta P)^2$ ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$)) от ΔH_{298} (Дж/моль)

началось испарение HgO , завершившееся при 761.3 К. На рис. 3 приведена зависимость давления от времени при температуре 760.4–761.3 К (точки 9–12 в табл. 1). Из рис. 3 и табл. 1 следует, что равновесие в системе установилось практически за 43 ч. В ходе измерений давления при 761.3 К оно оставалось постоянным, о чем свидетельствует и приведенная в табл. 1 погрешность измерения давления при этой температуре. О полном испарении HgO при этой температуре свидетельствует относительно быстрое установление равновесия при последующем повышении температуры. Так при 779.0 К (точка 13) равновесие устанавливалось за 2 ч. При всех последующих измерениях равновесие устанавливалось за 2.0–2.5 ч, т. е. время установления равновесия в паре меньше или равно времени установления термического равновесия в печи.

На участке нагрева 761.3–942.4 К давление пара ниже суммарного давления пара в предположении о полной диссоциации испарившейся окиси ртути на пары ртути и кислород. Можно предположить, что это связано либо с наличием конденсированной фазы (HgO , Hg), либо с наличием в парах окиси ртути. По расчетам, парциальное давление паров ртути даже при полном испарении навески HgO ниже давления насыщенного пара Hg . В [6] указано, что равновесие над $\text{HgO}(к)$ устанавливается очень медленно. Выше

Таблица 2

Зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$)
от ΔH_{298} (Дж/моль)

ΔH_{298}	$\Sigma(\Delta P)^2$
∞	322.39
16736	319.61
-8368	190.77
-13807	131.19
-14644	130.90
-15899	142.24
-20083	394.72

Примечание. $\Sigma(\Delta P)_{\text{lim}}^2 = 416.12$.

Т а б л и ц а 3

Равновесный состав пара и отклонения рассчитанного давления от экспериментального (ΔP , Па) при $\Delta H_{298} = -14644$ Дж моль⁻¹

T, К	ΔP , Па	Состав пара, %		
		Hg	O ₂	HgO
761.3	680	18.253	79.737	1.340
778.9	400	18.305	79.765	1.288
795.8	4	18.351	79.787	1.242
812.0	50	18.392	79.807	1.201
828.0	-50	18.429	79.826	1.164
843.4	-75	18.463	79.846	1.130
859.4	-230	18.495	79.858	1.098
880.2	-470	18.534	79.878	1.059
911.6	-240	18.587	79.905	1.005
942.4	-580	18.633	79.929	0.959

Т а б л и ц а 4

Равновесный состав пара и отклонения рассчитанного давления от экспериментального (ΔP , Па) при $\Delta H_{298} = 16736$ Дж моль⁻¹

T, К	ΔP , Па	Состав пара, %		
		Hg	O ₂	HgO
761.3	1190	19.583	80.402	0.010
778.9	900	19.582	80.401	0.011
795.8	490	19.581	80.401	0.011
812.0	530	19.581	80.401	0.012
828.0	425	19.580	80.400	0.013
843.4	390	19.579	80.400	0.014
859.4	230	19.579	80.400	0.014
880.2	-13	19.577	80.399	0.015
911.6	200	19.576	80.398	0.017
942.4	-140	19.575	80.398	0.018

отмечалось, что при $T \geq 761.3$ К равновесие в паре устанавливалось достаточно быстро. Поэтому далее полагали, что в интервале 761.3–942.4 К в паре наряду с Hg и O₂ присутствует и HgO. В этих условиях в паре имеет место равновесие



Зависимость давления от температуры при охлаждении не совпадала с кривой нагрева и отвечала предположению о присутствии в паре только Hg и O₂. На основании этого предположения методом МНК было получено

$$n(\text{O}_2 + \text{Hg})R/V = 99.775 \text{ Па/К}.$$

Эта величина наряду с угловым коэффициентом термического расширения кислорода была использована в последующих термодинамических расчетах.

Обработка экспериментальных данных

Ранее в [9, 10] был предложен общий метод решения обратной равновесной задачи по зависимости давления пара от температуры. В рассматриваемой системе имеется только одно равновесие (1), и при расчетах по III закону термодинамики необходимо определить только одну величину – энтальпию реакции

(1). Поэтому можно непосредственно рассчитать зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ от ΔH_{298} реакции (1), определить ΔH_{298} в минимуме, если он обнаружится, и определить доверительные интервалы для ΔH_{298} . Здесь $\Sigma(\Delta P)^2$ – сумма квадратов невязок давления, где ΔP – разность между рассчитанным и экспериментальным значениями давления пара при заданной температуре.

Уравнения равновесного состава имеют вид:

$$m_1 = x_1 + x_3, \quad (2)$$

$$m_2 = x_2 + 0.5 x_3, \quad (3)$$

$$x_3 = K \sqrt{A} x_1 \sqrt{x_2}, \quad (4)$$

где x_1, x_2, x_3 – числа молей в паре Hg, O₂ и HgO соответственно в расчете на 100 молей исходной смеси Hg и O₂; m_1 – число граммов ртути, а m_2 – число молей кислорода в исходной смеси, причем $m_1 + m_2 = 100$; A – переходный коэффициент от парциальных давлений к числу молей в выражении для константы равновесия K реакции (1). Величины m_1, m_2 и A рассчитывали по формулам

$$m_1 = 100 \frac{[n(\text{HgO}) R/V]}{[n(\text{Hg} + \text{O}_2) R/V]},$$

$$m_2 = 100 - m_1,$$

$$A = [n(\text{Hg} + \text{O}_2) R/V]T/100,$$

где $n(\text{HgO})$ и $n(\text{Hg} + \text{O}_2)$ – числа молей HgO и атомарной ртути и молекулярного кислорода соответственно в объеме V .

Давление пара рассчитывали по формуле

$$P = A(x_1 + x_2 + x_3). \quad (5)$$

Константу равновесия вычисляли по формуле

$$R \ln K = \Delta G^* - \Delta H_{298}/T, \quad (6)$$

где ΔG^* – разность стандартных свободных энергий Гиббса конечных и исходных реагентов реакции (1). Термодинамические функции всех участников реакции (1) взяты из [4].

Для определения зависимости $\Sigma(\Delta P)^2$ от ΔH_{298} задавали определенное значение ΔH_{298} . Из решения системы уравнений (2)–(4) определяли равновесный состав (x_1, x_2, x_3). По уравнению (5) вычисляли давление пара, ΔP , а затем и $\Sigma(\Delta P)^2$.

В табл. 2 приведены результаты этих расчетов, а на рис. 4 – зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$) от ΔH_{298} (кДж/моль). Зависимость $\Sigma(\Delta P)^2$ от ΔH_{298} имеет минимум в точке $\Delta H_{298} = -14644$ Дж/моль. Правая ветвь этой кривой стремится к асимптоте CD . Можно показать, что с увеличением ΔH_{298} концентрация HgO в паре стремится к нулю, и состав пара стремится к исходному составу ($m_1 = 19.593$, $m_2 = 80.407$). Вследствие этого $\Sigma(\Delta P)^2$ асимптотически стремится к величине 322.39 ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$). В соответствии с критерием

Фишера все значения ΔH_{298} , удовлетворяющие условию $\Sigma(\Delta P)^2 \leq 416.12$ ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$), образуют доверительную область с вероятностью 0.95. Прямая AB на рис. 4 отвечает значению $\Sigma(\Delta P)^2 = 416.12$ ($\text{Па}^2 \cdot 10^{-4}$). Отсюда следует, что значения ΔH_{298} ограничены снизу величиной $\Delta H_{298} = -20200$ Дж/моль и не ограничены сверху. Это связано с малой концентрацией HgO в паре. В табл. 3 и 4 приведены рассчитанные составы пара при $\Delta H_{298} = -14644$ Дж/моль (минимум) и $\Delta H_{298} = 16736$ Дж/моль (вблизи асимптоты). Состав выражен в молях в расчете на 100 молей исходных Hg и O_2 . Согласно данным табл. 4, содержание HgO в паре составляет 0.96–1.35 %, и поэтому не удивительно, что кривая на рис. 4 имеет относительно слабый минимум, и доверительная область для ΔH_{298} не ограничена сверху. Примечательно, что при такой малой концентрации HgO этот минимум вообще наблюдается.

На основании полученных значений энтальпии реакции (1) и энтальпии образования $\text{HgO}(к)$ и $\text{Hg}(г)$ из [4] были определены следующие значения энтальпии образования $\text{HgO}(г)$ и энтальпии сублимации HgO :

$$\Delta_f H(\text{HgO}(г) 298.15) = 46.66 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_s H(\text{HgO}(к) 298.15) = 137.45 \text{ кДж/моль}.$$

Величина $\Delta_f H(\text{HgO}(г) 298.15)$ близка к оценке, полученной ранее [7] (48.12 кДж/моль), и несколько выше величины, предложенной в [4] (41.84 кДж/моль), а энтальпия сублимации хорошо согласуется с величиной 140 ± 10 кДж/моль, полученной в работе [7] по данным ТГ–ДСК анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M. // Nature. 1993. **362**. P. 226.
2. Grade M., Hirschwald W. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1982. **86**. P. 899.
3. Butler R., Kats S., Snelton A., Stephens J.B. // J. Phys. Chem. 1979. **83**. P. 2578.
4. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Washington D.C., 1985
5. Ковба В.М., Тополь И.А. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер 2, Химия. 1992. **33**. С. 122.
6. Taylor G.B., Hulett G.A. // J. Phys. Chem. 1950. **17**. P. 565.
7. Горбачева М.В., Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Рудный Е.Б., Русин А.Д. // ЖФХ. 1998 (в печати)
8. Русин А.Д., Яковлев О.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2, Химия. 1973. **14**. С. 541.
9. Русин А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2, Химия. 1976. **17**. С. 32.
10. Русин А.Д. / Обратная равновесная задача в тензиметрии. В сб. Математические методы в химической термодинамике / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск, 1982. С. 125.

Поступила в редакцию 10.07.97