

**ОТВЕТСТВЕННАЯ СЛУЖБА СТАНДАРТНЫХ И СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ**

**ФИЗИЧЕСКИЕ**

---

**КОНСТАНТЫ**

---

**И СВОЙСТВА**

---

**ВЕЩЕСТВ**

---

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ  
И МАТЕРИАЛОВ**

**ВЫПУСК**

**2**

КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА  
СТАНДАРТНЫХ И СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

*Серия: сборники „Физические константы и свойства  
веществ“*

---

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

ВЫПУСК 2

ИЗДАТЕЛЬСТВО КОМИТЕТА СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ  
ПРИБОРОВ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

Москва — 1970

*Ответственный редактор сборника  
канд. техн. наук В. А. РАБИНОВИЧ*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы резко возросла потребность науки и техники в справочных данных о теплофизических свойствах веществ, используемых в различных агрегатных состояниях, одновременно повысились и требования к точности этих данных.

Сообщения об уже выполненных работах находятся во множестве научных журналов. И в то же время проектные организации все чаще предъявляют запросы, которые не могут быть удовлетворены только на основе имеющихся литературных данных. Причина этого заключается прежде всего в том, что изучение свойств веществ часто проводится бессистемно, разрозненными исследователями, чьи усилия не объединены общностью целей. В большинстве случаев задача ограничивается получением справочных данных в пределах узкой области параметров состояния, обусловленной конкретным заказом. При этом обычно не принимается во внимание проблема исследования свойств вещества в целом.

Единственным веществом, термодинамические свойства которого, начиная с 1920 г., изучались по международной программе, является водяной пар. Важно подчеркнуть, что задачей программы была не только координация научных работ в этой области, но и унификация издаваемых в разных странах таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара. Этой цели служили таблицы опорных точек (так называемые скелетные таблицы), которые периодически пересматривались и утверждались международными конференциями. Скелетные таблицы являются результатом анализа и усреднения экспериментальных и расчетных данных, полученных исследователями разных стран, и представляют собой «макеты», по которым могут быть путем интерполяции (обычно с помощью уравнений) рассчитаны более подробные таблицы, непосредственно используемые в науке и технике. При этом все таблицы, укладываемые в допуски скелетных, имеют статус международных.

Успешное завершение международной программы привлекло внимание научной общественности к проблеме изучения теплофизических свойств жидкостей и газов в целом. Сложность проблемы заключается в том, что количество чистых веществ и их смесей, подлежащих исследованию, чрезвычайно велико, а существующие методы обобщенного описания свойств веществ не всегда точны. Ясно, что самое широкое международное сотрудничество в этом случае еще более необходимо, чем при изучении одного вещества.

По инициативе Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1964 г. была организована Международная комиссия по разработке таблиц теплофизических свойств технически важных веществ. Комиссия приняла решение о создании рабочих групп, которые должны работать над составлением скелетных таблиц для одного или нескольких близких по свойствам веществ. Осуществление этого проекта рассчитано примерно на десять лет.

В соответствии со структурой Международной комиссии в нашей стране организована Советская комиссия по разработке таблиц теплофизических свойств технически важных газов и в ее составе рабочие группы первой очереди, целью которых является систематическое изучение теплофизических свойств следующих веществ: воздуха и его основных компонентов (азот, кислород); водорода и одноатомных газов (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон); углеводородов (прежде всего метан, этан, этилен); двуокиси углерода.

Выбор способа табулирования наиболее ответствен при выполнении данной программы. Поэтому комиссия сочла необходимым организовать еще одну «первоочередную» рабочую группу (пятую) по созданию рациональных методов расчета и составлению таблиц теплофизических свойств. В задачу этой группы входит также выработка рекомендаций относительно обязательных требований к порядку публикаций экспериментальных данных. В публикациях необходимо приводить не только сглаженные, но и исходные данные, подробно описывать экспериментальные установки, порядок проведения эксперимента, единым способом оценивать его точность и т. д. В список веществ, намеченных для исследования последующими группами, включены щелочные металлы, фреоны, галогены и их гидриды, органические теплоносители, а также некоторые бинарные и многокомпонентные смеси.

Изучение теплофизических свойств технически важных газов и жидкостей является частью исследований, проводимых в Советском Союзе по программе ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов».

Подавляющее число работ, включенных в настоящий сборник, отражает результаты исследований, проводимых в различных базовых организациях ГСССД в соответствии с программой Советской комиссии. Однако работы, помещенные здесь, представляют собой промежуточное звено в системе исследований, завершением которых будут подробные международные таблицы теплофизических свойств технически важных веществ.

При отборе представленных работ отклонялись статьи с весьма приближенными, скорее оценочными данными. Вместе с тем сборник содержит несколько экспериментально-методических работ. Публикация их связана с желанием стимулировать именно экспериментальное направление в исследовании теплофизических свойств.

В дальнейших выпусках предполагается еще полнее отражать работу ГСССД в области теплофизики и деятельность Советской комиссии по разработке таблиц теплофизических свойств технически важных газов.

**В. СЫЧЕВ,**

*председатель Советской комиссии  
по разработке таблиц теплофизических  
свойств технически важных газов.*

УДК 541.27

*А. А. Вассерман, В. И. Недоступ, В. Ф. Погорелов*

## ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОИССЛЕДОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

При расчетах технологических процессов часто необходимы  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные жидкостей. Поскольку экспериментальное исследование термических свойств веществ в жидком состоянии чрезвычайно трудоемко, представляет интерес возможность определения плотности малоисследованных жидкостей по хорошо изученным данным.

Предлагаемый способ основан на использовании закона соответственных состояний и данных для надежно исследованного базисного вещества. На основании этих данных можно с приемлемой точностью экстраполировать в область высоких плотностей сверхкритические изотермы исследуемого вещества, на которых для большинства технически важных газов имеются опытные величины. В дальнейшем по экстраполированным данным могут быть построены изохоры, которые можно провести в область докритических температур, учитывая при этом, для достоверности конфигурации изохор, свойства исследуемого вещества в состоянии насыщения и данные для базисного вещества.

Указанные построения могут быть проиллюстрированы на примере азота и аргона. Для азота, выбранного в качестве базисного вещества, имеются опытные данные в области газа и жидкости примерно до трех критических плотностей, а также уравнения состояния [1, 2], описывающие эти данные. Экспериментальные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные для газообразного аргона охватывают интервал плотностей до 2,1 критической и отображены уравнением состояния [1]. Жидкий аргон исследован экспериментально только до давления 300 бар, однако в работе [3] опытные данные были экстраполированы до 500 бар. Проверка способа на примере указанных веществ позволяет одновременно оценить и надежность данных работы [3].

Эффективное применение термодинамического подобия при плотностях, соответствующих плотности жидкости, стало возможным благодаря выбору опорных точек подобия на кривой Бойля [4]. Поэтому уравнения состояния для газообразных азота и аргона были преобразованы в используемые нами координаты коэффициента сжимаемости  $z$ :  $\omega = p/\rho_0$ ,  $\tau = T/T_0$  с помощью параметров опорных точек подобия, выбранных на кривой Бойля при значении  $z_0 = 0,3$ . Температура и плотность опорных точек подобия, определенные по опытным данным, равны: для азота  $T_0 = 131,62^\circ\text{K}$ ,  $\rho_0 = 0,4214 \text{ г/см}^3$ ; для аргона  $T_0 = 157,55^\circ\text{K}$ ,  $\rho_0 = 0,7149 \text{ г/см}^3$ .

С помощью преобразованных уравнений состояния были рассчитаны приведенные давления  $\pi = p/p_0$  азота и аргона на десяти изотермах в интервале приведенных параметров  $\tau = 1,0-2,5$  и  $\omega = 0,1-1,6$ , в котором имеются опытные данные для обоих газов. Отклонения от закона соответственных состояний могут быть охарактеризованы величинами отношений  $\pi_{N_2}/\pi_{Ar}$ . Из рис. 1, на котором представлены указанные величины в зависимости от приведенного давления азота, видно, что они отличаются от единицы на 2—8%. На шести изотермах в интервале  $\tau = 1,0-1,5$  отношения  $\pi_{N_2}/\pi_{Ar}$  при одинаковых  $\pi_{N_2}$  практически совпадают и только при дальнейшем росте температуры систематически уменьшаются.

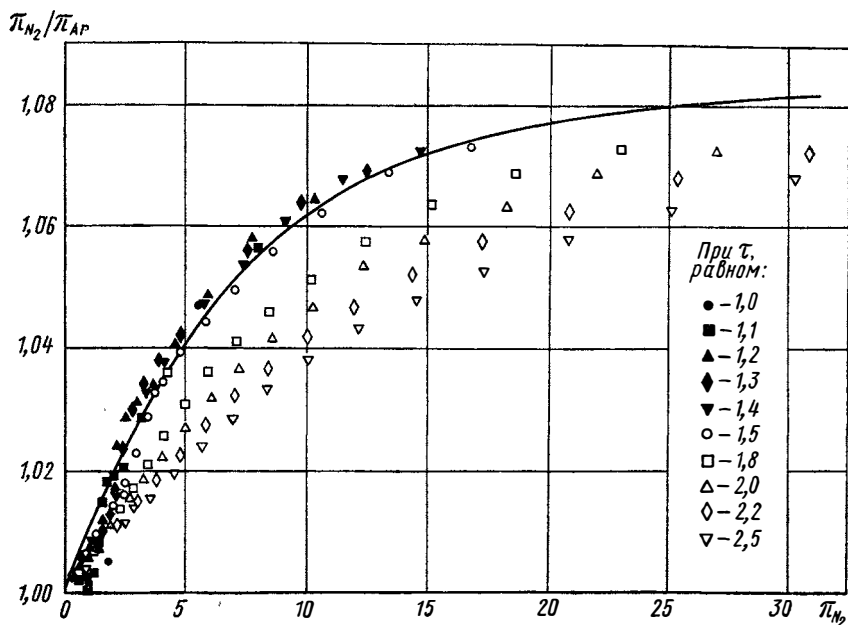


Рис. 1. Отношения приведенных давлений азота и аргона в соответственных состояниях в зависимости от приведенного давления азота.

Для построения изохор жидкости достаточно располагать данными при высоких плотностях на нескольких околукритических изотермах. Поэтому нами не учитывалось влияние температуры на отношение  $\pi_{N_2}/\pi_{Ar}$ , а построена обобщенная кривая по данным в интервале  $\tau = 1,0-1,5$ . Кривая экстраполирована графически до значения  $\pi_{N_2} = 30$  с учетом формы кривых отношений  $\pi_{N_2}/\pi_{Ar}$  для более высоких температур, где имеются данные во всем интервале давлений. Обобщенная кривая описана уравнением

$$\frac{\pi_{N_2}}{\pi_{Ar}} = 1 + 1,091 \cdot 10^{-2} \pi_{N_2} - 6,229 \cdot 10^{-4} \pi_{N_2}^2 + 1,709 \cdot 10^{-5} \pi_{N_2}^3 - 1,804 \cdot 10^{-7} \pi_{N_2}^4. \quad (1)$$

Затем были рассчитаны величины  $\pi$  для азота на шести изотермах в интервале  $\tau = 1,0-1,5$  и  $\omega = 1,7-2,0$  и определены по уравнению (1) приведенные давления газообразного аргона для указанного интервала плотностей.

Получив в результате экстраполяции изотерм данные о сжимаемости газа до  $\omega = 2,0$ , можно приступить к построению изохор жидкости. С этой целью для выбранных значений плотности были определены

термические свойства жидкого аргона на кривой насыщения по сглаженным опытным данным, приведенным в работе [1], а для плотности  $\omega=2,0$ —на кривой затвердевания по опорным данным [3]. Кроме этого, были определены величины коэффициента сжимаемости жидкого азота на изохорах  $\omega=1,7-2,0$ . Затем выполнялось совместное построение изохор азота и аргона, при котором соблюдалось подобие их конфигурации и обеспечивалось плавное изменение отношений  $z$  обоих веществ в соответственных состояниях в зависимости от плотности  $z$  и температуры. На рис. 2 представлены изохоры аргона и азота.

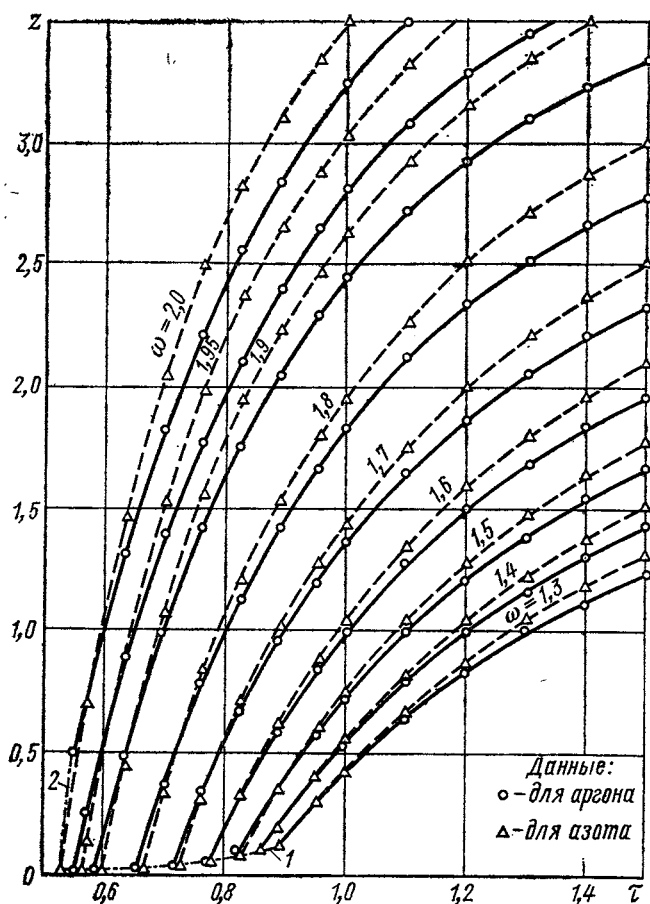


Рис. 2. Изохоры азота и аргона в безразмерных координатах:

1—кривая насыщения; 2—кривая затвердевания.

На основании полученных данных рассчитывались давления жидкого аргона при температурах  $90-150^{\circ}\text{K}$ . Затем путем графической интерполяции на изотермах были определены величины плотности, соответствующие круглым давлениям, и сопоставлены с опорными данными [3]. Из табл. 1 видно, что более половины полученных значений плотности согласуются с опорными в пределах  $\pm 0,1\%$ , а максимальное расхождение составляет  $0,33\%$ . Следует заметить, что в интервале давлений  $350-500 \text{ бар}$ , где данные [3] получены экстраполяцией изотерм жидкости, отклонения остаются такими же, как и в диапазоне давлений, охваченном экспериментом—это можно рассматривать как свидетельство надежности экстраполированных величин.



Сопоставление полученных значений плотности жидкого аргона (строка 2) с опорными данными [3] (строка 1),  $г/см^3$ 

$P$ , бар	$\rho$ при $T$ , °K						
	90	100	110	120	130	140	150
20	1,382	1,317	1,247	1,167	—	—	—
	1,380	1,316	1,247	1,166	—	—	—
40	1,389	1,325	1,258	1,182	1,092	0,967	—
	1,387	1,324	1,257	1,180	1,091	0,968	—
60	1,395	1,333	1,267	1,196	1,113	1,009	—
	1,394	1,332	1,267	1,193	1,112	1,010	—
80	1,400	1,340	1,277	1,208	1,131	1,039	—
	1,400	1,339	1,276	1,206	1,130	1,040	—
100	1,406	1,348	1,285	1,219	1,147	1,064	0,963
	1,406	1,346	1,285	1,217	1,145	1,065	0,963
120	1,411	1,354	1,294	1,230	1,161	1,084	0,995
	1,411	1,353	1,293	1,228	1,160	1,085	0,996
140	1,416	1,361	1,302	1,241	1,174	1,102	1,021
	1,417	1,360	1,301	1,238	1,172	1,102	1,023
170	1,425	1,370	1,315	1,255	1,192	1,125	1,053
	1,245	1,369	1,313	1,252	1,190	1,124	1,054
200	1,432	1,379	1,326	1,269	1,209	1,146	1,079
	1,433	1,378	1,324	1,265	1,206	1,144	1,080
250	—	1,393	1,343	1,289	1,233	1,175	1,116
	—	1,392	1,340	1,285	1,230	1,173	1,115
300	—	1,406	1,358	1,307	1,255	1,202	1,146
	—	1,406	1,356	1,304	1,252	1,198	1,144
350	—	1,419	1,372	1,324	1,274	1,223	1,172
	—	1,419	1,370	1,320	1,271	1,220	1,170
400	—	1,430	1,384	1,338	1,291	1,243	1,195
	—	1,432	1,384	1,335	1,289	1,241	1,193
450	—	—	1,397	1,352	1,306	1,261	1,215
	—	—	1,396	1,350	1,305	1,259	1,213
500	—	—	1,408	1,365	1,321	1,277	1,234
	—	—	1,408	1,364	1,320	1,276	1,232
$\delta Q_{\text{ср}}, \%$	0,08	0,08	0,11	0,22	0,17	0,16	0,14
$\delta Q_{\text{макс}}, \%$	0,14	0,15	0,22	0,32	0,25	0,33	-0,20

Вполне удовлетворительное согласование полученных значений плотности жидкого аргона с данными [3] подтвердило надежность изложенного способа, что позволило применить его для получения опорных  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данных жидкого воздуха, почти не исследованного экспериментально.

По уравнению состояния воздуха [1] были рассчитаны приведенные давления на восьми изотермах в интервале приведенных температур  $\tau=1,0905-2,1810$  ( $T=150-300^\circ\text{K}$ ) и плотностей  $\omega=0,1384-1,5221$ . В качестве опорной точки подобия для воздуха, как и в предыдущем случае, была выбрана точка на кривой Бойля при значении  $z_0=0,3$  с координатами  $T_0=137,55^\circ\text{K}$ ,  $\rho_0=0,4522$   $г/см^3$ . Для тех же значений  $\omega$  и  $\tau$  были определены значения  $\pi_N$ , и вычислены отношения  $\pi_N/\pi_B$  в соответственных состояниях.

На рис. 3 построены указанные отношения в функции от приведенного давления азота. Из рисунка видно, что величины  $\pi_{N_2}/\pi_B$  меньше отличаются от единицы, чем аналогичные величины для азота и аргона (рис. 1), и в рассматриваемой области изменения параметров не превышают 1,021. В интервале  $\tau=1,0905-1,4540$  ( $T=150-200^\circ\text{K}$ ) эти отношения не обнаруживают зависимости от температуры, и только с ее

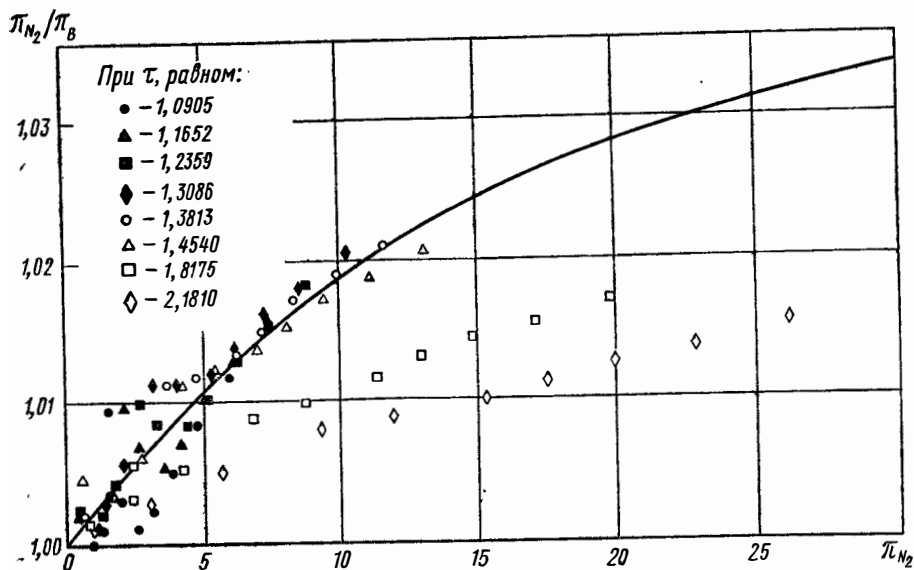


Рис. 3. Отношения приведенных давлений азота и воздуха в соответственных состояниях в зависимости от приведенного давления азота.

повышением такая зависимость наблюдается. Для указанного интервала температур проведена обобщающая кривая, которая экстраполирована графически до давления  $\pi_{N_2} = 30$ . При этом учитывался характер зависимости  $\pi_{N_2}/\pi_B$  на изотермах  $T=250$  и  $300^\circ\text{K}$ , данные для которых охватывают большую часть рассматриваемого интервала давлений. Построенная кривая описана уравнением

$$\frac{\pi_{N_2}}{\pi_B} = 1 + 2,45 \cdot 10^{-3} \pi_{N_2} - 6,75 \cdot 10^{-5} \pi_{N_2}^2 + 7,5 \cdot 10^{-7} \pi_{N_2}^3. \quad (2)$$

В дальнейшем были рассчитаны приведенные давления азота на шести изотермах в интервале  $\tau=1,0905-1,4540$  и  $\omega=1,5913-1,9372$  и затем по уравнению (2) найдены значения приведенного давления газообразного воздуха при плотностях, соответствующих плотностям жидкости.

Необходимые для построения изохор жидкого воздуха термические свойства в состоянии насыщения приняты нами по данным [1], при этом значения плотности  $\rho'$  были несколько скорректированы с помощью новой опорной точки на кривой Бойля. Для уточнения конфигурации этих изохор были использованы  $p, v, T$ -данные для жидкого азота. При построении изохор воздуха обращалось внимание на то, чтобы конфигурация одноименных изохор воздуха и азота была идентичной и отношения величин  $z$  обоих веществ в соответственных состояниях изменялись плавно по изотермам и изохорам. Полученные значения коэффициента сжимаемости воздуха приведены в табл. 2.

Поскольку при разработке опорных  $p, v, T$ -данных для воздуха учитывались отклонения от закона соответственных состояний, можно полагать, что погрешность полученных данных не превышает 0,2—0,5%

по плотности. Это подтверждается сопоставлением опорных значений плотности с немногочисленными опытными данными Михельса и соавторов [5] (табл. 3).

Таблица 2

Опорные значения коэффициента сжимаемости воздуха

$\rho/\rho_{кр}^*$	z при T, °K						
	75	80	85	90	95	100	105
2,40	—	—	—	—	—	—	0,142
2,50	—	—	—	—	—	0,179	0,453
2,60	—	—	—	—	0,268	0,573	0,835
2,70	—	—	—	0,403	0,748	1,040	1,288
2,80	—	0,126	0,604	1,002	1,326	1,610	1,860
2,85	—	0,512	0,970	1,344	1,663	1,950	2,177
2,90	0,408	0,938	1,368	1,725	2,038	2,310	2,540
2,95	0,916	1,424	1,804	2,149	2,447	2,710	—

Продолжение

$\rho/\rho_{кр}^*$	z при T, °K						
	110	115	120	125	130	135	140
1,4	—	—	—	—	—	0,2655	0,3315
1,5	—	—	—	—	—	0,2625	0,3339
1,6	—	—	—	—	0,190	0,2694	0,3467
1,7	—	—	—	—	0,201	0,2889	0,3728
1,8	—	—	—	—	0,229	0,3248	0,4156
1,9	—	—	—	0,168	0,278	0,3816	0,4794
2,0	—	—	0,105	0,233	0,354	0,4652	0,5695
2,1	—	—	0,194	0,333	0,462	0,5829	0,6924
2,2	—	0,160	0,322	0,470	0,609	0,7360	0,8543
2,3	0,145	0,339	0,508	0,665	0,807	0,935	1,054
2,4	0,376	0,580	0,756	0,911	1,052	1,184	1,303
2,5	0,692	0,889	1,062	1,220	1,359	1,489	1,606
2,6	1,057	1,258	1,427	1,582	1,725	1,852	1,966
2,7	1,502	1,690	1,861	2,012	2,153	2,275	2,391
2,8	2,072	2,253	2,408	2,546	2,671	2,787	2,897

\* $\rho_{кр}$  — критическая плотность.

Таблица 3

Сопоставление опорных значений плотности жидкого воздуха с экспериментальными данными [5]

T, °K	p бар	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		$\delta\rho$ , %
		эксп.	опорн.	
132,15	37,55	0,3962	0,3980	0,45
—	43,90	0,5088	0,5079	—0,18
130,15	37,10	0,5096	0,5106	0,20
128,15	49,21	0,5886	0,5889	0,05
—	104,6	0,6609	0,6611	0,03
—	206,3	0,7235	0,7223	—0,17
118,15	39,30	0,6684	0,6670	—0,21
—	125,9	0,7309	0,7285	—0,33

Таким образом,  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные, полученные по описанной методике, отличаются достаточной надежностью и могут быть использованы в качестве опорных при составлении уравнений состояния для малоисследованных жидкостей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
2. Вассерман А. А., Рабинович В. А. ИФЖ, 12, 342 (1967).
3. Вассерман А. А., Рабинович В. А., ИФЖ, 13, 190 (1967).
4. Казавчинский Я. З. ДАН СССР, 161, № 5, 1127 (1965).
5. Michels A., Wassenaar T., Levelt J. M., De Graaff W. «Appl. Scient. Res», A4, 381 (1954).

УДК 541.27

Е. В. Поляков, Д. С. Циклис

### КОРРЕЛЯЦИЯ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ АЗОТА И ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Измерение сжимаемости азота при давлениях до 10000 атм и температурах до 400°C описано в работе [1]. Для расчета термодинамических свойств азота по объемным данным нужно располагать значениями  $(\partial v/\partial T)_p$ ;  $(\partial v/\partial p)_T$ ;  $(\partial^2 v/\partial p^2)_T$ . С ростом давления кривизна изотерм и изобар (в координатах  $v-p$  и  $v-T$ ) уменьшается, и при высоких давлениях трудно найти точные значения производных непосредственным дифференцированием мольного объема газа по температуре и давлению.

Деминг и Шуп [2—4] предложили дифференцировать не объемные функции, а корректирующие  $\Delta$  и  $\alpha$  на том основании, что линии  $\Delta = f(T)$  и  $\alpha = f(T)$  обладают значительной кривизной. Эта методика удобна при небольших давлениях, когда значения  $\Delta$  и  $\alpha$  гораздо меньше величин мольного объема газа. В этом случае ошибки при вычислении производных значительно уменьшаются. При более высоких давлениях значения  $\Delta$  и  $\alpha$  становятся сравнимыми со значениями мольного объема газа, и методика Деминга и Шуп утрачивает смысл. В этом случае термодинамические свойства газов целесообразнее рассчитывать по уравнениям состояния.

Для описания данных о сжимаемости азота было испробовано несколько типов уравнений состояния. Розен предложил приближенное уравнение состояния [5], которое описывает данные о сжимаемости азота в интервале температур 0—200°C и давлений 1000—6000 атм с точностью  $\pm 2,2\%$ .

В единицах Амага уравнение имеет вид

$$\delta = \frac{p v}{p_0 v_0} = \alpha_0 + \beta_0 p + \bar{\mu}_p \frac{T}{273}, \quad (1)$$

$$\text{где } \alpha_0 = \frac{A}{p_0 v_0} = 0,182;$$

$$\beta_0 = \frac{B}{p_0 v_0} = 1,110 \cdot 10^{-3};$$

$$\bar{\mu}_p = \frac{C}{R} = 1,229;$$

$A$ ,  $B$  и  $C$  — константы;  
 $R$  — газовая постоянная.

По уравнению (1) были рассчитаны значения мольных объемов азота в интервалах температур 21,5—400°C и давлений 1000—10000 атм. Отклонения мольных объемов азота  $\Delta_v = \frac{v_{\text{выч}} - v_{\text{эксп}}}{v_{\text{эксп}}} \cdot 100\%$ , вычисленных по уравнению (1), от определенных экспериментально (рис. 1) доходят при 10000 атм до 8%.

Ротт [6] опубликовал уравнение состояния для сильно сжатого газа

$$\ln \frac{p - \frac{RT}{v}}{A} = C \frac{r_m - r}{T}, \quad (2)$$

где  $p$  — давление газа, атм;  
 $v$  — объем, см<sup>3</sup>/моль;  
 $T$  — температура, °К;  
 $R$  — газовая постоянная;

$$r = \sqrt[3]{v};$$

$A$ ,  $C$  и  $r_m$  — константы.

Уравнение (2) выведено теоретически. Но трудности математического характера настолько велики, что автор предпочел найти значения констант  $A$ ,  $C$  и  $r_m$  эмпирическим путем. Для азота  $A = 13238$ ,  $C = 1290,9$  и  $r_m = 2,84$ .

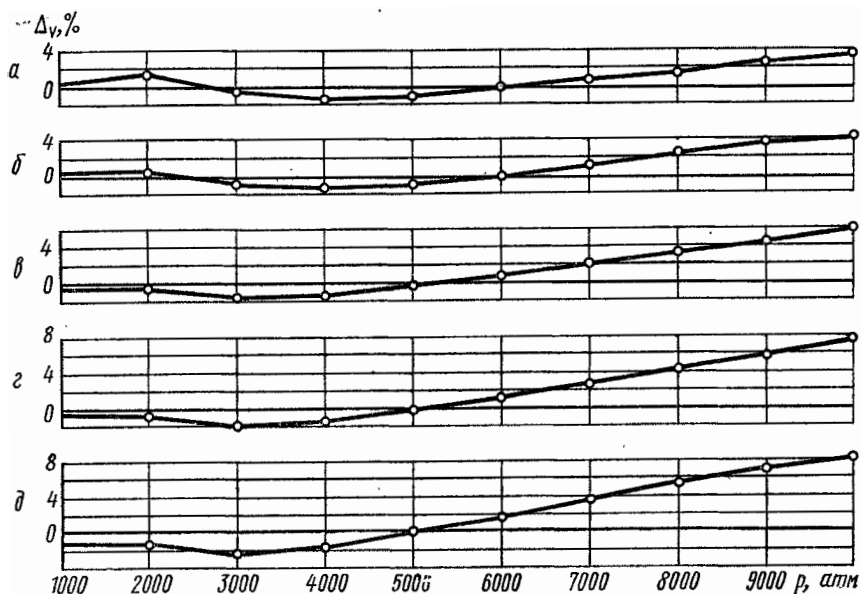


Рис. 1. Отклонения мольных объемов азота, вычисленных по уравнению Ротта, от определенных экспериментально при  $t$ , °С:  
 а—400; б—300; в—200; г—100; д—21,5.

С помощью этого уравнения автор описал сжимаемость аммиака (среднее отклонение  $\pm 0,82\%$ ) и азота (среднее отклонение  $\pm 0,79\%$ ) в интервалах давлений 3000—10000 атм и температур 50—100°C.

Мы экстраполировали уравнение (2) до температуры 400°C и давления 10000 атм. Расчеты показали, что отклонения мольных объемов азота, вычисленных по уравнению (2), от определенных экспериментально (рис. 2) при 10000 атм составляют  $-2,4\%$ . Величины от-

клонений растут с ростом температуры и уменьшением давления. В интервале температур 200—400°C и давлений 3000—7000 атм уравнение (2) неудовлетворительно описывает данные о сжимаемости азота.

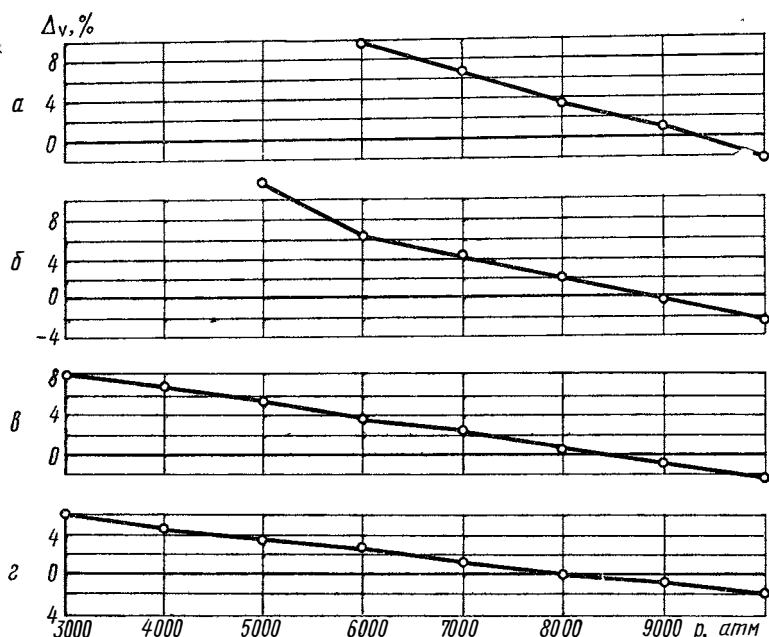


Рис. 2. Отклонения мольных объемов азота, вычисленных по уравнению Ротта, от определенных экспериментально при  $t, ^\circ\text{C}$ :  
 $a$ —400;  $б$ —300;  $в$ —200;  $г$ —150.

В последнее время все большее распространение получают уравнения, составляемые по методике Казавчинского [7, 8]. Таким уравнением является известное уравнение Вассермана [9] для азота

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \Psi + \gamma \varphi;$$

$$\sigma = p v / RT; \quad \tau = T / T_{\text{кр}}; \quad \omega = \rho / \rho_{\text{кр}}; \quad T_{\text{кр}} = 126,25^\circ\text{K};$$

$$\rho_{\text{кр}} = 0,2952 \text{ кг/дм}^3; \quad R = 296,77 \text{ дж/(кг} \cdot \text{град)};$$

$$\alpha_0 = \sum_{n=1}^9 a_n \omega^n; \quad \alpha_1 = 1 + \sum_{n=1}^7 b_n \omega^n; \quad \beta = \sum_{n=1}^7 c_n \omega^n;$$

$$\gamma = \sum_{n=1}^7 d_n \omega^n; \quad \Psi = \sum_{n=1}^5 \frac{e_n}{\tau^n}; \quad \varphi = \sum_{n=1}^5 \frac{f_n}{\tau^n}, \quad (3)$$

где  $a_n, b_n, c_n, d_n, e_n, f_n$  — коэффициенты.

Уравнение (3) правильно передает все особенности термодинамического поведения азота до температуры 1000°C и давления 1000 бар. Автор [9] проверил уравнение (3) по 432 точкам, причем среднее отклонение  $\sigma_{\text{ср}}$  составляет  $\pm 0,12\%$ .

Мы экстраполировали уравнение (3) до давлений 10000 атм. На электронно-вычислительной машине были рассчитаны значения  $\sigma_{\text{выч}}$  и сравнены со значениями  $\sigma_{\text{эксп}}$ , вычисленными из опытных данных (рис. 3).

Для вычисления  $\sigma_{\text{аксп}}$  при 1000 атм были использованы данные Бартлетта [10], при температурах 50, 100 и 150°C и давлениях до 6000 атм — данные Бенедикта [11], а выше 6000 атм — наши данные [12]. Для всех остальных температур и давлений использованы данные работы [1].

Расчеты показали, что уравнение (3) передает экспериментальные данные до давлений 3000 атм с точностью 0,1—1,72% в интервале температур 50—400°C. При температурах 300—400°C его можно с тем же успехом применять до давлений 5000 атм. При более высоких давлениях расхождения с опытными данными быстро возрастают и достигают 200%.

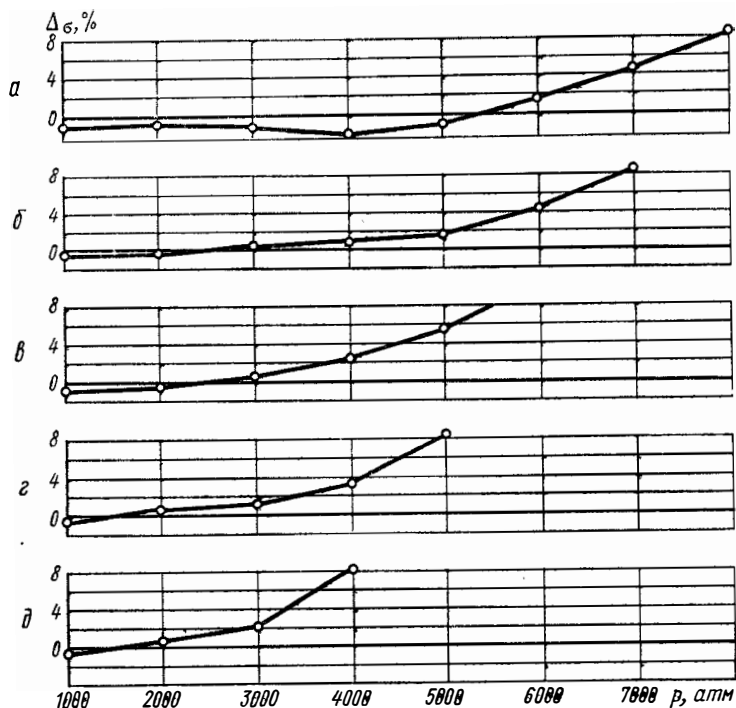


Рис. 3. Отклонения величин  $\sigma$ , вычисленных по уравнению Вассермана, от найденных из экспериментальных данных при  $t$ , °C:  
 а—400; б—300; в—200; г—100; д—0.

Таким образом, имеющиеся в литературе уравнения состояния азота не передают его свойства при давлениях выше 6000 атм и температурах выше 200°C с точностью эксперимента.

Исходя из предположения о том, что свойства сильно сжатых газов и жидкостей близки, мы предприняли попытку описать свойства сильно сжатых газов теми же уравнениями, что и свойства сильно сжатых жидкостей. Одним из авторов установлено [12], что уравнение Гейта передает сжимаемость азота при давлениях 3000—10000 атм и температурах 50—150°C и сжимаемость аммиака [13] при давлениях 1000—10000 атм и тех же температурах с точностью эксперимента.

Для изотермической сжимаемости уравнение Гейта [14] имеет вид

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{C'}{B + p} \quad (4)$$

и соответственно в интегральной форме

$$\frac{v-v_0}{v_0} = C \ln \frac{B+p}{B+p_0} \quad (5)$$

Здесь  $v_0$  — начальный объем, служащий нулем отсчета;  
 $p_0$  — давление, соответствующее этому объему;  
 $v$  — объем при давлении  $p$ ;

$$C = \frac{C'}{v_0},$$

$C'$  и  $B$  — константы.

Уравнение (5) хорошо передает сжимаемость жидкостей [14—20], твердых тел [21] и газов [12—18].

Установлено, что константа  $B$  зависит только от температуры [15—21], а константа  $C$  — от природы вещества. Правда, имеется указание [15, 22], что  $C$  в некоторой степени зависит от температуры. Гибсон [19] установил, что константа  $C$  одинакова для ряда родственных веществ, например, бензола, хлорбензола, бромбензола, анилина.

Уравнение Тэйта обсуждалось неоднократно [23, 24], но природа констант  $C$  и  $B$  все еще не ясна.

Гибсон и Кинкайд [25] предполагают, что независимость  $C$  от температуры и факт, что  $C$  мало зависит от природы жидкости, говорят о связи ее с отталкивательными силами. Тогда  $B$  можно связывать с силами притяжения в жидкости, которое уравнивается молекулярным отталкиванием. С увеличением температуры  $B$  должна уменьшаться и в критической точке вещества менять свой знак. Действительно, в работе [13] указано, что константа  $B$  для аммиака меняет свой знак при температуре около  $115^\circ\text{C}$ , т. е. вблизи критической точки аммиака ( $133^\circ\text{C}$ ).

Симха и Хадден [23] считают, что  $B$  родственна плотности энергии сцепления в жидкости.

Атанов [20] показал, что при критической температуре значение константы  $B$  равно утроенному критическому давлению и на основании этого отождествил  $B$  с внутренним давлением жидкости.

Недостатком уравнения Тэйта является то, что оно приводит к отрицательным объемам при достаточно высоких давлениях [26] (порядка  $10^6$  атм).

Макдональд и Барлоу [27] предложили модифицированное уравнение, свободное от этого недостатка

$$v/v_0 = (1 + n \beta_0 P)^{-\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

где  $p = P - p_0$ ;  
 $n = r - 1$ ;

$$r = \frac{1}{C}; \quad \beta_0 = [r(p_0 + B)]^{-1};$$

$C$  и  $B$  — константы уравнения (5).

Уравнение (6) передает почти все данные Бриджмена по сжимаемости твердых тел и жидкостей [28]. Это уравнение было получено другими методами [29—31]. Однако до сих пор для жидкостей значения констант  $B$  и  $C$  приходится подбирать по опытным данным. Для твердых тел Гилварри [32] и Рябинин [33] получили совпадающие выражения

$$n = 2\gamma_{Av} + \frac{1}{3}, \quad (7)$$

где  $\gamma_{Av}$  — средняя величина параметра Грюнейзена для интересующей области давлений.



С учетом вышеизложенного было интересно проверить пригодность уравнений (5) и (6) для передачи данных о сжимаемости газов в широком интервале температур и давлений.

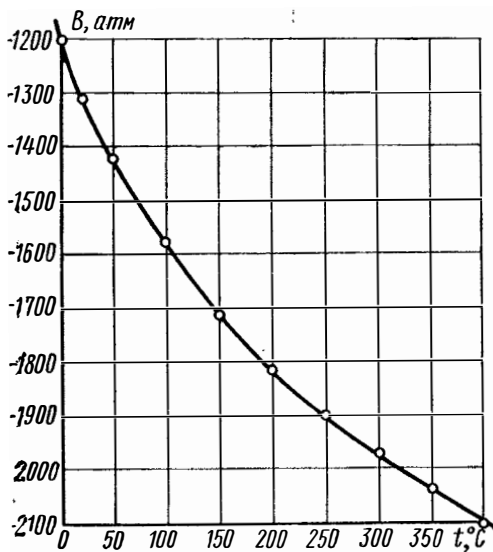


Рис. 4. Зависимость константы  $B$  от температуры.

По данным [1] и [11] были подобраны коэффициенты  $B$  и перенесены на график в координатах  $B-t$  (рис. 4). На эту же кривую с хорошей точностью легли значения константы  $B$  для температур 50, 100, 150°C, определенные в работе [12]. Значение константы  $C=0,1597$  взято из той же работы [12]. Сглаженные значения функции  $B$  для азота в интервале температур 0—400°C приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$B, \text{атм}$	$dB/dT, \text{атм}/^\circ\text{град}$
0	-1200	-6,00
25	-1326	-4,19
50	-1420*	-3,60
100	-1576*	-2,87
150	-1714*	-2,35
200	-1818	-1,95
250	-1900	-1,65
300	-1970	-1,41
350	-2036	-1,24
400	-2100	-1,12

\* Значения функции  $B$  взяты из работы [34].

По уравнению (5) были рассчитаны мольные объемы азота (табл. 1) в интервале температур 0—400°C и давлений 3000—12000 атм и сравнены с экспериментальными данными (рис. 5). Из рис. 5 видно, что отклонения носят случайный характер и не превышают точности эксперимента.

В табл. 2 приведены мольные объемы азота, рассчитанные по модифицированному уравнению (6). Сравнение данных табл. 1 и 2 с экспериментальными показывает, что уравнение (5) лучше описывает данные о сжимаемости азота, чем уравнение (6).

По уравнению Тэйта и известным термодинамическим соотношениям можно рассчитать значения некоторых термодинамических функций.

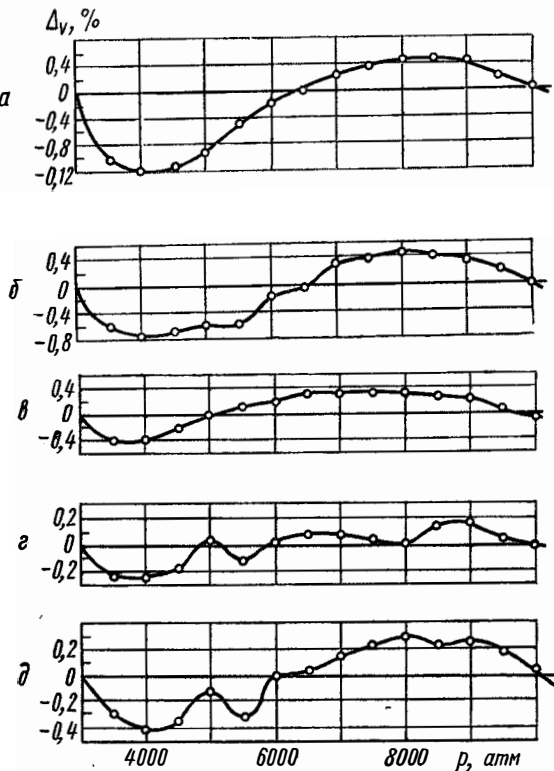


Рис. 5. Отклонения мольных объемов азота, вычисленных по уравнению Тэйта, от определенных экспериментально при  $t, ^\circ\text{C}$ :

$a-400; б-300; в-200; г-100; д-21,5$ .

Для летучести получено выражение [34]

$$\ln \frac{f}{f_0} = \frac{v_0}{RT} \{ [1 + C + C \ln(B + p_0)] p - p_0 - C[(B + p) \ln(B + p) - (B + p_0) \ln(B + p_0)] \}, \quad (8)$$

где  $f_0$  — летучесть при давлении  $p_0$ .

Таблица 1

Мольные объемы азота, рассчитанные по уравнению Гейта

$p$ атм	$t, ^\circ\text{C}$									
	0		100		200		300		400	
	Объем, см <sup>3</sup> /моль	Откл., %	Объем, см <sup>3</sup> /моль	Откл., %	Объем, см <sup>3</sup> /моль	Откл., %	Объем, см <sup>3</sup> /моль	Откл., %	Объем, см <sup>3</sup> /моль	Откл., %
3000	33,42	—	36,79	—	40,00	—	43,13	—	46,33	—
3500	32,11	-0,06	35,01	-0,23	37,75	-0,42	40,39	-0,61	43,06	-1,03
4000	31,06	-0,09	33,65	-0,24	36,08	-0,41	38,46	-0,75	40,80	-1,21
4500	30,19	-0,16	32,54	-0,18	34,77	-0,23	36,94	-0,70	39,07	-1,16
5000	29,43	-0,34	31,61	+0,03	33,67	-0,03	35,70	-0,61	37,67	-0,92
5500	28,77	-0,52	30,80	-0,13	32,74	+0,09	34,65	-0,60	36,49	-0,49
6000	28,18	-0,63	31,10	+0,03	31,93	+0,20	33,73	-0,21	35,48	-0,20
6500	27,66	—	29,47	+0,07	31,21	+0,32	32,93	-0,06	34,59	+0,03
7000	27,17	—	28,90	+0,07	30,54	+0,33	32,21	+0,30	33,79	+0,24
7500	26,73	—	28,38	+0,03	29,97	+0,33	31,55	+0,38	33,07	+0,36
8000	26,32	—	27,85	0,00	29,43	+0,34	30,96	+0,49	32,42	+0,43
8500	25,95	—	27,46	+0,14	28,93	+0,28	30,41	+0,43	31,81	+0,44
9000	25,59	—	27,05	+0,15	28,47	—	29,90	+0,37	31,26	+0,42
9500	25,26	—	26,67	+0,04	28,04	—	29,43	+0,24	30,74	+0,19
10000	24,95	—	26,31	0,00	27,64	—	28,98	0,00	30,26	+0,03
10500	24,65	—	26,01	—	27,26	—	28,57	—	29,80	—
11000	24,37	—	25,68	—	26,90	—	28,17	—	29,37	—
11500	24,11	—	25,38	—	26,56	—	27,80	—	28,97	—
12000	23,86	—	25,09	—	26,24	—	27,45	—	28,59	—

$$\Delta v = \frac{v_{\text{выч}} - v_{\text{эксп}}}{v_{\text{эксп}}} \cdot 100\%$$

Таблица 2

Объемы азота, рассчитанные по модифицированному уравнению  
Макдональда—Барлоу, см<sup>3</sup>/моль\*

$P, \text{ атм}$	$v \text{ при } t, ^\circ\text{C}$				
	0	100	200	300	400
4000	31,07	33,62	36,18	38,51	40,88
5000	29,48	31,67	33,87	35,89	37,94
6000	28,29	30,26	32,26	34,09	35,96
7000	27,35	29,17	31,03	32,74	34,49
8000	26,57	28,30	30,04	31,67	33,33
9000	25,92	27,55	29,23	30,79	32,38
10000	25,35	26,92	28,53	30,04	31,58
11000	24,86	26,37	27,93	29,39	30,88
12000	24,42	25,88	27,40	28,82	30,28

\* Давление 3000 атм принято за начало отсчета.

Дифференцируя (5) по  $T$  получим

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_{p_0} \left( 1 - C \ln \frac{B + p}{B + p_0} \right) - v_0 C \frac{d B}{d T} \left( \frac{1}{B + p} - \frac{1}{B + p_0} \right). \quad (9)$$

Комбинируя (9) с выражением для изотермического изменения энтропии, получим

$$\begin{aligned}
 s_{p,T} - s_{p_0,T} &= - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp = - \left\{ \left[ \left( \frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_{p_0} + \right. \right. \\
 &+ v_0 C \frac{dB}{dT} \frac{1}{B+p_0} \left. \right] \int_{p_0}^p dp - \left( \frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_{p_0} C \int_{p_0}^p \ln \frac{B+p}{B+p_0} dp - v_0 C \frac{dB}{dT} \int_{p_0}^p \frac{dp}{B+p} \left. \right\} = \\
 &= \left\{ \left[ \left( \frac{dv_0}{dT} \right)_{p_0} (1+C) + v_0 C \frac{dB}{dT} \frac{1}{B+p_0} \right] (p-p_0) - \left( \frac{dv_0}{dT} \right)_{p_0} C (B+ \right. \\
 &\left. + p) \ln \frac{B+p}{B+p_0} - v_0 C \frac{dB}{dT} \ln \frac{B+p}{B+p_0} \right\}. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Для изотермического изменения энтальпии получим

$$\begin{aligned}
 H_{p,T} - H_{p_0,T} &= \int_{p_0}^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = v_0 \int_{p_0}^p dp - v_0 C \int_{p_0}^p \ln \frac{B+p}{B+p_0} dp - \\
 &- T \int_{p_0}^p \left( \frac{dv}{dT} \right)_p dp = \left[ v_0 - T \left( \frac{dv_0}{dT} \right)_{p_0} \right] \left[ (p-p_0) (1+C) - C (B+ \right. \\
 &\left. + p) \ln \frac{B+p}{B+p_0} \right] - T v_0 C \frac{dB}{dT} \left[ \frac{p-p_0}{B+p_0} - \ln \frac{B+p}{B+p_0} \right]. \quad (11)
 \end{aligned}$$

Значения  $\left( \frac{dv_0}{dT} \right)_{p_0}$  и  $\frac{dB}{dT}$  определяли графическим дифференцированием. В координатах  $v_0$ — $T$  изобара  $p_0=3000$  атм (в пределах ошибки опыта) представляет собой прямую линию

$$\left( \frac{dv_0}{dT} \right)_{p_0} = 0,0317 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{град}) = \text{const.}$$

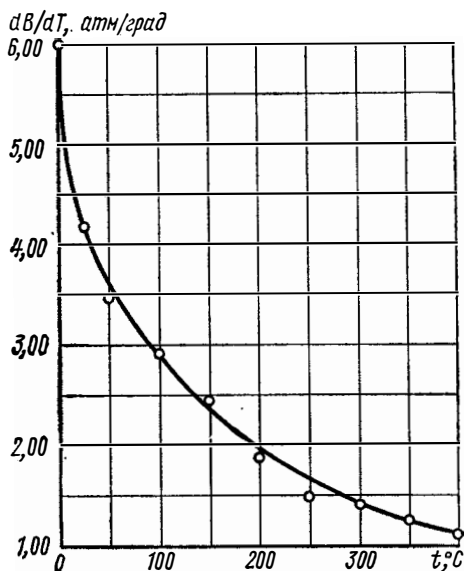


Рис. 6. Зависимость  $dB/dT$  от температуры.

Значения  $dB/dT$  сглаживались по температуре (рис. 6 и вывод на стр. 16).

По уравнениям (8), (10) и (11) на электронно-вычислительной машине были рассчитаны значения

$$\begin{aligned}
 f/f_0, (s_{p,T} - s_{p_0,T}) \text{ и} \\
 (H_{p,T} - H_{p_0,T}).
 \end{aligned}$$

Приняв за стандартное состояние азота при давлении 1 атм и температуре 273,15°К, мы рассчитали значения

$$\begin{aligned}
 f, (s_{p,T} - s_{273,16}^0) \text{ и} \\
 (H_{p,T} - H_{273,16}^0).
 \end{aligned}$$

Летучести, энтропии и энтальпии до давлений 300 атм и температур 200°С рассчитал Большаков [35] по данным [11]. Летучести азота при  $t=100^\circ\text{C}$  в интервале давлений 3000—10000 атм рассчитаны

Циклисом. Летучести, энтропии и энтальпии при  $t$  выше  $200^{\circ}\text{C}$  рассчитаны нами по данным [1, 5] графическим методом. Полученные значения функций сглаживали по температуре.

Результаты расчета приведены в табл. 3—5. Они показали, что уравнение Тэйта описывает с необходимой точностью не только мольные объемы азота в широком интервале температур и давлений, но и его термодинамические свойства. Расхождения между значениями  $H_{p,T} - H_{273,16}^0$ , приведенными в работе [36], и нашими не превышают 2,5% при 10000 атм, а расхождения между значениями  $(s_{p,T} - s_{273,16}^0) - 2,17\%$ .

Таблица 3

## Летучести азота, атм

$p, \text{ атм}$	$f \cdot 10^{-4}$ при $t, ^{\circ}\text{C}$				
	0	100	200	300	400
3000	5,45	3,15	2,21	1,71	1,44
3500	11,32	5,66	3,65	2,66	2,16
4000	22,89	9,91	5,87	4,05	3,15
4500	45,33	17,02	9,27	6,05	4,52
5000	88,16	28,76	14,41	8,89	6,40
5500	168,8	47,89	22,13	12,93	8,95
6000	318,6	78,79	33,58	18,60	12,40
6500	594,0	128,2	50,47	26,51	17,03
7000	1095,0	206,7	75,18	37,47	23,21
7500	1999,0	330,1	111,1	52,60	31,41
8000	3613,0	523,1	163,0	73,35	42,26
8500	6474,0	822,7	237,5	101,6	56,52
9000	11506,0	1285	344,0	140,1	75,20
9500	20295,0	1994	495,5	192,0	99,58
10000	35540,0	3075	709,7	262,0	131,2
10500	61815,0	4716	1011	355,8	172,3
11000	106830	7194	1435	481,2	225,2
11500	183510	10917	2026	648,0	293,3
12000	313420	16488	2843	869,4	380,6

Таблица 4

## Изменение энтропии азота, кал/(моль · град)

$p, \text{ атм}$	$s_{p,T} - s_{273,16}^0$ при $t, ^{\circ}\text{C}$				
	0	100	200	300	400
3000	18,05	15,19	13,21	11,59	10,25
3500	18,40	15,54	13,56	11,94	10,60
4000	18,70	15,85	13,87	12,24	10,89
4500	18,96	16,13	14,14	12,52	11,16
5000	19,20	16,39	14,39	12,77	11,40
5500	19,41	16,62	14,63	13,00	11,63
6000	19,61	16,85	14,85	13,22	11,84
6500	19,79	17,06	15,06	13,43	12,05
7000	19,96	17,26	15,26	13,63	12,24
7500	20,12	17,45	15,45	13,82	12,43
8000	20,27	17,64	15,63	14,01	12,60
8500	20,41	17,81	15,81	14,19	12,77
9000	20,54	17,98	15,97	14,36	12,94
9500	20,67	18,15	16,14	14,52	13,10
10000	20,78	18,30	16,30	14,68	13,25
10500	20,90	18,46	16,45	14,84	13,40
11000	21,00	18,61	16,60	14,99	13,55
11500	21,11	18,75	16,74	15,14	13,69
12000	21,20	18,89	16,88	15,28	13,83

## Изменение энтальпии азота, кал/моль

$p, \text{ атм}$	$H_p, T - H_{273,16}^0$ при $t, ^\circ\text{C}$				
	0	100	200	300	400
3000	989	1897	2731	3600	4460
3500	1290	2200	3030	3910	4770
4000	1590	2500	3340	4210	5070
4500	1890	2800	3640	4510	5380
5000	2180	3090	3930	4810	5680
5500	2480	3380	4230	5100	5970
6000	2770	3660	4510	5390	6260
6500	3060	3950	4800	5670	6550
7000	3340	4220	5080	5950	6840
7500	3630	4500	5350	6220	7120
8000	3910	4770	5630	6500	7400
8500	4190	5040	5900	6770	7670
9000	4460	5310	6170	7030	7940
9500	4740	5570	6430	7300	8210
10000	5000	5840	6700	7560	8470
10500	5280	6100	6960	7820	8730
11000	5540	6350	7210	8070	9000
11500	5810	6610	7470	8330	9250
12000	6070	6860	7720	8580	9510

Небольшие расхождения между значениями термодинамических функций, определенными двумя различными путями, позволяют надеяться, что их экстраполяция по уравнению Тэйта до давлений 12000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  достаточно надежна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Циклис Д. С., Поляков Е. В. См. статью в настоящем сборнике.
2. Deming E. W., Shupe L. E. «Phys. Rev.», 37, 638 (1931).
3. Deming E. W., Shupe L. E. «Phys. Rev.», 38, 2245 (1931).
4. Deming E. W., Shupe L. E. «Phys. Rev.», 40, 848 (1932).
5. Розен А. М. ЖФХ, 20, 333 (1946).
6. Ротт Л. А. ЖФХ, 30, 2827 (1956).
7. Казавчинский Я. З. «Теплоэнергетика», № 11, 59 (1960).
8. Казавчинский Я. З. ИЖФ, 7, № 6, 129 (1964).
9. Вассерман А. А. ЖФХ, 38, 2386 (1964).
10. Bartlett E. «J. Am. Chem. Soc.», 50, 1275 (1928).
11. Benedict M. «J. Am. Chem. Soc.», 59, 2233 (1937).
12. Циклис Д. С. ДАН СССР, 79, 289 (1951).
13. Циклис Д. С. ДАН СССР, 91, 889 (1953).
14. Tait P. G. Report on Some of the Physical Properties of Water, 47 (1888).
15. Wohl A. «Z. Phys. Chem.», 99, 234 (1921).
16. Carl H. «Z. Phys. Chem.», 101, 238 (1922).
17. Gibson R. E. «J. Am. Chem. Soc.», 56, 4 (1934).
18. Gibson R. E. «Am. J. Sci.», 35A, 49 (1938).
19. Gibson R. E. «J. Am. Chem. Soc.», 57, 284 (1935).
20. Атанов Ю. А. ЖФХ, 40, 1216 (1966).
21. Ginell R., Quigley T. J. «J. Phys. Chem. Solids», 27, 1157 (1965).
22. Ginell R. «J. Chem. Phys.», 35, 1776 (1961).
23. Simha R., Hadden S. T. «J. Chem. Phys.», 25, 702 (1955).
24. Ginell R. «J. Chem. Phys.», 34, 1249, 2174 (1961).
25. Gibson R. E., Kincaid J. F. «J. Am. Chem. Soc.», 60, 511, (1938).
26. Macdonald J. R. «Rev. of Modern Phys.», 38, N 4, 669 (1936).
27. Macdonald J. R., Barlow C. A., «J. Chem. Phys.», 36, 3062 (1932).
28. Macdonald J. R. «J. Chem. Phys.», 40, 1792 (1964).
29. Gilvarry J. J. «J. Appl. Phys.», 28, 1253 (1957).
30. Gilvarry J. J. «Phys. Rev.», 102, 331 (1956).

31. Cook M. A., Rogers L. A. «J. Appl. Phys.», 34, 2330 (1963).  
 32. Gilvarry J. J. «Phys. Rev.», 102, 325 (1953).  
 33. Рябинин Ю. Н. ЖТФ, 30, 739 (1960).  
 34. Циклис Д. С. ЖФХ, 30, 1182 (1956).  
 35. Большаков П. Е. ЖФХ, 18, 121 (1944).  
 36. Din F. «Thermodynamic Functions of Gases», 3, London (1961).

УДК 541.11

Д. С. Циклис, Е. В. Поляков

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЖИМАЕМОСТИ ГАЗОВ МЕТОДОМ ВЫТЭСНЕНИЯ

В настоящее время возникла необходимость в систематическом накоплении экспериментальных данных об объемном поведении чистых газов и их смесей при давлениях до 10000—15000 атм и высоких температурах. Проблема эта освещена всего лишь в нескольких работах (табл. 1).

Таблица 1  
Измерения сжимаемости газов при давлениях свыше 3000 атм

Газ	Давление, атм	Температура, °С	Погрешность измерения, %	Источник
Гелий . . . . .	16000	30—95	5	[1,2]
Водород . . . . .	16000	30—95	5	[1,2]
Азот . . . . .	16000	30—95	5	[1,2]
	5800	От —175 до +200	0,25	[3]
	10000	50—150	0,5	[4]
Аммиак . . . . .	10000	50—150	0,5	[5]
Кислород . . . . .	10000	20—400	0,5	[6]
Двуокись углерода . . . . .	4000	До 475	0,3	[7]

Наша работа явилась продолжением подобных исследований, которые были начаты одним из авторов статьи ранее [4—6].

В работах, перечисленных в табл. 1, за исключением [4, 5], описаны методы, в которых применялись неразгруженные пьезометры высокого давления. Основной недостаток этих методов заключается в том, что при высоких давлениях и особенно температурах происходит деформация пьезометра, которая тем больше, чем больше давление, и пренебречь которой, особенно при точных измерениях, нельзя.

Термическую деформацию вычисляют известными методами с достаточной точностью. Значительно труднее вычислять барическую деформацию пьезометра. Обычно для этого применяют методы, описанные в литературе [1, 8].

Например, изменение объема пьезометра равно

$$\Delta v_p = \frac{v_0 p}{E(r_2^2 - r_1^2)} [3(1 - 2\mu)r_1^2 + 2(1 + \mu)r_2^2], \quad (1)$$

где  $\Delta v_p$  — приращение объема пьезометра при давлении  $p$ ;  
 $v_0$  — начальный объем;

$E$  — модуль Юнга;

$\mu$  — коэффициент Пуассона;

$r_1$  и  $r_2$  — внутренний и наружный радиусы пьезометра.

Но уравнение (1) справедливо лишь для тонкостенных цилиндров при условии, что длина цилиндра велика по сравнению с его диаметром. Поэтому Бенедикт [3] предложил определять величину деформации пьезометра по сжимаемости железных стержней.

Билевич, Верещагин и Калашников [9] подвергли уравнение (1) экспериментальной проверке на пьезометре с наружным диаметром 16 мм и внутренним 8 мм. Они нашли, что экспериментально найденное изменение объема  $\Delta v$  (рис. 1) больше вычисленного по уравнению (1) и с ростом давления эта разница возрастает.

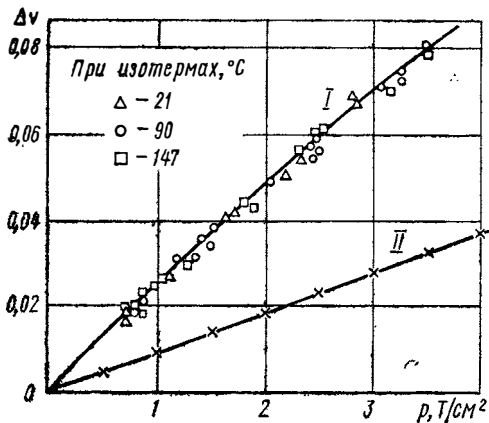


Рис. 1. Сравнение объемов, измеренных экспериментально и вычисленных по уравнению (1):

I — найденный экспериментально; II — вычисленный по уравнению (1).

тод, в котором поправки на барическую и термическую деформации пьезометра исключались бы из расчета сжимаемости газа. Тогда независимо от величины давления и температуры точность получаемых результатов будет определяться точностью измерения давления, температуры, объема пьезометра и количества газа в нем.

Кричевский предложил провести два опыта при одинаковых температуре и давлении на установке с пьезометром постоянного объема. В первом опыте определяют количество молей газа  $n_{1,p,T}$ , находившееся в пьезометре. Во втором — в пьезометр помещают вкладыш, объем которого точно известен. Затем определяют количество молей газа  $n_{2,p,T}$ , находившееся в пьезометре во втором опыте.

Тогда мольный объем газа при условиях опыта

$$v_{p,T} = \frac{v_{\text{вкл},p,T}}{\Delta n_{p,T}}, \quad (2)$$

$v_{p,T}$  — мольный объем газа при давлении  $p$  и температуре  $T$ ;

$v_{\text{вкл},p,T}$  — объем вкладыша при давлении  $p$  и температуре  $T$ ;

$\Delta n_{p,T} = n_{1,p,T} - n_{2,p,T}$  — количество молей газа, вытесненное из пьезометра вкладышем в условиях опыта.

Поскольку условия обоих опытов были одинаковы, все поправки на барическую и термическую деформации пьезометра, а также возможные ошибки, обусловленные наличием в установке балластных объемов и неравномерным распределением температуры по длине пьезо-

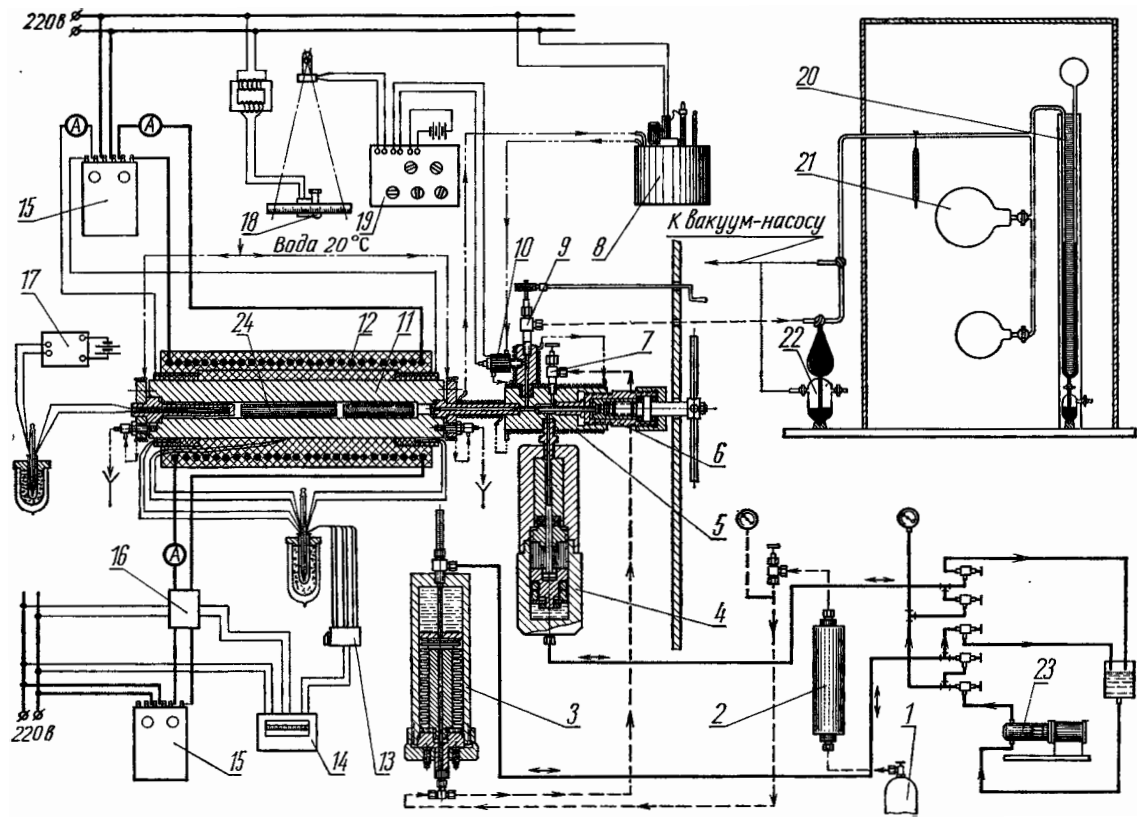


Рис. 2. Схема установки для изучения сжимаемости газов:

1—баллон; 2—осушитель; 3—сильфонный компрессор; 4—мультипликатор; 5—вентильная коробка; 6—пресс-вентиль; 7—загрузочный вентиль; 8—ультратермостат; 9—разгрузочный вентиль; 10—манганиновый манометр; 11—сосуд высокого давления; 12—электропечь с тепловыми экранами; 13—переключатель; 14—потенциометр ЭПВ-01; 15—вариатор напряжения; 16—магнитный пускатель; 17—потенциометр ПП; 18—зеркальный гальванометр; 19—мост МТВ; 20—ртутный манометр; 21—калиброванные колбы; 22—ртутный насос; 23—масляный насос; 24—металлический вкладыш.



метра, взаимно погашаются. Кроме того, отпадает такая трудоемкая и кропотливая операция, как калибровка пьезометра.

При вычислении мольного объема газа по уравнению (2) учитывается только изменение объема вкладыша при изменении давления и температуры. В пьезометре вкладыш подвержен всестороннему сжатию, поэтому по известным сжимаемости и коэффициенту объемного расширения материала вкладыша легко рассчитать его объем в условиях опыта.

Мы применили описанный метод для измерения сжимаемости азота и аргона. Работа была выполнена на установке [6], в которой узлы измерения количества газа, температуры и давления были реконструированы.

Установка состоит (рис. 2) из сильфонного компрессора 3, мультипликатора 4, вентиляльной коробки 5 с пресс-вентилем 6, сосуда высокого давления 11, электропечи с тепловыми экранами 12, аналитической части и манганинового манометра 10.

Опыт проводят следующим образом: газ из баллона 1 через осушитель 2 подают в сильфонный компрессор 3, где сжимают до давления порядка 1000 атм. Под этим давлением газ через вентиль 7 поступает в установку и наполняет канал мультипликатора 4, сосуд высокого давления 11 и все соединяющие их каналы и полости.

Мультипликатором повышают давление в установке до желаемого. Затем закрывают пресс-вентиль 6, превращая сосуд высокого давления 11, манганиновый манометр 10 и соединяющие их каналы в пьезометр постоянного объема.

Нагревают сосуд высокого давления до температуры опыта и измеряют давление газа в пьезометре. Через вентиль 9 выпускают порции газа в калиброванные колбы 21. После того, как в пьезометре установится состояние равновесия, измеряют давление оставшегося газа и вновь выпускают порцию газа в колбы.

Операции выпуска повторяют до тех пор, пока можно уверенно измерять давление газа манганиновым манометром. Затем, не измеряя давления, выпускают в колбы и откачивают ртутным насосом 22 весь оставшийся в пьезометре газ и определяют его количество.

Количество молей газа в одной порции вычисляют по уравнению

$$n = \frac{p_t [1 - (\beta - \alpha) t] (v_k + v_{тр})}{RT}, \quad (3)$$

где  $n$  — количество молей газа в одной порции;

$p_t$  — давление газа при комнатной температуре;

$\beta = 0,000182 \text{ град}^{-1}$  и  $\alpha = 0,000008 \text{ град}^{-1}$  — коэффициенты расширения ртути и стекла;

$v_k$  — объем калиброванных колб;

$v_{тр}$  — объем соединительных трубок от кранов калиброванных колб до уровня ртути в левом колене манометра;

$R$  — газовая постоянная;

$T$  — температура газа в колбах.

Общее количество газа в пьезометре определяют по формуле

$$n_{1, T} = \sum_1^k n, \quad (4)$$

где  $k$  — количество выпусков.

Результаты опыта наносят на график в координатах: давление газа в пьезометре — количество молей газа в нем (рис. 3, кривая II). Опыт повторяют и результаты наносят на тот же график. Данные считают удовлетворительными, если при одинаковых давлениях расхожде-

ние между двумя опытами по количеству молей газа не превышает 0,3%. Окончательный результат есть среднее от двух опытов. Если расхождение больше 0,3%, опыт повторяют.

После этого сосуд высокого давления разбирают и помещают в него металлический вкладыш известного объема. Создают в пьезометре желаемое давление газа и нагревают сосуд высокого давления до температуры первого опыта. Температуру манганинового манометра и холодной части пьезометра во всех опытах поддерживают постоянной и равной 25°C.

Повторяя все процедуры первого опыта, получают кривую I на рис. 3. При любом давлении  $p_1, p_2, \dots, p_m$  вкладыш вытесняет из пьезометра  $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_m$  молей газа. Полученные значения  $\Delta n_{p,T}$  подставляют в уравнение (2) и рассчитывают мольные объемы газа при различных давлениях и заданной температуре опыта.

Вкладыш сделан из стали 1X18H9T. Объем вкладыша при комнатной температуре и атмосферном давлении  $v_0 = 10,79 \text{ см}^3$  определяли калибровкой по воде.

Изменение объема вкладыша при изменении температуры вычисляли по известному уравнению

$$v_t = v_0 (1 + \beta t), \quad (5)$$

где  $v_t$  — объем вкладыша при температуре  $t$ ;

$v_0$  — объем вкладыша при температуре калибровки;

$\beta$  — коэффициент объемного расширения стали [10].

Изменение объема вкладыша с давлением вычисляют по уравнению Бриджмена [8]

$$-\Delta v = v_0 (a \cdot 10^{-7} p - b \cdot 10^{-12} p^2), \quad (6)$$

где  $v_0$  — начальный объем вкладыша;

$p$  — давление в  $\text{кг/см}^2$ ;

$a$  и  $b$  — коэффициенты, зависящие от свойств материала вкладыша.

Изменение коэффициентов  $a$  и  $b$  с ростом температуры пренебрежимо мало [3].

Мы не нашли в литературе значений коэффициентов  $a$  и  $b$  для стали 1X18H9T и воспользовались их значениями для армо-железа, полагая, что сжимаемости нашей стали и армо-железа отличаются друг от друга на величину, которая не влияет на точность эксперимента во втором опыте. Тогда объем вкладыша в условиях опыта

$$v_{\text{вкл}, p, T} = v_0 (1 + \beta t - a \cdot 10^{-7} p + b \cdot 10^{-12} p^2). \quad (7)$$

Положение вкладыша в сосуде высокого давления строго фиксировано. Это необходимо потому, что температура по длине сосуда высокого давления неодинакова. Для предотвращения разуплотнения шпильки и фланцы сосуда высокого давления охлаждаются водой. Для уменьшения температурного градиента на концах сосуда высокого давления помещены мощные нагреватели, играющие роль тепловых экранов.

На рис. 4 показано распределение температуры по длине сосуда высокого давления при температуре 400°C и атмосферном давлении. Экраны позволили создать в середине сосуда высокого давления рав-

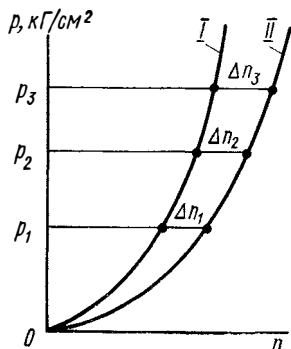


Рис. 3. Схема расчета вытесненного газа:

I — в пьезометре со вкладышем;  
II — в пьезометре без вкладыша.

номерное температурное поле длиной 160 мм (при общей длине канала 500 мм). Калиброванный вкладыш и конец термопарного кармана находятся в нем.

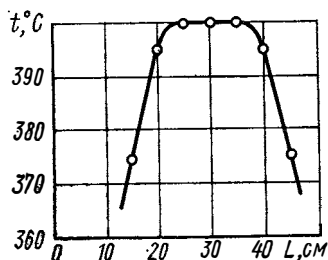


Рис. 4. Распределение температуры по длине сосуда высокого давления при температуре 400°C и атмосферном давлении.

вторичного прибора используют потенциометр ПП-1. Точность измерения температуры  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Снаружи сосуда высокого давления температуру измеряют в трех точках: на концах (температура тепловых экранов) и в середине. Температуру измеряют потенциометром ЭПВ-01 с точностью  $\pm 1,5^\circ\text{C}$ . Этим же прибором осуществляют грубую регулировку температуры с той же степенью точности.

Тонкую регулировку температуры осуществляют по показаниям термопары, расположенной внутри кармана высокого давления. Точность поддержания температуры  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Давление газа в пьезометре измеряют манганиновым манометром. Сопротивление манганинового манометра измеряют мостом постоянного тока МТВ класса 0,05 по схеме одинарного моста. Чувствительность схемы такова, что при изменении регулируемого сопротивления на 0,01 ом, световое пятно гальванометра смещается на 10 делений. Это позволяет измерять давление с погрешностью  $\pm 20$  атм.

Катушка манометра, изготовленная из манганина диаметром 0,03 мм и прошедшая термическую и барическую обработки [8], была изолирована от исследуемого газа сильфоном, наполненным пентаном. Такая процедура потребовалась, потому что, к нашему удивлению, проволока, выдержавшая непосредственное соприкосновение с кислородом, сжатым до 10000 атм, при соприкосновении с азотом начала изменять свое сопротивление, возможно из-за растворения азота в манганине.

Манганиновый манометр калибровали по точке замерзания ртути при 0°C под давлением [12, 13]. Принимая зависимость сопротивления манганина от давления линейной в пределах ошибки измерения давления, мы нашли, что барический коэффициент давления  $k = 2,24 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/кг.

Описанным методом вытеснения была измерена сжимаемость азота (содержание примесей не более 0,5%) при температуре 21,5°C (до давления 6500 атм), при температуре 180°C (до давления 5000 атм), при температуре 200°C (до давления 8000 атм) и при температурах 300 и 400°C (до давления 10000 атм).

Погрешность измерений была оценена нами по известным методам [14, 15]. При этом вычислении изменения объема вкладыша по уравнению (7) мы учитывали погрешность, вносимую заменой значений сжимаемости стали IX18H9T значениями сжимаемости армко-железа.

Для этого мы вычислили по уравнению (7) изменение объема вкладышей (объемом  $10 \text{ см}^3$ ), изготовленных из армо-железа, хрома, никеля и титана, а также латуни (все эти элементы, кроме латуни, входят в состав стали 1X18H9T). Из табл. 2, в которой приведены результаты вычисления, видно, что разница между объемами вкладышей из различных материалов при высоком давлении не превышает  $0,2\%$  (не считая латуни).

Таблица 2

Объемы вкладышей из различных металлов при давлении  $10000 \text{ атм}$ , рассчитанные по уравнению (6)

Металл	$a$	$b$	$v, \text{ см}^3$	Отклонение, %
Армо-железо . .	5,87	2,10	9,94	—
Хром . . . . .	5,19	2,19	9,95	-0,1
Никель . . . . .	5,29	2,10	9,95	-0,1
Титан . . . . .	7,97	-0,12	9,92	+0,2
Латунь . . . . .	9,207	6,42	9,91	+0,3

Таблица 3

Сравнение сглаженных значений мольных объемов азота с данными [2, 3]

$p, \text{ атм}$	$t, \text{ }^\circ\text{C}$										
	21,5			180			200		300	400	
	$v, \text{ см}^3$		Отклон., %	$v, \text{ см}^3$		Отклон., %	$v, \text{ см}^3$		Отклон., %	$v, \text{ см}^3$	
	По данным авторов	[2,3]		По данным авторов	[2,3]		По данным авторов	[2]			По данным авторов
1500	41,93	41,83	+0,24	51,60	51,90	-0,58	53,33	53,22	+0,21	59,47	65,67
2000	38,20	38,28	-0,21	45,70	45,86	-0,35	46,90	46,88	+0,04	51,35	56,00
2500	35,92	35,94	-0,06	42,10	42,05	+0,10	43,00	42,87	+0,30	46,56	50,44
3000	34,23	34,24	-0,03	39,41	39,33	+0,20	40,07	40,04	+0,07	43,13	46,33
3500	32,91	—	—	37,36	37,34	+0,10	37,91	37,92	+0,03	40,66	43,51
4000	31,82	31,75	+0,22	35,73	35,66	-0,20	36,23	36,26	-0,08	38,75	41,30
4500	30,87	—	—	34,40	34,44	-0,10	34,85	34,94	-0,26	37,20	39,53
5000	30,00	29,95	+0,17	33,32	33,34	-0,06	33,68	33,76	-0,24	35,92	38,02
5500	29,36	—	—		$\Delta_{\text{ср}} \pm 0,21$		32,71	32,76	-0,15	34,86	36,67
6000	28,65	28,56	+0,31		31,86	31,87	-0,03	31,87	-0,03	33,80	35,55
6500	28,09	$\Delta_{\text{ср}} \pm 0,18$			31,11	$\Delta_{\text{ср}} \pm 0,14$		32,95	34,58		
7000					30,44	32,11	33,71				
7500					29,87	31,43	32,95				
8000					29,34	30,81	32,28				
8500						30,28	31,67				
9000						29,79	31,13				
9500					29,36	30,68					
10000					29,98	30,25					

Эта погрешность и была принята при оценке точности измерения мольного объема в соответствии с уравнением (2).

Оценка ошибки измерения количества молей газа ( $\Delta n_{p,T}$ ) показала, что она уменьшается с ростом давления и при давлении 10000 атм ее вклад в ошибку измерения мольного объема составляет 0,2%.

Ошибка при измерении давления определяется точностью вторичного прибора и точностью поддержания температуры манганиновой катушки ( $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Самонагрев составляет десятые доли градуса. Влиянием этих факторов можно пренебречь, и тогда точность измерения давления будет  $\pm 20$  атм. Эта величина и принята за среднюю квадратическую ошибку при измерении давления.

Средняя квадратическая ошибка в измерении температуры принята  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Тогда относительная средняя квадратическая ошибка опыта при давлении 10000 атм и температуре  $400^\circ\text{C}$  составит 0,3% (а при 1500 атм — 1,4%).

Точность полученных данных может быть повышена, особенно при низких давлениях, сглаживанием их по изотермам  $pV - p$ . По сглаженным значениям  $pV$  обратным пересчетом находят сглаженные значения мольных объемов газа (табл. 3).

Сравнение сглаженных данных с данными [2, 3] показывает (табл. 3), что отклонения носят случайный характер. При равных давлениях максимальное расхождение не превышает 0,35%. Исключение составляет давление 1500 атм, где расхождение возрастает до 0,6%. Среднее отклонение не превышает  $\pm 0,21\%$ .

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за постановку задачи, советы и внимание к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bridgman P. W. «Proc. Nat. Acad. Sci», 9, 341 (1923).
2. Din F. «Thermodynamic Functions of Gases», 3, London (1961).
3. Benedict M. «J. Am. Chem. Soc.», 59, 2233 (1937).
4. Циклис Д. С. ДАН СССР, 79, 289 (1951).
5. Циклис Д. С. ДАН СССР, 91, 889 (1953).
6. Циклис Д. С., Куликова А. И. ЖФХ, 39, 1752 (1965).
7. Juza J. Kmoniček V., Šifner O. «Physica», 31, 1735 (1965).
8. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М.—Л., ОНТИ, 1935.
9. Билевич А. В., Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А. ПТЭ, № 3, 146 (1961).
10. Либерман Л. Я., Пейсихис М. И. Справочник по свойствам сталей, применяемых в котлостроении. М.—Л., 1958.
11. Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А. ЖТФ, 25, 1458 (1955).
12. Циклис Д. С. ЖТФ, 15, 960 (1945).
13. Жоховский М. К. «Измерительная техника», 1955, № 3.
14. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерения, М.—Л., «Наука», 1965.
15. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.

УДК 541.27

Я. З. Казавчинский, Л. С. Сердюк

### ЕДИНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ПАРАВОДОРОДА

**Анализ экспериментальных термических данных.** В настоящее время известна только одна работа [1] по измерению  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -свойств параводорода в широком интервале параметров: диапазон температур 15—100°K, максимальное давление 350 кг/см<sup>2</sup>, наибольшая приведенная плотность  $\omega = \frac{\rho}{\rho_{кр}} = 2,8$ . Авторы [1] оценивают погрешность своих измерений не выше 0,1%.

Термические свойства параводорода на трех окологранных изотермах (32,88; 33,04; 33,28°K) измерили Хоудж и Лассистер [2].

Данных о  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -свойствах параводорода при температуре выше 100°K не имеется. Однако, как показал проведенный анализ, для этой цели могут быть использованы данные, полученные при аналогичных условиях для нормального водорода. На рис. 1 представлены зависимости разности коэффициентов сжимаемости  $\Delta z = z_{p-H_2} - z_{n-H_2}$  от плотности при одинаковых температурах. Из рисунка видно, что величина  $\Delta z$  достигает 3% на критической изотерме и убывает с повышением температуры. Начиная с температуры 75°K, эта разность не превышает погрешности эксперимента.

Наиболее точные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -измерения для нормального водорода были проведены Михельсом и соавторами [3] в 1959 г. Они охватывают диапазон температур 98,15—423,15°K при максимальной приведенной плотности  $\omega = 2,76$  на изотермах 273,15 и 298,15°K,  $\omega = 2,5$  на изотермах, расположенных выше 298,15°K, и  $\omega = 1,8$  на изотермах ниже 273,15°K.

Джонстон и соавторы в работе [4] представили сглаженные результаты измерений термических свойств нормального водорода от 20 до 300°K и до давлений 300 бар, что соответствует максимальной приведенной плотности  $\omega = 1,3$  на изотерме 100°K и  $\omega = 0,5$  на изотерме 300°K. Расхождение этих данных с измерениями [3], отнесенное к величине давления, в перекрывающейся по температурам области (от 100 до 300°K) в среднем составляет 0,1% и не превышает 0,2%. Кроме того, как показывает рис. 1, данные из работы [4] хорошо согласуются с измерениями параводорода [1] в некотором диапазоне температур ниже 100°K.

Измерения  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -свойств, представленные в работах [5], [6] и [7], относятся к более раннему периоду и, как отмечалось в работе [8], по точности уступают исследованиям [3] и [4].

Таким образом, при составлении уравнения состояния параводорода опорными были приняты наиболее надежные опытные данные из работ: [1] — для температур ниже  $100^{\circ}\text{K}$ ; [3], [4] — для температур выше  $100^{\circ}\text{K}$ .

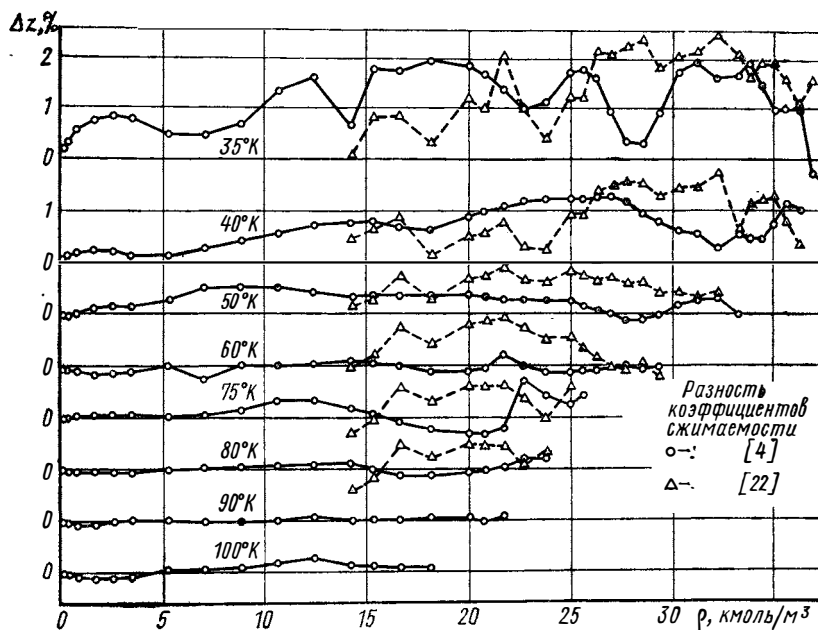


Рис. 1. Разность коэффициентов сжимаемости  $p\text{-H}_2$  и  $n\text{-H}_2$  при одинаковых температурах и плотностях.

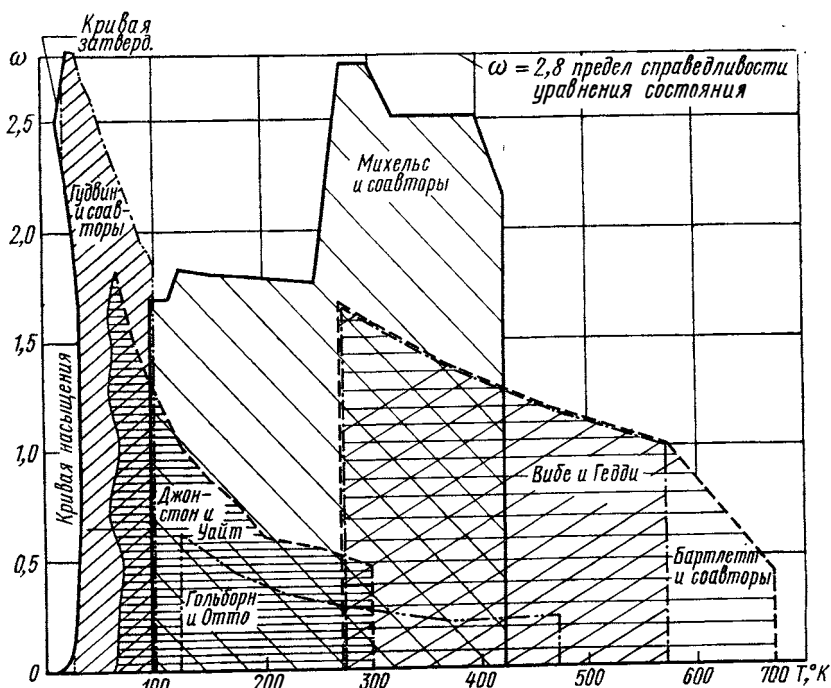


Рис. 2. Экспериментальные  $p, v, T$ -данные, использованные при составлении уравнения состояния.

На рис. 2 показаны в координатах  $\omega$ ,  $T$  пределы изменения параметров исследований различных экспериментаторов. Там же показана и граница справедливости составленного авторами данной статьи уравнения состояния. В незаштрихованной области экспериментальные  $\rho$ ,  $v$ ,  $T$ -данные отсутствуют, и составленное уравнение состояния, которое гарантирует надежную интерполяцию и экстраполяцию, является единственным источником информации о поведении вещества в этой области. Для проверки уравнения состояния рекомендуются дополнительные экспериментальные исследования в диапазоне температур 50—300°K и давлений 1000—3000 бар.

**Уравнение состояния.** В соответствии с представлениями Ван-дер-Ваальса о непрерывности перехода газа в жидкость новые исследования по составлению уравнения состояния [9] позволяют получить единое уравнение, которое имеет ряд существенных достоинств: во-первых, дает возможность однозначно согласовать экспериментальные  $\rho$ ,  $v$ ,  $T$ -данные во всей однофазной области; во-вторых, позволяет расчитать калорические свойства значительно проще и точнее, чем по уравнению, состоящему из отдельных частей.

Примененная методика позволяет не составлять сетки опорных данных, а использовать непосредственно экспериментальные данные.

Согласно работе [9] уравнение состояния записывается в виде

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta + \beta \Psi + \gamma \varphi + \dots, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... — элементарные функции приведенной плотности  $\omega$ ;  
 $\psi$ ,  $\varphi$ ... — элементарные функции, зависящие от обратной величины приведенной температуры  $\vartheta = \frac{T_{кр}}{T}$ .

В работе [8] по опытным данным было найдено, что для температур выше температуры Бойля, для водорода равной примерно 110°K, можно ограничиться тремя членами в уравнении (1):

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta + \beta \Psi. \quad (2)$$

В качестве базисных были выбраны две изотермы  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  (398,15 и 198,15°K) авторов работы [3]. Поскольку экспериментальные данные на изотерме 198,15°K имеются только до плотности  $\omega=1,8$  (рис. 2) нами была произведена экстраполяция опытных изохор [3]  $\omega=1,8—2,4$  до этой температуры. На изотермах  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  было принято  $\psi=0$ . Объемные функции  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$  в диапазоне приведенных плотностей 0—2,4 находились из системы уравнений

$$z_1 = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta_1,$$

$$z_2 = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta_2.$$

Элементарные функции определялись по изохорам в табличной форме, так как в дальнейшем они корректировались с учетом всех экспериментальных данных. В качестве объемной функции  $\beta$  можно взять значения  $\Delta z_i = z_i - \alpha_0 - \alpha_1 \vartheta_i$  на любой изотерме, но для усреднения была принята функция  $\beta = \Sigma \Delta z_i$ , где суммирование производилось при одинаковых плотностях на всех изотермах [3] выше 110°K. Значения температурной функции  $\psi$  в интервале температур 110—673,15°K были определены в результате деления на  $\beta$  значений  $\Delta z_i$ , рассчитанных по опытным данным [3—7]. На основании выделенных функций  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$  и  $\psi$  были найдены значения второго вириального коэффициента

$$B = \left( \frac{\partial z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0, \vartheta=\text{idem}} = \left( \frac{d \alpha_0}{d \omega} \right)_{\omega=0} + \vartheta \left( \frac{d \alpha_1}{d \omega} \right)_{\omega=0} + \Psi \left( \frac{d \beta}{d \omega} \right)_{\omega=0},$$



то есть

$$B = a + b\vartheta + c\Psi, \quad (3)$$

где  $a, b, c$  определялись графическим дифференцированием элементарных функций.

Для описания опытных данных при температурах  $T < T_B$  уравнение (1) было преобразовано к виду

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta + \beta \left( \frac{B - a - b\vartheta}{c} \right) + \gamma\varphi = \left[ \alpha_0 - \frac{a\beta}{c} \right] + \left[ \alpha_1 - \frac{b\beta}{c} \right] \vartheta + \frac{\beta}{c} B + \gamma\varphi,$$

то есть

$$z = \bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 \vartheta + \bar{\beta} B + \gamma\varphi + \dots \quad (4)$$

Как уже указывалось, при температурах выше температуры Бойля функция  $\varphi$  исчезает, и уравнение (4) приобретает вид

$$z = \bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 \vartheta + \bar{\beta} B. \quad (5)$$

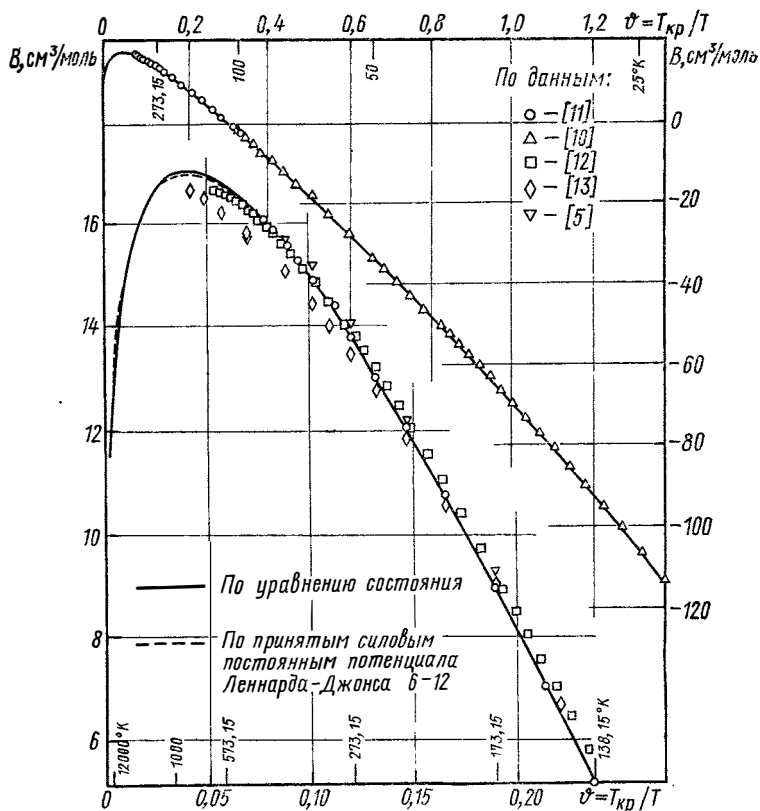


Рис. 3. Значения второго вириального коэффициента.

Значения второго вириального коэффициента, рассчитанные по уравнению (3), хорошо согласуются с величинами [5, 10—13], определенными из экспериментальных  $p, v, T$ -измерений (рис. 3). Температура Бойля оказалась равной  $T_B = 110,1^\circ\text{K}$ . По расчетным значениям вто-

рого вириального коэффициента были выделены силовые постоянные  $b_0$  и  $\frac{\varepsilon}{k}$  потенциала Леннарда-Джонса 6—12. Из уравнения

$$B(T) = b_0 B^*(T^*) \quad (6)$$

следует, что при температуре Бойля  $T_B = 110,1^\circ\text{K}$ , то есть при  $B=0$ ,  $B^*$  также должно быть равным нулю. Из таблиц, приведенных в работе [14], было найдено значение  $T_B^* = 3,418$  и  $\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_B}{T_B^*} = 32,21^\circ\text{K}$ .

Величина  $b_0$  определялась усреднением коэффициента пропорциональности между расчетными величинами  $B(T)$  и соответствующими значениями  $B^*(T^*)$  в диапазоне температур, в котором имеются экспериментальные данные и применим потенциал Леннарда-Джонса:  $b_0 = 32,12 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

С помощью определенных силовых постоянных  $\frac{\varepsilon}{k}$  и  $b_0$  второй вириальный коэффициент был экстраполирован в область высоких температур до  $5000^\circ\text{K}$ , что равносильно экстраполяции самого уравнения состояния до этой температуры.

При температурах ниже температуры Бойля значения  $B$  были определены по опытным данным [1] и сопоставлены с данными [10]. Далее на всех экспериментальных изотермах [1] рассчитывались значения

$$\delta z_i = z_i - \bar{\alpha}_0 - \bar{\alpha}_1 \vartheta_i - \bar{\beta} B_i.$$

Было обнаружено, что величины  $\delta z_i$  могут быть представлены в виде  $\delta z_i = \gamma \varphi_i$ , то есть оказалось достаточным ввести еще только один член в криволинейную часть уравнения состояния, чтобы описать опытные данные до самых низких температур. Принимая функцию  $\varphi$  равной единице на критической изотерме, получили  $\delta z_{\vartheta=1} = \gamma$ . Значения  $\varphi_i$  на различных изотермах определялись из условия наилучшего удовлетворения опытным данным.

Изотермы [1] ниже критической температуры, а также изотермы  $273,15$  и  $298,15^\circ\text{K}$  [3] имеют протяженность до  $\omega = 2,8$ . Для продления элементарных объемных функций до этой плотности уравнение состояния (4) было преобразовано путем замены функций  $B$  и  $\varphi$  новыми температурными функциями  $\tilde{\Psi}$  и  $\tilde{\varphi}$  согласно соотношениям

$$\tilde{\Psi} = B + a_1 + b_1 \vartheta, \quad \tilde{\varphi} = \varphi + a_2 + b_2 \vartheta. \quad (7)$$

Постоянные  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  и  $b_2$  определялись из условия равенства функций  $\tilde{\Psi}$  и  $\tilde{\varphi}$  нулю на изотермах  $27$  и  $298,15^\circ\text{K}$ , имеющих наибольшую протяженность по плотности. Подставляя равенства (7) в уравнение состояния (4), получили

$$\begin{aligned} z &= \bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 \vartheta + \bar{\beta} (\tilde{\Psi} - a_1 - b_1 \vartheta) + \gamma (\tilde{\varphi} - a_2 - b_2 \vartheta) = \\ &= (\bar{\alpha}_0 - a_1 \bar{\beta} - a_2 \gamma) + (\bar{\alpha}_1 - b_1 \bar{\beta} - b_2 \gamma) \vartheta + \bar{\beta} \tilde{\Psi} + \gamma \tilde{\varphi} = \\ &= \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_1 \vartheta + \bar{\beta} \tilde{\Psi} + \gamma \tilde{\varphi}. \end{aligned} \quad (8)$$

При таком преобразовании уравнения состояния функции  $\tilde{\beta}$  и  $\tilde{\gamma}$  остаются неизменными, а  $\tilde{\alpha}_0$  и  $\tilde{\alpha}_1$  представляют собой линейные комби-

нации исходных объемных функций. В интервале  $\omega=2,4-2,8$   $\tilde{\alpha}_0$  и  $\tilde{\alpha}_1$  были найдены из системы уравнений

$$z_{T=27} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_1 \vartheta(27),$$

$$z_{T=298,15} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_1 \vartheta(298,15).$$

Функции  $\tilde{\beta}$  и  $\tilde{\gamma}$  в том же интервале плотностей были определены линеаризацией изохор [1] и [3] согласно соотношению

$$\frac{z - \tilde{\alpha}_0 - \tilde{\alpha}_1 \vartheta}{\tilde{\Psi}} = F \left( \frac{\tilde{\varphi}}{\tilde{\Psi}} \right).$$

Полученные в этом интервале плотностей элементарные объемные функции являлись плавным продолжением одноименных функций, ранее определенных до  $\omega=2,4$ .

С помощью соотношений (7) и равенства (8) уравнение состояния вновь было преобразовано к виду (4). Полученные в табличной форме элементарные функции были сглажены и уточнены для наилучшего соответствия опытным данным во всем диапазоне изменения параметров повторной линеаризацией изотерм и изохор.

Объемные элементарные функции были аппроксимированы с учетом удовлетворения критической точке и критическим условиям при помощи ортогональных полиномов на электронной машине «Урал-2» в виде

$$\tilde{\alpha}_0 = 1 + \sum_{i=2}^{i=10} a_i \omega^i; \quad \tilde{\alpha}_1 = \sum_{i=2}^{i=10} b_i \omega^i; \quad \tilde{\beta} = \sum_{i=1}^{i=10} c_i \omega^i;$$

$$\tilde{\gamma} = \sum_{i=2}^{i=10} d_i \omega^i.$$

Значения коэффициентов  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты функций приведенной плотности уравнения (1)

$i$	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
1	—	—	0,01559	—
2	-0,0099	0,49206	0,002326	0,041
3	0,12306	-0,36063	-0,004701	-0,165335
4	-2,57385	8,701637	0,121873	1,851077
5	6,51620	-22,530818	-0,309650	-3,418055
6	-7,98900	28,166434	0,3797683	3,1836804
7	5,464088	-19,519020	-0,2597688	-1,8130507
8	-2,1230419	7,6539207	0,1009351	0,64123564
9	0,43856595	-1,591728	-0,0208506	-0,12824830
10	-0,037444	0,1365997	0,0017802	0,01097327

Аналитическое выражение функции  $\varphi$ , которая должна обращаться в нуль при  $T > T_B$ , выглядит следующим образом:

$$\varphi = \left( \exp - \frac{0,23786}{\vartheta^2} \right) (-0,1536 \vartheta + 6,9752 \vartheta^2 - 24,1028 \vartheta^3 + 39,479216 \vartheta^4 - 30,986244 \vartheta^5 + 12,673656 \vartheta^6 - 2,591508 \vartheta^7 + 0,206261 \vartheta^8). \quad (9)$$

В связи с большими трудностями, встречаемыми при аппроксимации второго вириального коэффициента одним уравнением (из-за острого максимума, см. рис. 3), для аналитического описания весь диапазон его изменения был разбит на две части. Для  $T < T_B$  второй вириальный коэффициент аппроксимирован полиномом от  $\vartheta$

$$B_1 = 20,472 - 36,88717 \vartheta - 176,05256 \vartheta^2 + 334,22725 \vartheta^3 - 394,11916 \vartheta^4 + 264,42563 \vartheta^5 - 99,317744 \vartheta^6 + 19,344366 \vartheta^7 - 1,502101 \vartheta^8 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (10)$$

Метод выражения уравнения состояния через элементарные функции позволяет использовать экспериментальные калорические величины для корректировки температурных функций, найденных по термическим данным. Особенно удобны для этой цели данные об изохорной теплоемкости, которая выражается следующим образом:

$$c_v = c_{v\infty}(T) + R \vartheta^2 \left[ B'' \int_0^{\infty} \frac{\bar{P}}{\omega} d\omega + \varphi'' \int_0^{\infty} \frac{\gamma}{\omega} d\omega \right]. \quad (11)$$

По уравнению (11) корректировались функции  $B''$  и  $\varphi''$  с помощью данных Юнглава и Диллера [15], и это было использовано при нахождении выражений (9) и (10) для самих функций  $B$  и  $\varphi$ .

При  $T > T_B$  значения  $B$  вычисляются по уравнению разложения второго вириального коэффициента для потенциала Леннарда-Джонса 6—12

$$B_2 = 56,64 \vartheta^{\frac{1}{4}} - 73,13 \vartheta^{\frac{3}{4}} - 48,828 \vartheta^{\frac{5}{4}} \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (12)$$

При  $T = 110^\circ\text{K}$  уравнения (10) и (12) дают одинаковые значения  $B$ ,  $B'$  и  $B''$ .

Среднее отклонение величин давлений, рассчитанных по уравнению состояния (4), от данных [1] составляет 0,1%. Выше критической температуры наибольшее отклонение составляет 0,2%. Ниже критической температуры для жидкости в нескольких точках вблизи кривой насыщения, где абсолютные величины давлений малы, максимальная погрешность достигает 4%, что вполне допустимо, так как из-за большой величины производной  $\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$  соответствующая этому значению погрешность, отнесенная к величине плотности, не превышает 0,1%. На изотерме 33°K, близкой к критической, в нескольких точках по обе стороны от критической погрешности достигают 0,6%, причем они имеют разные знаки до и после критической точки (до критической точки расчетные величины давлений меньше экспериментальных). Эти погрешности уменьшаются с увеличением температуры по изохорам и уже при температуре 50°K не превышают 0,2%. Погрешности в критической области можно было снизить, опустив критические условия, либо повысив степень полинома, аппроксимирующего критическую изотерму (до пятнадцатой степени). Но едва ли нужно к этому прибегнуть, так как расхождения вызваны, по-видимому, недо-

статочной точностью экспериментальных данных в указанной области. Об этом свидетельствует сравнение расчетных величин давлений с экспериментальными данными Хоуджа и Лассистера [2] на трех околокритических изотермах.

Максимальное отклонение расчетных давлений от данных [4] при высоких температурах и данных [3] составляет 0,2% при среднем отклонении менее 0,1%, а от данных [5, 6, 7]—0,4%, причем величины давлений, рассчитываемые по нашему уравнению, находятся между данными [6] и [7].

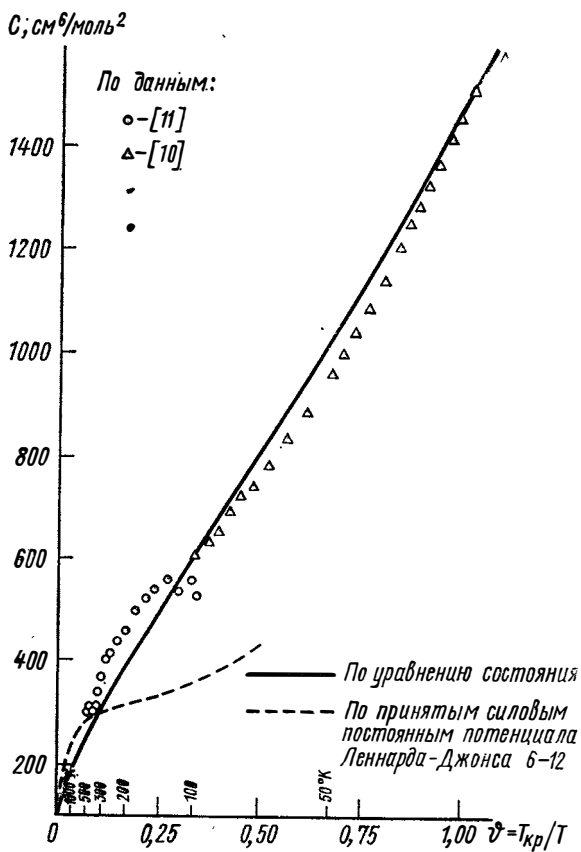


Рис. 4 дает представление о согласованности расчетных значений третьего вириального коэффициента  $C$ , найденного по уравнению состояния (4), со значениями [10] и [11], определенными из опытных  $p, v, T$ -данных, а также со значениями, рассчитанными по вышеприведенным силовым постоянным потенциала Леннарда-Джонса при высоких температурах.

**Термические свойства в состоянии насыщения и на кривой затвердевания.** Кривая упругости параводорода довольно часто исследовалась в последние годы: [16, 17]—в условиях выше нормальной точки кипения и [18]—ниже нормальной точки кипения. Эти данные хорошо согласуются с более ранней работой [19]. Ввиду того что в литературе не приводится уравнения кривой упругости, с достаточной точностью описывающего

Рис. 4. Значения третьего вириального коэффициента.

опытные данные от тройной точки до критической, авторами данной статьи было составлено уравнение

$$\lg P = -11,01086 + 0,005359 \frac{1}{\theta} + 151,1186 \theta - 910,2424 \theta^2 + 3071,66 \theta^3 - 5432,9 \theta^4 + 3936,98 \theta^5, \quad (13)$$

где  $\theta = \frac{T}{100}$ .

Отклонения опытных данных от рассчитанных по уравнению (13) даны на рис. 5. Как видно из этого рисунка, расчетные значения находятся между опытными данными, лучше согласуясь с последними измерениями [17, 18]. Величина отклонений не превышает погрешности эксперимента.

Критическая температура параводорода недавно определялась в работе [20]. Авторы дают значение  $32,976 \pm 0,015^\circ\text{K}$ . Такое же значение критической температуры дает и более раннее определение [2]:  $32,984 \pm 0,020^\circ\text{K}$  (после введения температурной поправки  $-0,01^\circ\text{K}$ ).

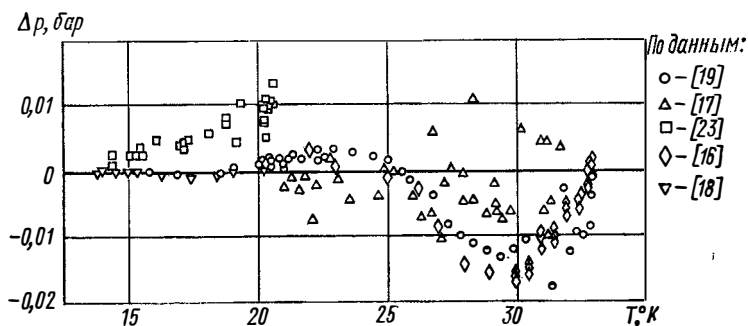


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных данных на критической упругости.

Авторами данной статьи была принята критическая температура  $T_{кр} = 32,98^\circ\text{K}$ . Критическое давление, соответствующее этой температуре по уравнению (13)  $p_{кр} = 12,933 \text{ бар}$ , совпадает со значениями, приводимыми в работах [20] и [2].

В табл. 2 выполнено сопоставление ортобарических плотностей  $\rho'$  и  $\rho''$ , определенных совместным решением уравнения состояния (4) и

Таблица 2  
Сопоставление расчетных значений ортобарических плотностей с данными Родера и соавторов [20]

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{ бар}$	$\rho', \text{ кмоль/м}^3$		$\Delta\rho', \%$	$\rho'', \text{ кмоль/м}^3$		$\Delta\rho'', \%$
		Данные работы [20]	Расчетные значения		Данные работы [20]	Расчетные значения	
32	11,204	22,7996	22,7790	0,09	8,6917	8,8028	-1,28
31	9,6383	25,0790	25,1193	-0,16	6,7170	6,7659	-0,73
30	8,2404	26,7454	26,7809	-0,13	5,3972	5,4288	-0,59
29	6,9931	28,1314	28,1136	0,06	4,4082	4,4307	-0,51
28	5,8831	29,2443	29,2569	-0,04	3,6197	3,6350	-0,42
27	4,9012	30,2437	30,2572	-0,04	2,9762	2,9851	-0,30
26	4,0394	31,1602	31,1526	0,02	2,4423	2,4449	-0,11
25	3,2901	31,9886	31,9795	0,03	1,9919	1,9932	-0,07
24	2,6447	32,7264	32,7332	-0,02	1,6141	1,6134	0,04
23	2,0955	33,4635	33,4336	0,09	1,2956	1,2942	0,11
22	1,6330	34,1067	34,0832	0,07	1,0273	1,0265	0,08
21	1,2487	34,6992	34,6981	0	0,8030	0,8031	-0,01
20	0,93418	35,2753	35,2734	0,01	0,6176	0,6177	-0,02
19	0,68121	35,7945	35,8166	-0,06	0,4653	0,4654	-0,02
18	0,48196	36,2733	36,3240	-0,14	0,3420	0,3419	+0,03
17	0,32906	36,8288	36,8053	+0,06	0,2440	0,2437	0,04
16	0,21539	37,2552	37,2578	-0,01	0,1678	0,1675	0,18
15	0,13416	37,6984	37,6790	0,05	0,1104	0,1102	0,18
14	0,07880	38,1246	38,0807	0,12	0,0690	0,06883	0,29

уравнения кривой упругости (13) для заданных температур, с данными, приведенными в работе [20].

Параметры тройной точки, удовлетворяющие уравнению кривой упругости (13), совпадают со значениями, определенными в работе [12]:  $T_{тр}=13.803^{\circ}\text{K}$ ,  $p_{тр}=0,0704$  бар. Они согласуются с наиболее поздними определениями [18] и использовались Гудвином и Родером [21] при составлении уравнения кривой затвердевания

$$(p - p_{тр}) / (T - T_{тр}) = 30,7331 \exp\left(\frac{-5,693}{T}\right) + \frac{0,6755}{T}. \quad (14)$$

Таблица 3

Сопоставление расчетных значений плотности на кривой затвердевания с данными Гудвина и соавторов [21]

T, °K	p, бар	ρ, КМОЛЬ/М <sup>3</sup>		Δρ, %
		Данные работы [21]	Расчетные значения	
14,171	11,1599	33,50	38,49	0,03
15,247	45,5065	39,39	39,39	0
16,006	71,3301	40,00	39,98	0,05
17,000	107,076	40,76	40,75	0,02
18,000	145,115	41,49	41,48	0,02
19,000	185,138	42,19	42,18	0,02
20,000	227,065	42,86	42,86	0
21,000	270,827	43,52	43,52	0
22,000	316,367	44,14	44,17	-0,07
23,000	363,636	44,77	44,82	-0,11

В табл. 3 приведены результаты сопоставления значений плотности на кривой затвердевания, определенных по уравнению состояния (4) с использованием уравнения кривой затвердевания (14), со значениями, приведенными в работе [21].

Как видно из таблиц, совпадение найденных плотностей с данными [20] и [21], полученными графическим путем, можно считать удовлетворительным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Goodwin R. D., Diller D. E., Roder H. M., Weber L. A. «J. Res. NBS», 67A, 173 (1933).
2. Hoge H. J., Lassister J. W. «J. Res. NBS», 47, 75 (1951).
3. Michels A., De Graaf W., Wassenaar T., Levelt J. M., Louwerse P. «Physica», 25, 25 (1959).
4. Johnston H. L., White D. «Transactions of the ASME», 72, 785 (1950).
5. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», '33, 1 (1925).
6. Bartlett E. P., Cupples H. L., Tremearne T. H. «J. Am. Chem. Soc.», 50 1275 (1928).
7. Wiebe R., Gaddy V. L. «J. Am. Chem. Soc.», 60, 2300 (1938).
8. Рабинович В. А. ИФЖ, 5, № 5, 30 (1962).
9. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
10. Goodwin R. D., Diller D. E., Roder H. M., Weber L. A. «J. Res. NBS», 68A, 121 (1964).
11. Michels A., De Graaf W., Ten-Seldan C. A. «Physica», 26, 393 (1960).

12. Woolley W., Scott R. B., Brickwedde F. G. «J. Res. NBS», **41**, 379 (1948).
13. Deming E. W., Shupe L. E. «Phys. Rev.», **40**, 848 (1932).
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. акад. В. П. Глушко и др. М., Изд-во АН СССР, 1962.
15. Younglove B. A., Diller D. E. «Cryogenics», **2** (4), 348 (1962).
16. Weber L. A., Diller D. E., Roder H. M., Goodwin R. D. «Cryogenics», **2** (4), 236 (1962).
17. Van Itterbeek A. «Physica», **30**, 1238 (1964).
18. Barber C. R., Horsford A. «British. J. Appl. Phys», **14**, 920 (1963).
19. Hoge H. J., Arnold R. D. «J. Res. NBS», **47**, 63 (1951).
20. Roder H. M., Diller D. E., Weber L. A., Goodwin R. D. «Cryogenics», **3** (1), 16 (1963).
21. Goodwin R. D., Roder H. M. «Cryogenics», **3** (1), 12 (1963).
22. Stewart R. B., Johnston V. J. «Advances in Cryogen. Eng.», **5**, 557 (1960).
23. Keesom W. H. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», No 217 a, (1931).

УДК 541.27

*Л. С. Сердюк*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАВОДОРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1500°K И ДАВЛЕНИЯХ ДО 5000 бар

На основании составленного в предшествующей статье уравнения состояния и известных термодинамических соотношений были получены выражения для расчета энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости:

$$\begin{aligned}
 i &= u_0(T) + R T_{кр} \left[ \int_0^{\omega} (\alpha_1 + \beta B' + \gamma \varphi') \frac{d\omega}{\omega} + \frac{z}{\theta} \right], \\
 s &= s_0(T) - R \int_0^{\omega} [\alpha_0 + \beta(B - \theta B') + \gamma(\varphi - \theta \varphi')] \frac{d\omega}{\omega}, \\
 c_p &= c_{v\infty} + R \frac{[\alpha_0 + \beta(B - \theta B') + \gamma(\varphi - \theta \varphi')]^2}{(\alpha_0 \omega)' + (\alpha_1 \omega)' \theta + (\beta \omega)' B + (\gamma \omega)' \varphi}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

$i_0$ ,  $s_0$ ,  $c_{v\infty}$  принимались по работе [1], в которой за начало отсчета взяты их значения при 0°K.

Проведенное сопоставление величин изохорной теплоемкости  $c_v$ , рассчитанных по уравнению состояния, с измерениями [2] показало, что среднее отклонение расчетных величин от экспериментальных составляет около 1,7%. Такие расхождения можно объяснить несогласованностью экспериментальных термических и калорических измерений, а также нерегулярностью хода вторых производных температурных функций. В критическом районе расхождения достигают 15—20%. Эти расхождения были замечены самими экспериментаторами и объяснены трудностями достижения равновесия в околкритическом районе.

Ван-Иттербик и Ван-Даэль [3, 4] с помощью своих измерений скорости звука [5] и данных [6] о теплоемкости насыщения  $c'_s$  жидкого параводорода определили значения изохорной и изобарной теплоемкостей на кривой насыщения. Как видно из табл. 1, величины  $c_p$  и  $c_v$ , рассчитанные по уравнению состояния, удовлетворительно согласуются с расчетными значениями [3, 4].



Сопоставление расчетных величин изобарной и изохорной теплоемкостей в состоянии насыщения с данными [3] и [4]

T, °K	$c_p$ , дж/(моль·град)			$c_v$ , дж/(моль·град)		
	По данным работ		По уравнению состояния	По данным работ		По уравнению состояния
	[3]	[4]		[3]	[4]	
14	13,85	12,96	13,25	10,13	9,23	9,74
15	14,52	—	13,98	10,17	—	10,00
16	15,23	14,92	14,60	10,21	10,23	10,02
17	16,11	—	15,34	10,46	—	10,06
18	17,03	17,01	16,35	10,71	10,81	10,30
19	18,03	—	17,61	11,05	—	10,70
20	19,08	19,30	19,04	11,42	11,36	11,17

Теплота испарения параводорода измерялась Уайтом и соавторами [7]. Однако авторы [7] при расчетах пользовались устаревшими данными об ортобарических плотностях. Родер и соавторы [8] скорректировали результаты [7], используя полученные ими значения ортобарических плотностей, а также рассчитали величины теплот испарения с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Как видно из рисунка, рассчитанные по уравнению состояния значения хорошо согласуются с данными [8] и с результатами [9], приведенными в [8]. Среднее отклонение расчетных величин от этих данных составляет 0,3%, при максимальном отклонении, равном 1%.

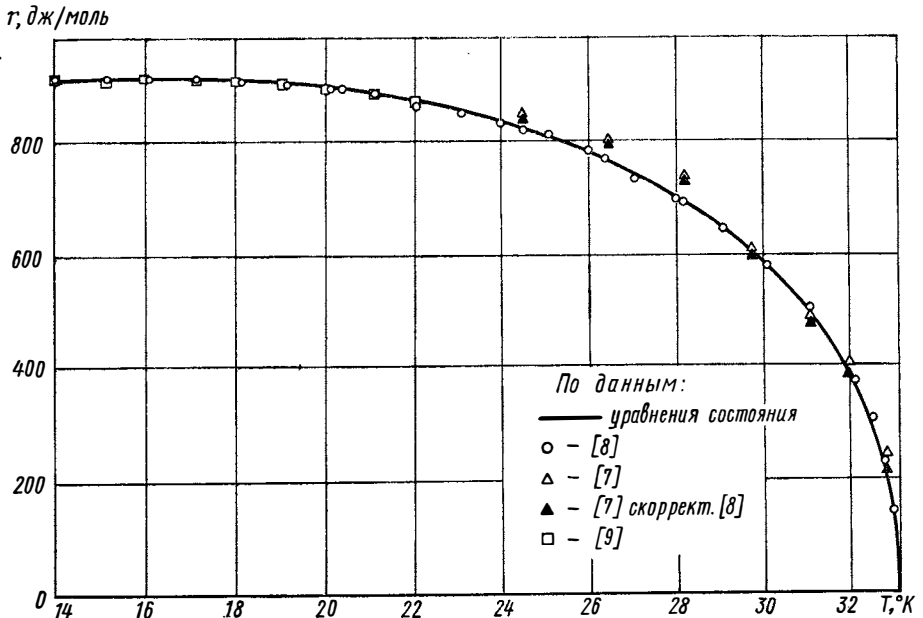


Рис. 1. Теплота испарения параводорода.

Известно, что необходимым и достаточным условием равновесия двухфазной однокомпонентной системы является равенство давлений, температур и химических потенциалов обеих фаз

$$p' = p''; T' = T''; \mu' = \mu''. \quad (2)$$

Единое уравнение состояния, передающее все особенности поведения реального газа, также должно удовлетворять этим условиям. Сравнение величин

$$\mu' = i' - s' T \text{ и } \mu'' = i'' - s'' T, \quad (3)$$

рассчитанных по уравнению состояния, показало, что максимальное расхождение не превышает 2 дж/моль. Совпадение расчетных величин  $\mu'$  и  $\mu''$  при одинаковых температурах означает высокую надежность экспериментальных  $p, v, T$ -данных вблизи состояния насыщения, а также удовлетворительную аппроксимацию этих данных уравнением состояния.

Равенство (3) можно переписать в виде

$$\mu' = u' + p_s v' - T s'; \mu'' = u'' + p_s v'' - T s'', \quad (4)$$

где  $u', u'', v', v'', s', s''$  — внутренняя энергия, удельный объем и энтропия соответственно жидкости и пара в состоянии насыщения, а  $p_s$  — давление насыщения, соответствующее температуре  $T$ .

Учитывая, что  $\mu' = \mu''$ , получим

$$p_s (v'' - v') = u' - T s' - (u'' - T s'')$$

или

$$p_s (v'' - v') = f' - f'', \quad (5)$$

где  $f$  — свободная энергия.

С другой стороны,

$$f' - f'' = \int_{v'}^{v''} p dv. \quad (6)$$

Из равенств (5) и (6) получим

$$p_s (v'' - v') = \int_{v'}^{v''} p dv. \quad (7)$$

Последнее равенство (7) выражает правило Максвелла, заключающееся в том, что изобара, соответствующая фазовому переходу при данной температуре, проходит так, что площади, получаемые при пересечении изотермы, равны. Таким образом, из равенства химических потенциалов, рассчитанных по уравнению состояния, следует, что уравнение состояния, которое само и по своим производным является непрерывной функцией параметров, удовлетворяет правилу Максвелла.

Автором данной статьи рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств параводорода, сокращенно приведенные в табл. 2.

## Термодинамические свойства параводорода

p, бар	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 14°K					при 16°K		
0,5	26,25	-622	10,03	13,24	26,83	-594	11,92	14,59
1,0	26,23	-621	10,02	13,23	26,82	-593	11,90	14,57
1,5	26,22	-619	10,01	13,22	26,80	-592	11,89	14,54
2,0	26,20	-618	9,99	13,21	26,78	-591	11,87	14,52
3,0	26,17	-616	9,97	13,19	26,75	-588	11,84	14,48
4,0	26,14	-614	9,96	13,17	26,71	-586	11,81	14,44
5,0	26,11	-612	9,91	13,16	26,68	-584	11,78	14,40
6,0	—	—	—	—	26,64	-582	11,75	14,36
8,0	—	—	—	—	26,58	-578	11,69	14,28
10,0	—	—	—	—	26,51	-573	11,63	14,20
12,0	—	—	—	—	26,45	-569	11,57	14,13
14,0	—	—	—	—	26,39	-564	11,52	14,06
16,0	—	—	—	—	26,33	-560	11,46	13,99
20,0	—	—	—	—	26,21	-551	11,35	13,86
30,0	—	—	—	—	25,94	-529	11,10	13,57
40,0	—	—	—	—	25,68	-507	10,86	13,31
50,0	—	—	—	—	25,45	-485	10,64	13,08
60,0	—	—	—	—	25,23	-463	10,43	12,87

Продолжение

p, бар	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 18°K					при 20°K		
0,5	27,53	-563	13,77	16,35	3171,3	-397	66,65	22,03
1,0	27,51	-562	13,75	16,32	28,35	-526	15,71	19,03
1,5	27,49	-561	13,73	16,28	28,32	-525	15,69	18,98
2,0	27,47	-560	13,71	16,25	28,29	-524	15,66	18,94
3,0	27,42	-558	13,67	16,19	28,24	-522	15,62	18,84
4,0	27,38	-556	13,64	16,13	28,19	-520	15,57	18,75
5,0	27,34	-554	13,60	16,07	28,14	-518	15,53	18,67
6,0	27,30	-552	13,56	16,01	28,09	-516	15,49	18,58
8,0	27,22	-548	13,49	15,90	27,99	-512	15,40	18,42
10,0	27,14	-543	13,42	15,79	27,89	-508	15,32	18,27

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 18°K					при 20°K		
12,0	27,07	-539	13,36	15,69	27,80	-504	15,24	18,12
14,0	27,00	-535	13,29	15,59	27,71	-500	15,16	17,98
16,0	26,92	-531	13,23	15,50	27,62	-496	15,08	17,85
20,0	26,79	-522	13,10	15,32	27,46	-488	14,94	17,61
30,0	26,46	-501	12,80	14,92	27,08	-468	14,59	17,08
40,0	26,17	-480	12,53	14,58	26,74	-447	14,28	16,64
50,0	25,91	-458	12,28	14,28	26,43	-426	13,99	16,27
60,0	25,66	-437	12,04	14,01	26,15	-405	13,72	15,95
80,0	25,22	-393	11,61	13,55	25,66	-363	13,24	15,42
100,0	24,84	-350	11,23	13,17	25,23	-321	12,81	14,99
150,0	—	—	—	—	24,35	-215	11,91	14,17
200,0	—	—	—	—	23,66	-110	11,17	13,58

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 24°K					при 28°K		
0,5	3874,1	483	70,56	21,61	4564,6	570	73,92	21,38
1,0	1875,5	468	64,40	22,59	2235,0	558	67,88	22,05
1,5	1206,6	452	60,60	23,80	1457,4	546	64,23	22,81
2,0	869,8	434	57,73	25,31	1067,6	532	61,54	23,66
3,0	30,52	-435	19,55	25,55	675,5	504	57,50	25,81
4,0	30,42	-433	19,47	25,29	476,4	472	54,34	28,86
5,0	30,33	-432	19,40	25,05	353,3	435	51,56	33,70
6,0	30,24	-431	19,33	24,82	34,15	-311	23,95	37,32
8,0	30,06	-428	19,20	24,39	33,68	-312	23,67	35,07
10,0	29,90	-425	19,08	24,01	33,27	-312	23,42	33,36
12,0	29,74	-422	18,95	23,66	32,91	-312	23,19	32,00
14,0	29,59	-419	18,84	23,35	32,59	-311	22,98	30,89
16,0	29,45	-415	18,72	23,05	32,29	-310	22,79	29,95
20,0	29,19	-409	18,51	22,53	31,77	-307	22,44	28,47
30,0	28,61	-391	18,03	21,50	30,75	-296	21,72	26,00
40,0	28,12	-373	17,61	20,72	29,96	-282	21,13	24,44
50,0	27,69	-354	17,24	20,11	29,32	-266	20,63	23,33

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 24°K				при 28°K			
60,0	27,31	—335	16,90	19,60	28,78	—250	20,19	22,49
80,0	26,66	—295	16,30	18,81	27,90	—214	19,43	21,26
100,0	26,12	—255	15,78	18,21	27,19	—177	18,80	20,39
150,0	25,05	—153	14,71	17,17	25,87	— 79	17,54	18,97
200,0	24,24	— 50	13,85	16,47	24,91	20	16,57	18,06
300,0	—	—	—	—	23,53	220	15,06	16,94

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 32°K				при 34°K			
0,5	5247,6	655	76,79	21,23	5587,2	698	78,06	21,17
1,0	2586,2	645	70,83	21,71	2759,8	689	72,13	21,50
1,5	1698,6	635	67,26	22,23	1816,9	679	68,58	22,02
2,0	1254,3	625	64,66	22,79	1345,2	670	66,02	22,49
3,0	809,0	603	60,85	24,08	872,8	651	62,28	23,54
4,0	585,2	580	57,98	25,64	635,8	630	59,50	24,75
5,0	449,8	555	55,60	27,60	492,9	609	57,22	26,20
6,0	358,4	528	53,50	30,13	397,0	586	55,25	27,94
8,0	240,2	464	49,66	38,60	275,0	535	51,79	32,85
10,0	160,9	373	45,59	63,42	198,6	473	48,60	41,63
12,0	42,07	—125	29,40	92,89	142,7	390	45,18	62,40
14,0	39,69	—147	28,45	62,67	91,25	245	40,22	171,37
16,0	38,30	—159	27,83	51,79	50,25	7	32,83	160,93
20,0	36,52	—172	26,98	41,96	41,66	— 70	30,04	63,49
30,0	34,05	—180	25,62	32,99	36,58	—108	27,78	38,91
40,0	32,57	—176	24,71	29,25	34,35	—114	26,57	32,57
50,0	31,51	—166	24,00	27,07	32,91	—110	25,70	29,40
60,0	30,68	—154	23,41	25,61	31,85	—101	25,01	27,43
80,0	29,42	—125	22,45	23,69	31,01	— 89	24,42	26,05
100,0	28,48	— 92	21,68	22,44	29,21	— 45	23,06	23,54
150,0	26,81	— 1	20,20	20,55	27,33	— 41	21,46	21,39
200,0	25,66	— 94	19,09	19,42	26,07	134	20,28	20,15
300,0	24,08	289	17,42	18,07	24,37	326	18,52	18,69
400,0	22,97	483	16,14	17,30	23,21	518	17,19	17,86

## Продолжение

p, бар	$v_i$ см <sup>3</sup> /моль	$i_i$ дж/моль	s	$c_p$	$v_i$ см <sup>3</sup> /моль	$i_i$ дж/моль	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 36°K				при 40°K			
0,5	5925,9	740	79,27	21,12	6601,1	825	81,50	21,07
1,0	2932,4	732	73,36	24,48	3275,2	818	75,63	21,34
1,5	1934,2	724	69,84	21,85	2166,4	810	72,14	21,62
2,0	1435,0	715	67,30	22,25	1611,8	803	69,63	21,91
3,0	935,2	698	63,62	23,11	1057,2	789	66,03	22,53
4,0	684,8	680	60,89	24,09	779,6	774	63,39	23,21
5,0	534,2	661	58,69	25,22	612,9	759	61,28	23,95
6,0	433,3	640	56,80	26,51	501,5	743	59,50	24,76
8,0	306,0	598	53,58	29,84	361,9	710	56,55	26,65
10,0	228,0	549	50,76	34,73	277,6	674	54,08	29,00
12,0	174,0	492	48,06	42,65	220,8	636	51,87	31,98
14,0	133,1	421	45,26	57,23	179,8	595	49,86	35,84
16,0	99,25	328	42,03	87,80	148,5	550	47,92	40,87
20,0	56,14	110	35,14	115,08	104,0	446	44,09	55,19
30,0	40,30	— 21	30,24	47,97	55,08	211	36,36	54,08
40,0	36,62	— 44	28,55	36,79	43,64	123	32,98	46,97
50,0	34,60	— 48	27,46	32,13	39,21	93	31,17	38,52
60,0	33,22	— 44	26,63	29,47	36,90	83	29,98	34,07
80,0	31,33	— 24	25,40	26,44	33,72	87	28,34	29,46
100,0	30,02	3	24,44	24,68	31,88	106	27,17	27,03
150,0	27,89	85	22,71	22,25	29,12	178	25,16	23,90
200,0	26,50	176	21,45	20,90	27,44	262	23,74	22,42
300,0	24,67	364	19,61	19,34	25,32	444	21,72	20,66
400,0	23,45	555	18,23	18,47	23,96	631	20,25	19,72
500,0	—	—	—	—	22,95	818	19,08	19,20

## Продолжение

p, бар	$v_i$ см <sup>3</sup> /моль	$i_i$ дж/моль	s	$c_p$	$v_i$ см <sup>3</sup> /моль	$i_i$ дж/моль	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 50°K				при 60°K			
0,5	8281,1	1035	86,20	21,10	9954,6	1248	90,07	21,50
1,0	4123,9	1030	80,37	21,25	4966,1	1244	84,27	21,59
1,5	2738,1	1025	76,93	21,40	3303,2	1240	80,80	21,69
2,0	2045,2	1020	74,47	21,56	2471,8	1236	78,42	21,79

Продолжение

р, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 50°K					при 60°K		
3,0	1352,4	1010	70,97	21,89	1640,5	1229	74,96	21,99
4,0	1005,9	1000	68,44	22,22	1224,8	1221	72,48	22,20
5,0	798,1	990	66,34	22,58	975,5	1214	70,53	22,41
6,0	659,5	979	64,79	22,94	809,3	1206	68,93	22,62
8,0	486,3	958	62,12	23,72	601,6	1191	66,35	23,06
10,0	382,3	937	59,96	24,57	477,1	1176	64,32	23,51
12,0	313,1	915	58,14	25,48	394,1	1160	62,62	23,99
14,0	263,6	893	56,55	26,48	335,0	1145	61,16	24,47
16,0	226,5	870	55,12	27,55	290,7	1130	59,86	24,98
20,0	174,7	824	52,60	29,95	228,8	1099	57,64	26,04
30,0	106,8	704	47,49	36,74	147,1	1024	53,33	28,85
40,0	75,60	596	43,54	41,25	107,3	952	50,05	31,53
50,0	59,91	516	40,60	41,39	84,66	888	47,40	33,48
60,0	51,32	464	38,46	39,48	70,63	835	45,24	34,40
80,0	42,63	415	35,62	35,14	55,09	766	42,02	34,14
100,0	38,26	403	33,78	31,94	47,07	731	39,75	32,88
150,0	32,92	436	30,92	27,63	37,82	725	36,18	29,75
200,0	30,20	503	29,10	25,56	33,58	770	33,97	27,66
300,0	27,15	666	26,66	23,53	29,27	912	31,13	25,42
400,0	25,35	843	24,96	22,43	26,91	1077	29,22	24,25
500,0	24,09	1024	23,63	21,70	25,34	1250	27,76	23,50
600,0	23,15	1205	22,55	21,36	24,19	1427	26,59	22,96
700,0	—	—	—	—	23,30	1605	25,60	22,61

Продолжение

р, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 80°K					при 100°K		
1	5641,7	1694	90,73	23,72	8311,2	2201	96,37	27,07
2	3316,0	1689	84,92	23,83	4154,7	2198	90,58	27,13
5	1320,8	1675	77,16	24,13	1660,6	2189	82,88	27,32
10	656,2	1652	71,17	24,65	829,6	2174	76,97	27,63
20	324,6	1608	64,96	25,70	414,6	2145	70,94	28,23
30	21,49	1566	61,15	26,74	276,8	2119	67,31	28,81
40	160,5	1527	58,35	27,75	208,2	2095	64,68	29,36
50	128,4	1491	56,11	28,68	167,4	2072	62,59	29,88
60	107,3	1456	54,24	29,48	140,4	2052	60,86	30,35
80	81,85	1405	51,24	30,59	107,1	2018	58,07	31,16

Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	s	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 80°K					при 100°K		
100	67,40	1367	48,92	31,06	87,53	1992	55,89	31,73
150	49,76	1333	44,91	30,78	62,59	1962	51,92	32,30
200	41,79	1349	42,27	29,98	50,92	1970	49,19	32,20
250	37,22	1391	40,35	29,15	44,23	2002	47,15	31,92
300	34,23	1450	38,85	28,41	39,87	2050	45,53	31,58
400	30,47	1591	36,60	27,26	34,49	2172	43,06	30,88
500	28,13	1749	34,92	26,48	31,24	2316	41,22	30,23
600	26,47	1915	33,58	25,91	29,02	2470	39,76	29,72
700	25,24	2084	32,45	25,44	27,39	2630	38,55	29,31
800	24,26	2255	31,51	25,03	26,12	2793	37,51	28,96
900	23,48	2427	30,69	24,66	25,10	2959	36,60	28,62
1000	—	—	—	—	24,26	3126	35,81	28,27
1200	—	—	—	—	22,99	3465	34,48	27,58

Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	s	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 120°K					при 140°K		
1	9979,4	2775	101,5	30,19	11645	3402	106,37	32,11
2	4990,8	2773	95,81	30,23	5825,5	3400	100,59	32,15
5	1997,8	2767	88,14	30,36	2333,6	3396	92,94	32,24
10	1000,3	2757	82,28	30,57	1169,7	3390	87,11	32,39
20	502,0	2738	76,34	30,97	588,1	3378	81,22	32,67
30	336,3	2721	72,79	31,35	394,5	3367	77,72	32,94
40	253,6	2706	70,24	31,71	297,9	3358	75,22	33,20
50	204,3	2692	68,23	32,05	240,0	3350	73,25	33,44
60	171,5	2689	66,57	32,36	201,6	3343	71,63	33,66
80	130,9	2658	63,91	32,93	153,8	3332	69,05	34,07
100	106,8	2643	61,82	33,40	125,3	3324	67,02	34,43
150	75,36	2626	57,97	34,15	87,86	3322	63,29	35,11
200	60,27	2636	55,26	34,41	69,55	3338	60,62	35,48
250	51,50	2665	53,19	34,42	58,83	3369	58,57	35,64
300	45,80	2709	51,54	34,35	51,81	3413	56,97	35,70
400	38,78	2822	48,99	34,11	43,19	3524	54,34	35,69
500	34,57	2956	47,05	33,79	38,04	3654	52,38	35,60
600	31,74	3101	45,51	33,46	34,53	3795	50,80	35,46
700	29,68	3254	44,23	33,16	32,08	3943	49,48	35,29
800	28,11	3411	43,13	32,91	30,18	4096	48,36	35,13



## Продолжение

р, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 120°K				при 140°K			
900	26,85	3571	42,18	32,69	28,67	4252	47,37	34,98
1000	25,81	3732	41,33	32,48	27,45	4410	46,50	34,86
1200	24,22	4057	39,89	31,98	25,55	4729	45,00	34,60
1400	23,07	4392	38,73	31,36	24,15	5051	43,76	34,21
1600	—	—	—	—	23,11	5381	42,74	33,65

## Продолжение

р, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 160°K				при 180°K			
1	13311	4045	110,74	32,89	14975	4712	114,64	32,82
2	6659,2	4044	104,97	32,91	7492,4	4711	108,87	32,84
5	2668,4	4042	97,32	32,98	3002,7	4710	101,22	32,89
10	1338,3	4038	91,56	33,09	1506,2	4708	95,42	32,98
20	673,4	4031	85,65	33,30	758,1	4705	89,59	33,14
30	452,0	4025	82,19	33,51	508,9	4702	86,15	33,30
40	341,4	4020	79,72	33,70	384,4	4701	83,69	33,45
50	275,1	4016	77,78	33,88	309,8	4700	81,77	33,59
60	231,1	4013	76,18	34,05	260,1	4700	80,20	33,72
80	176,2	4009	73,65	34,36	198,2	4701	77,69	33,96
100	143,4	4008	71,66	34,63	161,1	4705	75,74	34,18
150	100,1	4018	68,01	35,19	112,0	4725	72,14	34,63
200	78,72	4042	65,40	35,57	87,74	4756	69,57	34,97
250	66,11	4077	63,37	35,79	73,31	4796	67,58	35,20
300	57,82	4122	61,73	35,90	63,79	4844	65,95	35,34
400	47,61	4234	59,16	36,00	52,01	4958	63,40	35,49
500	41,53	4364	57,20	36,04	45,03	5089	61,44	35,57
600	37,46	4503	55,61	36,03	40,35	5229	59,86	35,62
700	34,52	4649	54,28	35,98	36,99	5375	58,52	35,64
800	32,30	4800	53,14	35,90	34,44	5525	57,37	35,63
900	30,54	4954	52,14	35,81	32,43	5677	56,36	35,59
1000	29,12	5110	51,25	35,73	30,80	5832	55,47	35,55
1200	26,92	5425	49,72	35,59	28,32	6145	53,93	35,47
1400	25,30	5742	48,45	35,42	26,49	6460	52,64	35,39
1600	24,07	6062	47,36	35,08	25,08	6776	51,53	35,25
1800	23,12	6389	46,46	34,57	23,97	7094	50,58	34,95
2000	—	—	—	—	23,10	7419	49,77	34,77

## Продолжение

p, бар	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 200°K					при 250°K		
1	16640	5367	120,49	32,41	20799	6947	125,16	30,89
2	8325,2	5367	112,33	32,43	10406	6948	119,39	30,90
5	3336,6	5366	104,70	32,47	4170,3	6949	111,76	30,93
10	1673,8	5366	98,90	32,54	2091,7	6952	105,98	30,97
20	842,5	5366	93,08	32,67	1052,5	6957	100,19	31,05
30	565,5	5366	89,66	32,79	706,2	6962	96,78	31,13
40	427,1	5367	87,22	32,91	533,0	6968	94,36	31,20
50	344,2	5369	85,31	33,02	429,2	6974	92,48	31,27
60	288,9	5371	83,75	33,13	360,0	6980	90,93	31,34
80	219,9	5377	81,27	33,33	273,5	6994	88,49	31,46
100	178,6	5385	79,33	33,50	221,7	7009	86,58	31,57
150	123,8	5413	75,78	33,87	152,8	7052	83,10	31,82
200	96,64	5450	73,24	34,16	118,4	7101	80,62	32,01
250	80,43	5495	71,27	34,38	97,95	7155	78,68	32,17
300	69,70	5546	69,65	34,52	84,30	7213	77,10	32,30
400	56,42	5663	67,12	34,69	67,30	7339	74,61	32,47
500	48,51	5795	65,18	34,78	57,15	7476	72,68	32,57
600	43,24	5937	63,60	34,85	50,40	7621	71,12	32,63
700	39,45	6083	62,27	34,90	45,57	7770	69,80	32,69
800	36,58	6233	61,11	34,94	41,92	7922	68,66	32,75
900	34,33	6386	60,11	34,94	39,07	8077	67,66	32,80
1000	32,50	6540	59,21	34,93	36,78	8232	66,77	32,84
1200	29,72	6852	57,66	34,89	33,24	8544	65,22	32,89
1400	27,69	7165	56,37	34,85	30,69	8857	63,92	32,90
1600	26,12	7479	55,25	34,80	28,73	9170	62,80	32,90
1800	24,87	7794	54,28	34,67	27,18	9482	61,92	32,91
2000	23,87	8111	53,43	34,38	25,91	9793	60,94	32,90

## Продолжение

p, бар	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>	v, см <sup>3</sup> /моль	i, дж/моль	s	c <sub>p</sub>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 300°K					при 350°K		
1	24958	8466	130,70	29,93	29116	9950	135,28	29,50
2	12466	8467	124,93	29,94	14565	9951	129,51	29,50
5	5003,1	8469	117,31	29,96	5835,4	9954	121,89	29,52
10	2506,8	8473	111,54	29,98	2925,3	9959	116,12	29,54
20	1261,7	8482	105,75	30,04	1470,3	9970	110,34	29,57
30	846,0	8490	102,36	30,09	985,4	9981	106,96	29,61

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 300°K					при 350°K		
40	638,2	8499	99,95	30,15	742,9	9991	104,56	29,65
50	513,5	8508	98,37	30,19	597,4	10002	102,69	29,68
60	430,4	8517	96,54	30,23	500,0	10014	101,16	29,71
80	326,5	8536	94,21	30,32	379,2	10036	98,74	29,78
100	264,3	8556	92,23	30,40	306,5	10059	96,87	29,84
150	181,4	8609	88,78	30,59	209,6	10120	93,45	29,96
200	140,0	8686	86,33	30,71	161,2	10183	91,01	30,07
250	115,2	8727	84,42	30,83	132,2	10259	89,12	30,16
300	98,67	8791	82,86	30,93	112,9	10317	87,57	30,23
400	78,06	8925	80,39	31,08	88,72	10458	85,13	30,36
500	65,72	9097	78,49	30,97	74,23	10605	83,23	30,44
600	57,51	9215	76,93	31,23	64,57	10756	81,69	30,50
700	51,63	9367	75,63	31,28	57,66	10940	80,44	30,55
800	47,22	9522	74,50	31,32	52,47	11067	79,27	30,57
900	43,76	9678	73,51	31,36	48,42	11225	78,28	30,61
1000	40,98	9836	72,62	31,41	45,17	11384	77,40	30,63
1200	36,76	10151	71,09	31,49	40,24	11703	75,88	30,70
1400	33,69	10466	69,80	31,54	36,67	12022	74,60	30,77
1600	31,35	10780	68,68	31,57	33,95	12338	73,49	30,82
1800	29,30	11093	67,70	31,60	31,80	12653	72,51	30,86
2000	27,99	11405	66,82	31,62	30,06	12965	71,64	30,89
3000	23,34	12952	63,52	30,90	24,65	14502	68,31	30,89

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 400°K					при 450°K		
1	33273	11420	139,20	29,34	37431	12884	142,58	29,29
2	16645	11421	133,44	29,34	18724	12885	136,82	29,29
5	6667,4	11425	125,82	29,35	7499,2	12889	129,20	29,30
10	3341,6	11431	120,05	29,36	3757,7	12896	123,43	29,31
20	1678,8	11443	114,28	29,39	1887,0	12909	117,66	29,33
30	1124,5	11455	110,90	29,42	1263,4	12923	114,28	29,35
40	847,3	11468	108,50	29,44	951,6	12936	111,89	29,37
50	681,0	11480	106,63	29,47	764,6	12950	110,02	29,39
60	570,2	11493	105,11	29,49	640,0	12963	108,50	29,41
80	431,7	11518	102,70	29,54	484,0	12991	106,10	29,45
100	348,5	11544	100,83	29,59	390,4	13018	104,23	29,48

## Продолжение

<i>p</i> , бар	<i>v</i> , см <sup>3</sup> /моль	<i>i</i> , дж/моль	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>	<i>v</i> , см <sup>3</sup> /моль	<i>i</i> , дж/моль	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 400°K					при 450°K		
150	237,7	11610	97,42	29,68	265,7	13089	100,84	29,56
200	182,3	11678	95,00	29,76	203,4	13160	98,42	29,62
250	149,1	11748	93,12	29,83	166,0	13233	96,55	29,68
300	127,0	11819	91,58	29,89	141,0	13308	95,02	29,73
400	99,30	11966	89,15	29,99	109,8	13459	92,60	29,81
500	82,68	12116	87,27	30,07	91,10	13613	90,72	29,87
600	71,60	12270	85,73	30,12	78,59	13769	89,19	29,92
700	63,67	12426	84,44	30,16	69,65	13927	87,90	29,95
800	57,71	12584	83,32	30,19	62,93	14086	86,79	29,98
900	53,06	12744	82,34	30,21	57,69	14247	85,81	30,00
1000	49,33	12904	81,46	30,23	53,48	14408	84,93	30,01
1200	43,70	13226	79,95	30,27	47,14	14732	83,42	30,04
1400	39,63	13547	78,67	30,32	42,57	15055	82,15	30,07
1600	36,52	13867	77,57	30,38	39,11	15377	81,05	30,11
1800	34,10	14183	76,60	30,43	36,39	15696	80,09	30,16
2000	32,13	14498	75,73	30,46	34,18	16012	79,23	30,20
3000	26,00	16038	72,41	30,59	27,35	17560	75,92	30,34
4000	—	—	—	—	23,78	19664	73,62	30,19

## Продолжение

<i>p</i> , бар	<i>v</i> , см <sup>3</sup> /моль	<i>i</i> , дж/моль	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>	<i>v</i> , см <sup>3</sup> /моль	<i>i</i> , дж/моль	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 500°K					при 600°K		
1	41588	14349	145,74	29,29	49903	17280	151,09	29,34
2	20803	14351	139,97	29,29	24960	17281	145,32	29,34
5	8330,9	14355	132,35	29,29	9994,1	17286	137,70	29,34
10	4173,7	14362	126,59	29,30	5005,5	17294	131,94	29,34
20	2095,1	14377	120,82	29,32	2511,2	17309	126,17	29,35
30	1402,3	14391	117,44	29,33	1679,7	17325	122,80	29,36
40	1055,8	14405	115,05	29,35	1264,0	17340	120,41	29,37
50	848,0	14420	113,19	29,36	1014,5	17356	118,55	29,38
60	709,4	14434	111,67	29,38	848,2	17371	117,03	29,39
80	536,2	14463	109,27	29,41	640,2	17403	114,64	29,41
100	432,2	14493	107,41	29,43	515,6	17434	112,78	29,43
150	293,6	14586	104,02	29,50	349,3	17513	109,40	29,47
200	224,3	14641	101,61	29,55	266,1	17592	107,00	29,51
250	182,7	14716	99,74	29,59	216,2	17671	105,14	29,54
300	155,0	14793	98,21	29,63	182,9	17751	103,62	29,57

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 500°K					при 600°K		
400	120,3	14947	95,80	29,70	141,2	17911	101,22	29,61
500	99,48	15104	93,93	29,75	116,2	18092	99,35	29,65
600	85,57	15263	92,41	29,79	99,47	18234	97,84	29,68
700	75,62	15422	91,12	29,82	87,51	18397	96,55	29,70
800	68,13	15583	90,01	29,85	78,52	18559	95,64	29,72
900	62,30	15744	89,03	29,86	71,52	18722	94,47	29,73
1000	57,63	15906	88,15	29,87	65,90	18885	93,60	29,74
1200	50,58	16231	86,65	29,89	57,44	19211	92,09	29,75
1400	46,00	16556	85,38	29,91	51,36	19537	90,83	29,75
1600	41,67	16879	84,29	29,93	46,77	19861	89,73	29,76
1800	38,66	17200	83,32	29,97	43,18	20184	88,78	29,77
2000	36,22	17518	82,47	30,00	40,28	20505	87,92	29,78
3000	28,70	19064	79,18	30,14	31,38	22072	84,66	29,88
4000	24,76	20575	76,87	30,19	26,74	23583	82,37	29,97
5000	—	—	—	—	23,86	25054	80,62	29,94

## Продолжение

p, бар	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$	$v$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , дж/моль	$s$	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 800°K					при 1000°K		
1	66532	23169	159,55	29,63	83161	29149	166,22	30,21
2	33275	23171	153,79	29,63	41589	29151	160,45	30,21
5	13320	23176	146,17	29,63	16646	29156	152,83	30,21
10	6668,5	23185	140,41	29,64	8331,3	29165	147,17	30,21
20	3342,8	23202	134,64	29,64	4174,1	29183	141,31	30,21
30	2234,2	23219	131,27	29,65	2788,4	29200	137,94	30,22
40	1679,9	23236	128,98	29,65	2095,5	29218	135,55	30,22
50	1347,3	23252	127,02	29,65	1679,8	29235	133,69	30,22
60	1125,5	23269	125,51	29,66	1402,6	29253	132,18	30,22
80	848,4	23303	123,12	29,67	1056,1	29288	129,79	30,23
100	682,1	23337	121,26	29,68	848,3	29323	127,93	30,23
150	460,3	23422	117,89	29,70	571,1	29410	124,57	30,24
200	349,4	23506	115,50	29,71	432,4	29497	122,18	30,25
250	282,8	23590	113,64	29,73	349,2	29584	120,32	30,26
300	238,4	23674	112,13	29,74	293,7	29670	118,81	30,27
400	182,8	23841	109,74	29,77	224,3	29841	116,43	30,28
500	149,5	24017	107,88	29,79	182,6	30010	114,58	30,29
600	127,2	24173	106,37	29,80	154,7	30179	113,07	30,30

Продолжение

p, бар	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$i, \text{дж}/\text{моль}$	s	$c_p$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$i, \text{дж}/\text{моль}$	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 800°K					при 1000°K		
700	111,2	24339	105,09	29,82	134,9	30346	111,79	30,31
800	99,23	24504	103,99	29,82	119,9	30512	110,69	30,31
900	89,90	24669	103,01	29,83	108,2	30618	109,71	30,31
1000	82,41	24833	102,14	29,83	98,90	30843	108,84	30,31
1200	71,15	25161	100,64	29,84	84,85	31171	107,34	30,31
1400	63,07	25487	99,38	29,84	74,77	31496	106,08	30,31
1600	56,97	25811	98,29	29,83	67,18	31819	104,98	30,30
1800	52,20	26133	97,33	29,83	61,25	32139	104,02	30,30
2000	48,37	26453	96,47	29,81	56,48	32457	103,16	30,28
3000	36,69	28028	93,22	29,78	41,99	34018	99,90	30,19
4000	30,68	29553	90,95	29,83	34,58	35543	97,63	30,14
5000	26,96	31032	89,21	29,87	32,05	37028	95,89	30,16

Продолжение

p, бар	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$i, \text{дж}/\text{моль}$	s	$c_p$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$i, \text{дж}/\text{моль}$	s	$c_p$
			дж/(моль·град)				дж/(моль·град)	
	при 1200°K					при 1500°K		
1	99789	35265	171,79	30,99	124730	44759	178,85	32,30
2	49903	35267	166,03	30,99	62374	44761	173,09	32,30
5	19971	35272	158,41	30,99	24960	44767	165,47	32,30
10	9994,0	35281	152,65	30,99	12488	44776	159,71	32,30
20	5005,4	35299	146,89	30,99	6252,2	44794	153,95	32,30
30	3342,5	35317	143,62	31,00	4173,6	44812	150,58	32,31
40	2511,0	35335	141,13	31,00	3134,3	44830	148,19	32,31
50	2012,2	35353	139,27	31,00	2510,7	44848	146,33	32,31
60	1679,6	35371	137,76	31,00	2095,0	44866	144,82	32,31
80	1263,8	35406	135,37	31,00	1575,3	44902	142,43	32,31
100	1014,4	35442	133,51	31,00	1263,5	44937	140,58	32,31
150	681,8	35530	130,15	31,01	847,8	45027	137,21	32,31
200	515,4	35619	127,76	31,01	639,9	45116	134,82	32,31
250	415,6	35706	125,91	31,01	515,1	45204	132,97	32,31
300	349,0	35794	124,40	31,02	431,9	45282	131,46	32,31
400	265,8	35967	122,01	31,03	327,9	45467	129,08	32,31
500	215,8	36138	120,16	31,03	265,4	45639	127,23	32,31
600	182,4	36308	118,65	31,04	223,7	45810	125,72	32,32
700	158,5	36476	117,38	31,04	193,9	45979	124,45	32,32
800	140,6	36643	116,28	31,05	171,5	46147	123,34	32,32
900	126,6	36809	115,30	31,05	154,1	46313	122,37	32,32

p, бар	$\nu$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , Дж/моль	$s$	$c_p$	$\nu$ , см <sup>3</sup> /моль	$i$ , Дж/моль	$s$	$c_p$
			Дж/(моль·град)				Дж/(моль·град)	
	при 1200°K					при 1500°K		
1000	115,4	36974	114,43	31,05	140,1	46477	121,50	32,32
1200	98,56	37301	112,93	31,04	119,1	46803	120,00	32,31
1400	86,49	37625	111,67	31,03	104,1	47125	118,73	32,30
1600	77,41	37947	110,57	31,02	92,78	47443	117,63	32,29
1800	70,32	38265	109,61	31,02	83,95	47759	116,67	32,28
2000	64,62	38581	108,75	31,01	76,87	48072	115,81	32,27
3000	47,32	40124	105,46	30,92	55,39	49594	112,51	32,21
4000	38,50	41632	103,18	30,80	44,43	51064	110,19	32,10
5000	33,12	43113	101,44	30,75	37,76	52513	108,44	31,94

Оценка точности табличных величин показала, что допуск составляет в среднем 2—3 единицы последнего знака для  $s$  и  $c_p$  и 1—2 единицы для  $i$  и  $\nu$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Woolley W., Scott R. B., Brickwedde F. G. «J. Res. NBS», 41 (1948).
2. Younglove B. A., Diller D. E. «Cryogenics», 2 (1962).
3. Van Itterbeek A., Van Dael W. «Physica», 27 (1961).
4. Van Itterbeek A., Van Dael W. «Advances in Cryogen. Eng.», 9 (1964).
5. Van Itterbeek A., Van Dael W., Cops A. «Physica», 26 (1960).
6. Younglove B. A., Diller D. E. «Cryogenics», 2 (1962).
7. White D., Jih Heng Hu, Johnston H. L. «J. Phys. Chem», 63 (1959).
8. Roder H. M., Diller D. E., Weber L. A., Goodwin R. D. «Cryogenics», 3 (1963).
9. Mullins J. O., Ziegler W. T., Kirk B. S. Technical Report No. 1. Engineering Experiment Station, Georgia Institute of Technology, Nov. 1, 1961.

УДК 541.11

Ю. В. Мамонов, С. А. Улыбин

## ВЯЗКОСТЬ НОРМАЛЬНОГО ВОДОРОДА В СОСТОЯНИИ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

**Обзор экспериментальных исследований.** Одним из наиболее полных обобщений свойств водорода является исследование Вуллея, Скотта, Бриквуда [1], опубликованное в 1948 г. За прошедший с тех пор период накопился дополнительный обширный экспериментальный материал по вязкости разреженного водорода.

В связи с подготовкой таблиц свойств молекулярного переноса водорода возникла необходимость нового анализа всех имеющихся опытных данных, что и сделано в настоящей работе. При анализе нами рассматривались метод и техника эксперимента, погрешности отдельных измерений и методика расчета величин вязкости по результатам измерений.

Одной из ранних работ, охватывающих широкий диапазон температуры, является исследование Оннеса и сотрудников [2]. Это единственная работа, которая при значениях  $T < 90^\circ\text{K}$  выполнена абсолютным методом капилляра. Опыты проводились в интервале температур 20—294°K. Авторы [2] оценивают погрешность опытных величин в  $\pm 0,2\%$ . Однако анализ показывает, что разброс экспериментальных точек находится в указанных пределах только при  $T > 80^\circ\text{K}$ . При более низких температурах разброс резко увеличивается и уже при  $70,9^\circ\text{K}$  составляет  $\pm 0,75\%$ .

Кроме того, в опытах Оннеса и сотрудников при  $T \approx 20,04^\circ\text{K}$  обнаружена зависимость величин вязкости от давления в интервале 19—39 мм рт. ст. По данным более поздних исследований [3] такая зависимость отсутствует при указанных давлениях.

Учитывая это, мы сочли данные Оннеса и сотрудников при  $20,04^\circ\text{K}$  ненадежными и при обработке эти данные не использовали.

В последующей работе Фогель [4] провел исследование в том же интервале температуры, используя относительный метод осциллирующего диска. Для расчета вязкости по результатам измерений использовалась формула Максвелла [5]. Установка калибровалась по вязкости воздуха. Максимальная погрешность значений вязкости водорода, по оценке автора, составляет  $\pm 5\%$  при  $21^\circ\text{K}$ .

Анализ эксперимента Фогеля показывает, что техника и методика во многом уступают более поздним и совершенным работам, например [6, 7]. В частности, использование для расчета вязкости приближенной формулы Максвелла и калибровка установки лишь при комнатной температуре могли привести к искажению результатов при низких температурах [8, 9]. Кроме того, из сравнения конструкций установок, выполненных Фогелем и другими исследователями [6], мы нашли, что чувствительность установки Фогеля при низких температурах могла быть недостаточной.

Сказанное относительно работ Фогеля в большой мере относится к исследованию Гюнтера [10], выполненному на несколько усовершенствованном варианте такой же установки.

В дальнейших исследованиях, выполненных этим же методом Ван-Иттербиком и сотрудниками [3, 6, 7, 11—13], Сюзерлендом и Маасом [14], Джонстоном и Макклоски [15], Кестином и сотрудниками [9], Менабде [16], вопросам теории крутильных колебаний диска и техники эксперимента было уделено значительное внимание. В частности, сначала Ван-Иттербиком [17] и Маквудом [18], а затем Кестином и Персеном [9] были получены более точные расчетные выражения, чем формула Максвелла [5].

Большой комплекс исследований вязкости водорода выполнен Ван-Иттербиком и сотрудниками [3, 6, 7, 11—13, 19]. Результат наиболее ранней работы [19] представляется малонадежным, так как резко отличается от величин, полученных в последующих работах.

В исследовании [11] большое внимание было уделено тарировке установки. Результаты этой работы находятся в хорошем согласии с величинами Оннеса и сотрудников [2] и приблизительно на 20% превышают данные Фогеля и Гюнтера при  $21^\circ\text{K}$ .

На этой же установке были проведены еще три серии опытов [3, 12], результаты которых совпали с предыдущими.

Ван-Иттербиком с сотрудниками [13, 6, 7] были созданы еще две, более совершенные экспериментальные установки, одна из которых [6] специально предназначалась для проведения опытов при низких температурах.

Результаты всех перечисленных исследований Ван-Иттербика и сотрудников, кроме [19], хорошо согласуются между собой. По оценке



авторов этих работ погрешность данных составляет  $\pm(2-3)\%$  в диапазоне температур  $14-80^\circ\text{K}$  и  $\pm(1-2)\%$  при более высоких температурах.

Исследования Сюзерленда и Мааса [14] охватывают интервал температур  $74,76-293,86^\circ\text{K}$ . Впоследствии Джонстон и Макклоски [15] усовершенствовали их установку и внесли уточнения в методику эксперимента. По оценке авторов [15], погрешность эксперимента на усовершенствованном варианте установки составляет  $0,3-0,15\%$  при  $300^\circ\text{K}$ . Результаты [15] находятся в лучшем согласии с данными работ [3, 6, 7, 11, 12], чем величины Сюзерленда и Мааса [14].

Установка Менабде [16] калибровалась по гелию, вязкость которого известна на сегодня с погрешностью около  $\pm 2\%$  [7]. Относительные измерения автором выполнены с высокой точностью, и поэтому общая погрешность данных Менабде о вязкости водорода, вероятно, также близка к  $\pm 2\%$ .

Наиболее строгое использование метода осциллирующего диска для определения вязкости газов проведено в работах Кестина [9]. В частности, Кестином и Нагашимой [20] выполнена прецизионная работа по определению вязкости водорода, в которой погрешность результатов доведена до  $0,1-0,2\%$  при комнатной температуре.

Беккер и Мизента [21] применили метод колеблющегося цилиндра. Погрешность измерения логарифмического декремента затухания оценивается ими в  $\pm 0,5\%$ , а погрешность расчета вязкости по результатам измерений в гелии [22] — в  $\pm 5\%$ . В этих пределах данные Беккера и Мизенты по водороду согласуются с величинами работ [6, 7].

В области температур  $T > 270^\circ\text{K}$  наибольшее число измерений вязкости водорода проведено относительным методом капилляра [23—36] и т. д. Только в работах Траутца и Циммермана [32], Траутца и Штауфа [25] температура была ниже комнатной. Данные первой работы [32] существенно расходятся с величинами других работ при  $T < 270^\circ\text{K}$ , в то время как значения второй [25] хорошо согласуются с ними.

При  $T > 270^\circ\text{K}$  относительная погрешность опытных величин оценивается Траутцем и сотрудниками в  $\pm 0,2\%$ . Поскольку принятые на сегодня [37—39] значения вязкости воздуха, по отношению к которому в работах Траутца и сотрудников определялась вязкость других газов, несколько уточнены, мы ввели корректировку величин [23—31] на  $0,55\%$ .

Более поздние исследования Траутца и сотрудников выполнены на несколько усовершенствованном варианте установки, и данные его последних работ [25—31] лучше согласуются между собой, чем предыдущие [23, 24] с ними. Поэтому при обработке опытных величин данные последних работ Траутца и сотрудников считались нами более надежными. Экспериментальные значения Голубева [34, 40], Компанейца [36], Вобсера и Мюллера [41] в пределах погрешности экспериментов согласуются со скорректированными величинами Траутца и сотрудников [25—31]. Из описания работы Адзуми [33] трудно что-либо сказать о погрешности его данных. Последние плохо согласуются с большинством значений других работ.

**Анализ результатов исследований.** При нанесении результатов измерений на график  $\eta = f(T)$  наибольший разброс опытных величин обнаруживается при низких температурах: Разброс уменьшается с увеличением температуры до комнатной, а далее снова несколько возрастает. При  $T = 20^\circ\text{K}$ , например, он составляет около  $\pm 20\%$ .

В связи с этим представляется необходимым провести дополнительный анализ путем сопоставления результатов различных работ с целью выявления наиболее надежных величин.

Из графика  $\eta = f(T)$  видно, что данные Фогеля при 21°K и Гюнтера при 15 и 21°K резко выпадают из общей зависимости. Это подтверждает наше предположение об их малой надежности.

В интервале температуры 14—80°K наиболее достоверными нам представляются значения, полученные в последних работах Ван-Иттербика и сотрудников [6, 7]. Использованные в обработке величины являются осреднением результатов этих двух исследований. Остальные рассматриваемые нами опытные величины в данном интервале температуры согласуются с выбранными в пределах погрешности экспериментов.

Выбор опорных значений в области температуры от 80 до 270°K не представляет особых затруднений и может быть проведен статистическим осреднением. Однако без ущерба для точности обработки и в этом интервале температур можно выделить опорные значения вязкости аналогично тому, как это было сделано при  $T < 80^\circ\text{K}$ . Так, от 90 до 260°K мы ориентировались на данные Джонстона и Макклоски [15], Оннеса и сотрудников [2], Траутца и Штауфа [25]. Опытные величины других работ согласуются с указанными данными в пределах погрешностей экспериментов.

В области комнатной температуры величины, полученные в работах по методу осциллирующего диска, весьма близко сходятся с данными Траутца и сотрудников [25—31], полученными методами капилляра, правда, первые на доли процента выше. Это обстоятельство учитывалось нами при выборе опорных величин вязкости в интервале температур 273—500°K: средние значения из серии равноценных измерений Траутца и сотрудников увеличивались на +0,2%, то есть в пределах погрешности опытных величин, оцениваемой самими авторами. При  $T > 500^\circ\text{K}$  эта корректировка не проводилась. Принятые окончательные значения при  $T > 273^\circ\text{K}$  в пределах погрешности экспериментов согласуются с большинством других опытных значений, от величин Кестина и Нагашимы [20] они отклоняются на —0,2%.

Экспериментальные значения вязкости  $\eta$  разреженного водорода, использованные в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Опытные данные, которые мы считаем ненадежными, в табл. 1 заключены в фигурные скобки, а данные, которые отклоняются от сглаженных значений более чем в пределах допусков, — в круглые скобки.

**Обобщение экспериментальных данных.** Опытные данные о вязкости разреженного газа могут быть интерполированы при помощи либо соотношений строгой молекулярно-кинетической теории [42], либо различных эмпирических формул. Использование в настоящее время модельных потенциалов взаимодействия не позволяет интерполировать опытные данные с достаточно высокой точностью в широком интервале температур [43, 44 и др].

В работах авторов [45] было показано, что некоторые из эмпирических потенциалов в области приведенной температуры  $T^*$  от  $\sim 10$  до  $\sim 100$  приводят к соотношению

$$\eta = A T^n, \quad (1)$$

где  $A$  и  $n$  — характерные для каждого газа константы.

Однако аппроксимация опытных данных в широком диапазоне температуры, вплоть до ее низких значений, требует изменения хотя бы одной из величин  $A$  или  $n$  с изменением температуры.

Переменные величины  $n$  при  $A = \text{const}$  использовались в работах Голубева [46], Андрусова [47], Тодоса и сотрудников [48]. При этом было обнаружено, что при описании вязкости водорода удобно рассматривать две функциональные зависимости  $n$ , соответствующие двум температурным интервалам. Это упрощает аппроксимацию без ущерба для

Таблица 1

Экспериментальные значения вязкости разреженного водорода,  
использованные в настоящей работе

$T, ^\circ\text{K}$	$\eta \cdot 10^8, \text{н.сек/м}^2$	Автор, год опубликования, источник	$T, ^\circ\text{K}$	$\eta \cdot 10^8, \text{н.сек/м}^2$	Автор, год опубликования, источник	
293,15	{930}	Грахам, 1849 [14]	20,03 20,04	(110,9) 110,9	Оннес, Дорсман и Вебер, 1913 [2]	
288,71	{968,3}	Максвелл, 1866 [5]	20,04	106,0		
287,45 326,55	(894) (976)	Обермайер, 1875 [14]	20,04 20,04	103,5 105,9		
288,15	{923}	Кундт и Варбург, 1875 [14]	20,04 20,06	107,5 111,5		
293,15 372,45	(890) {1086}	Варбург, 1876 [14]	70,9 70,9	(316,7) 319,8		
289	{928,5}	Пулуй, 1876 [14]	70,9	321,3		
288,15	{970}	Росандер, 1900 [14]	89,6 89,65	392,1 392,1		
288,15 372,35 455,55 575,15	(889) (1059) (1215) (1392)	Брайтенбах, 1901 [14]	89,65 170,2 170,2	392,5 609,2 609,4		
287,65 457,35	(877) (1212)	Марковски, 1904 [52]	293,89	887,2		
284,55	(869)	Кляйнт, 1905 [14]	293,94	887,2		Оннес и Вебер, 1913 [14]
287,8	(876,8)	Корш, 1909 [14]	21 81,6 194,6	{93} {372} 670		Фогель, 1914 [4]
292,11	(892,46)	Фелькер, 1910 [14]	273,1	(850)		Фогель, 1914 [4]
285,15	{915}	Томсен, 1911 [53]	273,1	(849)		
285,4	864	Робертс, 1912 [54]	287,94	(877,2)		Гилле, 1915 [55]
296,15	882,163	Ен, 1919 [56]	192,35 230,45	666 (734)	Траутц и Штауф, 1929 [25]	
296,15	880	Ишида, 1923 [57]	272,15	830		
273,15	(849)	Клеменс и Реми, 1923 [58]	292,55 293,15	875 876		
287,35	{899}	Зурман, 1923 [59]	294,85 326,55	880 940		

Т, °К	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубликования, источник	Т, °К	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубликования, источник	
15,2	(54)	Гюнтер, 1924 [10]	327,45	942	Траутц и Штауф, 1929 [25]	
15,3	60		328,15	944		
15,4	56		368,85	1020		
15,6	59		373,15	1030		
20,4	85		373,25	1030		
20,5	87					
20,7	88					
20,8	83					
80,4	362		288,65	866		Траутц и Люде- вигс, 1929 [26]
80,8	365		293,55	874		
81,0	367		323,15	937		
273,1	(848)		326,15	947		
273,1	(850)		373,15	1029		
273,1	(851)	373,45	1031			
		423,15	1124			
		429,15	1142			
		472,85	1209			
		473,15	1212			
		523,15	1297			
		523,55	1296			
286,21	(880)	Траутц и Вай- цель, 1925 [23]	293,15	876	Траутц и Мель- стер, 1930 [27]	
289,23	887		375,15	1031		
342,17	994		473,46	1210		
364,19	(1036)		523,45	1296		
373,15	(1050)					
473,15	(1239)					
290,15	(886)	Траутц и Нарац, 1926 [24]	74,75	336	Сюзерленд и Ма- ас, 1935 [14]	
294,15	895		77,95	(345)		
318,15	945		89,75	388		
327,15	963		149,45	(548)		
343,15	994		160,55	(577)		
365,15	1037		159,65	(572)		
372,15	1055		175,65	(615)		
472,15	1237		210,55	701		
523,15	(1322)		241,55	767		
			273,15	(835)		
293,15	875	Траутц и Бин- келе, 1930 [28]	293,85	(876)	Ван-Итгербик и Кеезом, 1935 [19]	
323,15	937		288,61	{978}		
373,15	1029		90,05	{370,6}		
423,15	1125		194,65	(659)		
473,15	1211					
523,15	1296					
473,15	1215	Траутц и Цинк, 1930 [29]	273,15	(924)	Траутц и Цим- мерман, 1935 [32]	
572,15	1381		293,15			
685,15	1554		303,15			
763,15	1672		313,15			
864,15	1829		323,15			
986,15	1982		333,15			
1098,15	2137		343,15			
292,65	875	Траутц и Зорг, 1931 [30]	353,15	{1008}	Адзуми, 1937 [33]	
323,45	938		363,15			
373,55	1033		373,15			
423,15	1126					
472,95	1212					
523,15	1297					
301,25	{892}	Траутц и Курц, 1931 [31]	373,15	{1032}		
352,25	992,8					
402,55	1086					
447,65	1167					
502,25	1260					
551,15	1344					

Т°, К	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубли- кования, источник	Т°, К	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубли- кования, источник
14,1 15,1 16,7 18,5 20,3 77,3 89,4 293,0	74,5 80,8 90,3 102,4 108,8 345,8 387,1 882,7	Ван-Иттербик и Клейс, 1938 [11]	90,28  117,48  131,63 132,69 145,3	390,6 391,2 390,6 474,2 474,0 513,0 515,4 548,2 549,0 576,2 575,3	
12,72 14,92 17,12 20,41 68,87 90,05 291,8 291,85	69 80,7 93,6 110,7 (325,7) 394,1 (889) (889)	Ван-Иттербик и Памел, 1940 [3]	155,94 169,07 184,01 200,67 216,06	603,9 608,3 643,4 (639,4) 683,1 682,1 717,2 718,2 750,7 751,5	Джонстон и Мак- кроски, 1940 [15]
288,15 293,15 323,15 373,15 423,15 473,15 523,15	(866 886 934,5)	Голубев, 1940 [34]	231,07 244,99 259,87	780,6 781,7 812,4 813,5	
273,23  286,78  299,95 300,05	841,1 842,2 869,2 868,5 895,6 896,7 895,3	Джонстон и Маккроски, 1940 [15]	284,15 373,15 473,15 573,15 673,15 773,15 873,15	(872,7) 1038 1222 (1412) 1547 (1715) 1836	Компанеец, 1953 [36]
293,15 313,15 333,15 353,15 371,15	879,3 919,4 958,2 996,3 1029	Вобсер и Мюл- лер, 1941 [41]	294,15	884,4	Кестин и Пи- лярчик, 1954 [61]
82,2 90,2 290,4 291,1 291,7 292,1 293,3 293,6	362 392 878 877 881 882 884 885	Ван-Иттербик, Памел и Лир- де, 1947 [12]	14,52 16,05 16,97 18,77 20,34 64,0 77,2 90,0	75,1 86,0 88,1 100 108 (314) (367) 411	Бекер и Мизен- та, 1955 [21]
293,15	(886,6)	Будденберг и Вилке, 1951 [35]	14,4 20,4 71,5 90,1 196,0 229 293,15	78,9 113,2 328,7 394,9 669,7 742,0 (866,9)	Ритвельд и Ван- Иттербик, 1957 [13]
298,15 323,15 348,15	890 941 993	Кусс, 1952 [60]			

$T^{\circ} K$	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубли- кования, источник	$T^{\circ} K$	$\eta \cdot 10^8$ , н.сек/м <sup>2</sup>	Автор, год опубли- кования, источник	
20,46	(103)	Коренманс, Ван-Иттербик, Бинакер, Кнап и Зондберген, 1958 [6]	373,15	1035	Голубев, Шепе- лева [40]	
20,46	105		573,15	1380		
20,47	108		773,15	1685		
27,42	146		928,15	1900		
28,87	151		1064,15	2080	Люстерник, Те- терина и Тим- рот, 1964	
29,20	155		77,55	352		
33,13	175		291,95	878		
40,03	(212)		295	(907)		
44,97	224		300	2,098 · 10 <sup>-7</sup> + +2,4141 · 10 <sup>-9</sup> T - -4,465 · 10 <sup>-13</sup> T <sup>3</sup>		
47,86	236		420		Кронин, 1965 [63]	
55,45	269				Саран и Баруа, 1965 [64]	
59,68	285					
70,77	327				Кестин и Ляй- денфрост, 1959 [62]	
77,77	353					
293,15	(886,4)		77,35	352		
			90,15	391		
			111,05	453		
			133,55	518		
14,4	79	Ритвельд, Ван- Иттербик и Вельдс, 1959 [7]	154,65	574		Менабде, 1965 [16]
20,4	79		176,25	627		
	111		200,05	684		
71,5	108		237,55	770		
	326		293,15	888		
	324		297,45	897		
90,1	392		299,65	902		
	386					
196,0	670					
	675					
229,0	745					
	(757)					
293,1	883			293,15	882,8	Кестин и Нара- шима, 1964 [20]
	(886)		303,15	904,2		

точности, однако приводит к разрыву производной  $d\eta/dT$  на стыке интервалов.

Мы использовали соотношение типа (1) аналогичным образом. Разграничив область температур на интервалы 14—95 и 95—1100°K, мы нашли весьма простые выражения для  $A$  при  $n = \text{const} = 0,6747$

$$A = 19,08 \text{ при } T = 95 - 1100^{\circ} K; \quad (2)$$

$$A = 19,08 \left( 0,9092 + \frac{8,501}{T} \right)^{-1} \text{ при } T = 14 - 95^{\circ} K.$$

В работе [45] было показано, что соотношение

$$\eta = 19,08 T^{0,6747} \quad (3)$$

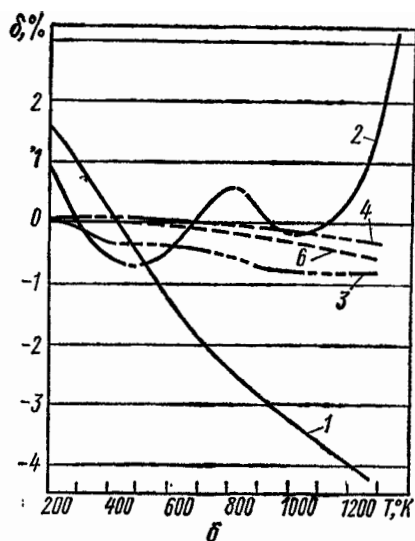
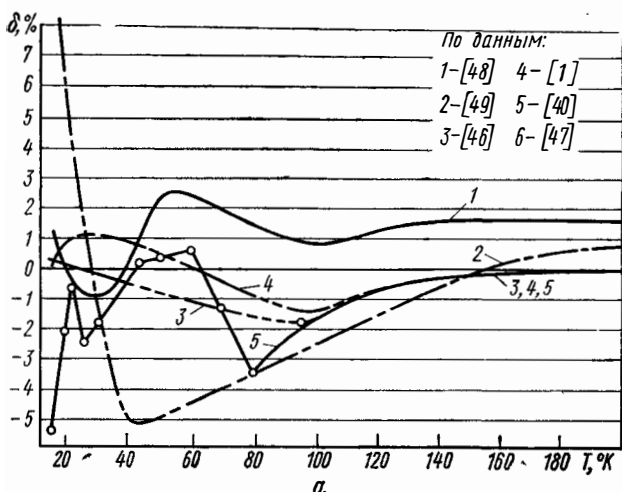
допускает и некоторую надежную экстраполяцию на область умеренно высоких температур. В настоящей работе это обстоятельство учитывалось при расчете значений вязкости до  $T = 1273,15^{\circ} K$ .

Результаты наших расчетов по соотношениям (1—3) были сопоставлены с результатами обобщений вязкости водорода ряда других авторов. На рисунке представлены отклонения величин вязкости, предложенных в работах Голубева [46], Голубева и Шепелевой [40], Андрюсова [47], Вуллея, Скотта и Бриквууда [1], Роджерса, Цайглера и Маквилльямса [49], Тодоса и сотрудников [48] от полученных нами. (В обобщении Национального бюро стандартов США [50] использовались величины [1]).

Из рисунка видно, что наиболее хорошо результаты наших расчетов согласуются со значениями, полученными по формуле Вуллея, Скотта, Бриквуда

$$\eta = 855,58 \frac{T^{3/2}}{T + 19,55} \frac{T + 650,39}{T + 1175,9} \quad (4)$$

во всем интервале температур. Расхождение около 1—1,5% имеются лишь в области  $T=20^\circ\text{K}$  и  $T=95^\circ\text{K}$ . В первом случае это расхождение намного меньше разброса принятых нами опытных данных при  $T \approx 20^\circ\text{K}$  и считается нами случайным. Во втором случае расхождение, на наш взгляд, объясняется недостатком формул (2) на границе интервалов. Из рисунка видно, что расхождения не носят систематический характер.



Отклонения результатов обобщений различных работ от полученных в настоящей работе по формулам (1—3) в интервале температур 20—180°K (а) и в интервале температур 200—1200°K (б).

В связи со сказанным, а также учитывая, что формула (4) не дает разрыва производной  $d\eta/dT$  во всем рассматриваемом диапазоне температур, при составлении табл. 2, в которой приведены рекомендуемые значения коэффициента вязкости, мы использовали соотношение (4). Шаг таблицы выбран с учетом рекомендаций [51]. Значения коэффициента вязкости в табл. 2 даны с округлением до целых единиц, что позволяет использовать их для плавной интерполяции.

Таблица 2  
Рекомендуемые значения коэффициента вязкости разреженного нормального водорода

$T^\circ, \text{K}$	$\eta \cdot 10^8, \text{н.сек/м}^2$	$T^\circ, \text{K}$	$\eta \cdot 10^8, \text{н.сек/м}^2$	$T^\circ, \text{K}$	$\eta \cdot 10^8, \text{н.сек/м}^2$
10	51±2	350	994±5	850	1806±18
20	109±4	400	1087±5	900	1876±19
30	161±3	450	1177±6	950	1945±19
50	249±5	500	1264±6	1000	2013±20
75	341±5	550	1352±13	1050	2079±21
100	421±6	600	1429±14	1100	2144±21
125	493±7	650	1509±15	1150	2209±22
150	560±7	700	1585±16	1200	2272±23
200	681±7	750	1660±17	1250	2338±23
250	792±8	800	1734±17	1273, 15	2361±24
300	896±4				

**Выбор допусков к табличным значениям вязкости.** При выборе допусков к представленным в табл. 2 значениям вязкости водорода мы ориентировались как на погрешность отдельных исследований, так и на разброс опытных данных ряда работ. В большинстве случаев определяющим был разброс опытных данных, так как он превышал обычно оценки погрешностей измерений.

Для различных температурных интервалов нами установлены следующие допуски:

температурный интервал, °K	допуск, %
10—20	±4,0
20—50	±2,0
50—100	±1,5
100—150	—1,5
150—250	±1,0
250—500	±0,5
500—1273,15	±1,0

Мы не считаем эти величины строго обоснованными и приводим их в качестве первого приближения, полагая, что большая точность может быть достигнута только в результате более детального обсуждения и проведения ряда новых исследований.

**Закключение.** 1. В результате обобщения имеющегося материала по вязкости разреженного нормального водорода установлено, что экспериментальные величины достаточно равномерно охватывают практически весь интервал температуры, принятый для международных таблиц по водороду (до 1273°K).

2. Обнаружены значительные расхождения опытных величин, представленных в различных работах, что является, видимо, следствием систематических ошибок экспериментальных исследований.

3. Табличные значения вязкости имеют значительные допуски.

4. Дальнейшее снижение допусков нам представляется возможным только после проведения дополнительных экспериментов повышенной точности.

5. При новых дополнительных исследованиях первоочередными представляются эксперименты в области температур 14—100°K.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wooley H. W., Scott R. B., Brickwedde F. G. «J. of Research of NBS», 41, Nov. 1948.
2. Kamerlingh-Onnes H., Dorsman C., Weber S. «Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden», XIII, N 134 a, 1913.
3. Van Itterbeek A., Paemel O. «Physica», 7, N 4 (1940).
4. Vogel H. «Annalen der Physik», 43, N 8 (1914).
5. Maxwell J. C. «Philosophical Transactions», 156, I (1866).
6. Coremans J. M. J., Van Itterbeek A., Beenakker J. J. M., Knapp H. F. P., Zondbergen P. «Physica», 24, N 12 (1958).
7. Rietveld A. O., Van Itterbeek A., Velds C. A., «Physica», 25, N 3 (1959).
8. Kestin J., Wang H. E. «J. of Applied Mechanics», 24, N 2 (1957).
9. Kestin J. Proceedings of the Second Biennial Gas Dynamics Symposium, 27—50, 1958, Evanston.
10. Günther P. «Z. für phys. Chem.», 110, 1924.
11. Van Itterbeek A., Claes A. «Physica», 5, N 10 (1938).
12. Van Itterbeek A., Paemel O., Lierde M. J. «Physica», 13, N 1 (1947).
13. Rietveld A. O., Van Itterbeek A. «Physica», 23, N 9 (1957).
14. Landolt-Börnstein. «Physikalisch-chemische Tabellen», I, 176, 1923, I, Erg.-bd. 1, 143, 1927; Erg.-bd. 3, 187, 1935, Berlin.
15. Johnston H. L., McCloskey K. E. «J. of Phys. Chem.», 44, N 9 (1940).
16. Менабде Н. «Атомная энергия», 19, № 5 (1965).
17. Van Itterbeek A. «Wis. Natur. T.», 6, 257 (1934).
18. Macwood G. E. «Physica», 5, N 5, 374 (1938); 5, N 8, 763 (1938).
19. Van Itterbeek A., Keesom W. H. «Physica», 2, N 2 (1935).
20. Kestin J., Nagashima A. «Physics of Fluids», 7, N 5 (1964).
21. Becker E. W., Misenta R. «Z. für Physik», 140, N 5 (1955).



22. Becker E. W., Misenta R., Schmeissner F. «Z. für Physik», 137, № 1, 126 (1954).
23. Trautz M., Weizel W. «Annalen der Physik», 78, N 20 (1925).
24. Trautz M., Narath A. «Annalen der Physik», 79, N 7 (1925).
25. Trautz M., Staaf F. W. «Annalen der Physik», (5) 2 (1929).
26. Trautz M., Ludewigs W. «Annalen der Physik», 3, N 3 (1929).
27. Trautz M., Meister A. «Annalen der Physik», 7, N 4 (1930).
28. Trautz M., Binkele H. E. «Annalen der Physik», 5, N 5 (1930).
29. Trautz A., Zink R. «Annalen der Physik», 7, N 4 (1930).
30. Trautz M., Sorg K. G. «Annalen der Physik», 10, N 1 (1931).
31. Trautz A., Kurz F. «Annalen der Physik», 9, N 8 (1931).
32. Trautz M., Zimmermann H. «Annalen der Physik», 22, N 2 (1935).
33. Adzumi H. «Bulletin of the Chem. Soc. of Japan», 12, N 5, 1937.
34. Голубев И. Ф. Автореферат докт. дисс. МЭИ, 1940.
35. Buddenberg J. W., Wilke C. R. «J. of Physical and Colloid Chemistry», 55, № 9 (1951).
36. Компанец В. Я. В сб. научных трудов Ленингр. ин-та механнизации сельск. хоз-ва, 9, 1953.
37. Bearden J. A. «Phys. Rev», 56, N 15 (1939).
38. Westenberg A. A. «Advances in Heat Transfer», 3, 1966.
39. Kestin J., Leidenfrost W. Thermodynamic and Transport Properties of Gases Liquids and Solids, Symposium on Thermal Properties, February 23—26, 1959, ASME.
40. Голубев И. Ф., Шепелева Р. И. «Газовая промышленность», 1966, № 4.
41. Wobser R., Müller F. «Kolloid-Beihefte», 52, N 3, 7 (1941).
42. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИИЛ, 1961.
43. Buckingham R. A. Planetary and Space Science, 3 (1961).
44. Munn R. J. Smith F. J. «J. of Chem. Phys». 43, N 11 (1965).
45. Мамонов Ю. В., Улыбин С. А. В сб.: «Теплофизические характеристики веществ» (Серия: «Физические константы и свойства веществ»), вып. 1. М., Изд-во стандартов, 1968.
46. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.
47. Andrussow L. Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, Second Symposium on Thermophysical Properties, January 24—26, 1962, ASME.
48. Stiel L., Thodos G. «AIChE Journal», 7, N 4 (1961).
49. Rogers J. D., Zeigler K., McWilliams P. «J. Chem. and Eng. Data», 7, N 2 (1962).
50. Hilsenrath J., Touloukian J. S. «Transactions of ASME», August, 1954.
51. Инструкция «Термодинамические таблицы» P.C./D11, Лондон, 1965.
52. Markowski H. «Annalen der Physik», 14, 742, N 1 (1904).
53. Thomsen E. «Annalen der Physik», 36, N 14 (1911).
54. Roberts J. H. «Philosophical Magazine», 23 (6), 250 (1912).
55. Gille A. «Annalen der Physik», 48, N 22 (1915).
56. Jen K. «Philosophical Magazine», 38, N 227 (1919).
57. Ishida J. «Phys. Rev.», 21, N 5 (1923).
58. Klemenc A., Remi W. «Monatshefte für Chemie», 44, N 7, 8 (1924).
59. Suhrman R. «Z. für Physik», 14 (1923).
60. Kuss E. «Z. für angewandte Physik», 4, N 6 (1952).
61. Kestin J., Pilarchuk K. «Transactions of ASME», 76, N 6 (1954).
62. Kestin J., Leidenfrost W. «Physica», 25, N 11 (1959).
63. Cronin D. J. «Am. J. of Physics», 33, N 10 (1965).
64. Saran A., Barua A. K. «Canadian J. of Physics», 43, N 12 (1965).

УДК 541.11

*В. Е. Люстерник, Ю. В. Мамонов*

## КОРРЕКТИРОВКА ОПЫТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ВЯЗКОСТИ ПАРАВОДОРОДА

До последнего времени вязкость параводорода в широких интервалах температуры и давления не была экспериментально исследована. Поэтому понятен большой интерес к сравнительно недавно опублико-

ванной работе Диллера [1], в которой приведена вязкость жидкого и газообразного параводорода при температурах 14—100°K до давления 345 атм.

В 1967 г. опубликована диаграмма вязкости водорода [2], которая практически полностью основана на результатах этой работы.

При исследовании вязкости водорода Диллер применил метод пьезоэлектрического вискозиметра [3, 4], получивший распространение в последние годы [5, 9]. Достоинством метода является простота применяемой конструкции и точность измерения исходных электрических величин.

Использование достаточно совершенной аппаратуры позволило Диллеру свести суммарную погрешность измерения этих величин до 0,5%. При этом он полагал, что примененный метод является абсолютным и не требует каких-либо калибровок вискозиметра. Однако есть основания сомневаться в полной достоверности полученных в работе [1] значений вязкости.

Во-первых, часть опытных данных забракована самим автором как сильно завышенная. Эти величины образуют резкие ложные пики на совершенно гладких кривых вязкости. Причины появления этих искажений точно не установлены, но существует весьма правдоподобное предположение, что они вызваны паразитным акустическим эффектом в установке.

Для характеристики примененного Диллером метода важно отметить, что столь же значительное завышение (до 300%) данных о вязкости гелия было получено в работах Вельбера и сотрудников [5, 7] на аналогичной установке.

Во-вторых, измеренные Диллером значения вязкости нормального жидкого водорода на линии насыщения систематически завышены на 6—7% по сравнению с хорошо согласующимися между собой данными Руденко и Конаревой [10, 15], Ван-Иттербика и сотрудников [11], Кеезума и Маквуда [12].

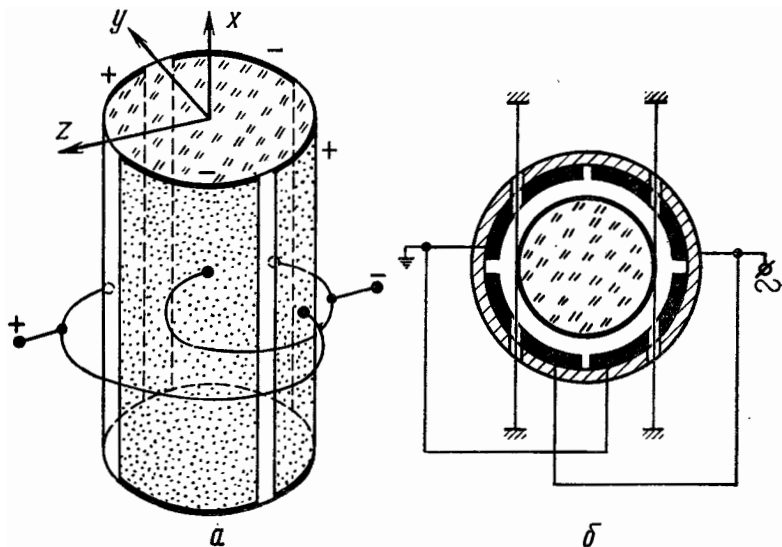


Рис. 1. Схема подвода электрического поля к пьезокристаллу:  
а—общий вид; б—разрез.

Проведенный нами анализ этих работ, а также измерений Фершаффельта [13] и Джонса [14] показал, что в интервале температур 14—20°K содержащиеся в работах [10—12] значения образуют надежную систему данных, описывающую вязкость жидкого нормального водорода на

линии насыщения с точностью 1,5—2%. Это заставляет предположить, что примененный Диллером метод измерения вязкости дает систематически завышенные значения не только в области ложных пиков.

Следует, очевидно, более детально рассмотреть метод пьезоэлектрического вискозиметра и сделать необходимые уточнения.

Предложив этот метод, Мэзон [3, 4] использовал возможность создания в пьезокристаллах деформаций скручивания, если приложенное электрическое поле направлено перпендикулярно оси  $X$  кристалла (рис. 1,  $a$ ). Основу вискозиметра составляет полированный цилиндр, вырезанный из монокристалла кварца или другого материала таким образом, что ось цилиндра совпадает с электрической осью  $X$  кристалла. С помощью высокочастотного электрического поля в цилиндре возбуждаются упругие крутильные колебания, вследствие чего в вязкой среде, окружающей цилиндр, возникают сдвиговые деформации. Действующие при этом силы вязкости вызывают затухание колебаний цилиндра.

Электрическая цепь, содержащая пьезокристалл, эквивалентна резонансной контуре [3, 16]. Измерение добротности  $Q$  или декремента  $\Delta$  такого контура позволяет определить энергию  $W^d$ , рассеиваемую цилиндром в процессе колебаний с постоянной амплитудой в вязкой среде. Вязкость водорода такова, что добротность контура не ниже  $10^4$ , в этом случае с необходимой степенью точности для декремента справедливо выражение

$$\Delta = \frac{\pi}{Q} = \frac{W^d}{2 W_k}, \quad (1)$$

где  $W_k$  — энергия упругих колебаний кристалла.

В опытах декремент контура определяется по частоте резонанса  $f$  и ширине резонансной кривой  $\Delta f$ , соответствующей половине максимальной мощности

$$\Delta = \pi \frac{\Delta f}{f}. \quad (2)$$

Цилиндрический кристалл обычно подвешен в жидкости на двух опорах, проходящих через узловое сечение, то есть на середине его высоты. Незначительное трение в опорах и внутреннее трение в самом кварце создают дополнительный декремент колебаний  $\Delta_0$ , определяемый с помощью специального опыта в вакууме. В таком случае, если так же, как и Диллер, считать, что основное затухание колебаний вызывается за счет вязких сил в жидкости, а дополнительное полностью учитывается с помощью величины  $\Delta_0$ , можно записать:

$$\begin{aligned} W^d &= W_\eta + W_0; \\ \Delta &= \Delta_\eta + \Delta_0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $W_\eta$  — энергия, рассеиваемая за цикл колебаний в вязкой среде;

$$\Delta_\eta = \frac{W_\eta}{2 W_k}. \quad (4)$$

В выражении (4)

$$W_k = \frac{1}{2} \pi^2 M f^2 A_\tau^2, \quad (5)$$

$$W_\eta = \frac{S \eta f}{4 \lambda} A_\tau^2, \quad (6)$$

где  $M$  и  $S$  — масса и полная поверхность цилиндра;

$A_\tau$  — максимальная амплитуда крутильных колебаний поверхности цилиндра (на краях торцов);

$\eta$  — сдвиговая вязкость исследуемой среды;

$\lambda = \sqrt{\eta/\pi f \rho}$  — эффективная толщина пограничного слоя вязкой среды с плотностью  $\rho$  у поверхности колеблющегося цилиндра.

С учетом выражений (1—6) формула, использованная Диллером для определения вязкости, имеет вид

$$\eta_{\text{изм}} = \frac{\pi f}{\rho} \left( \frac{M}{S} \right)^2 \cdot \left[ \frac{\Delta f}{f} - \left( \frac{\Delta f}{f} \right)_0 \right]^2. \quad (7)$$

Соотношение (7) предполагает, что рассеяние энергии в исследуемой среде происходит только за счет сил вязкости. Обоснованию этого предположения при разработке метода придавалось большое значение [3, 4]. Мэзон показал, что оно выполнимо только при условии, если цилиндр совершает чистые крутильные колебания. При наложении на них паразитных продольных колебаний кристалл генерирует ультразвук, который рассеивается в окружающей жидкости. Было обнаружено [5—9], что появление этих продольных колебаний вызывается такими факторами, как чистота поверхности кристалла, анизотропия его свойств, конфигурация электрического поля (рис. 1, а и б), степень ориентации геометрической и электрической осей цилиндра.

Кварц обладает повышенной способностью генерировать сопутствующие продольные колебания, что связано со значительной анизотропией упругих свойств кристалла в плоскости  $YZ$  и чувствительностью к отклонению оси цилиндра от оси  $X$ . Дополнительным источником продольных колебаний является эллиптичность цилиндра, которая, помимо обычных дефектов изготовления, обусловлена анизотропией коэффициента термического расширения, который по осям  $Y$  и  $Z$  отличается примерно вдвое [3 и 16].

Несмотря на это, Диллер при измерении вязкости водорода использовал сплошной кварцевый цилиндр с наружным расположением электродов (рис. 1, б). Такое решение позволяет существенно расширить температурный диапазон измерений и упростить конструкцию, правда, в ущерб строгости метода.

Диллером были обнаружены резкие пики вязкости при работе с кристаллом диаметром 5 мм и длиной 50 мм на изотермах выше 27°K в области давлений, где скорость звука в водороде составляла примерно 750 м/сек. Согласно результатам исследований [5, 7], в этом случае при частоте крутильных колебаний  $f=39,1$  кГц длина попутно генерируемой ультразвуковой волны соизмерима с величиной периметра кристалла, что создает условия для образования в водороде стоячей волны, которая вызовет дополнительное рассеяние энергии и резкое возрастание декремента.

Опираясь на этот опыт, Диллер избежал пиков в последующих сериях измерений, изменив диаметр кристалла с 5 на 3 мм. Так же, как и авторы работ [5] и [7], Диллер предположил, что искажающее воздействие ультразвука на измеряемый декремент сказывается только при акустическом резонансе, когда образуется стоячая волна. Поскольку сам факт излучения цилиндром акустических волн не вызывает сомнения, правильное, однако, предположить, что рассеиваемая этими волнами энергия влияет на измеряемый декремент всегда, но это явление при отсутствии акустического резонанса не столь очевидно.

Энергия  $W_{\text{ак}}$ , излучаемая поверхностью осциллятора в случае отсутствия стоячих волн, равна

$$W_{\text{ак}} = 2 \pi^2 f a \rho S A_{\text{ак}}^2, \quad (8)$$

где  $a$  — скорость звука в среде;

$A_{\text{ак}}$  — эффективная амплитуда продольных колебаний поверхности цилиндра.

Величина  $A_{ак}$  учитывает амплитуды продольных колебаний различных участков цилиндра, а также отношение поверхности, совершающей продольные колебания, к полной поверхности цилиндра  $S$ .

В процессе уточнения исходных допущений метода нами было также рассмотрено возможное влияние турбулентности в исследуемой среде, рассеяние электрической энергии вследствие диэлектрических потерь в водороде, заполняющем зазор между цилиндром и электродом (рис. 1, б), а также вклад присоединенной массы вещества и продольных колебаний цилиндра в энергию основных механических колебаний цилиндра  $W_{к}$ .

Как показали расчеты, всеми этими факторами можно пренебречь (погрешность менее 0,1%).

Возвращаясь к исходному выражению (2), запишем его с учетом сделанного уточнения

$$W^d = W_{\eta}^{изм} + W_{ак} + W_0, \quad (9)$$

$$\Delta = \Delta_{\eta} + \Delta_{ак} + \Delta_0,$$

$$\text{где } \Delta_{ак} = \frac{W_{ак}}{2 W_{к}}, \quad (10)$$

или с учетом выражений (5) и (8)

$$\Delta_{ак} = \frac{2 a \varrho S}{M f} \left( \frac{A_{ак}}{A_{\tau}} \right)^2. \quad (11)$$

Напомним, что разность  $\Delta - \Delta_0$  измерена в опыте как  $\frac{\Delta f}{f} - \left( \frac{\Delta f}{f} \right)_0$  и служит исходной величиной в формуле (7) для расчета значений вязкости  $\eta_{изм}$

$$\Delta - \Delta_0 = \frac{S \sqrt{\pi \eta_{изм} \varrho}}{M \sqrt{f}}. \quad (12)$$

Тогда с учетом (5), (6), (11) и (12) выражение (9) примет вид

$$\sqrt{\eta \rho} = \sqrt{\eta_{изм} \rho} - \frac{2 a \varrho}{\sqrt{\pi f}} \left( \frac{A_{ак}}{A_{\tau}} \right)^2. \quad (13)$$

Таким образом, из формулы (13) следует, что действительное значение вязкости  $\eta$  меньше того значения, которое измерено без учета влияния ультразвука. Для рассматриваемого случая, когда различие не превышает 10%, выражение (13) можно привести к виду

$$\eta = \eta_{изм} - \frac{4 a \sqrt{\eta_{изм} \varrho}}{\sqrt{\pi f}} \left( \frac{A_{ак}}{A_{\tau}} \right)^2 \quad (14)$$

или

$$\Delta \eta = \eta_{изм} - \eta = \frac{4 a \sqrt{\eta_{изм} \varrho}}{\sqrt{\pi f}} \left( \frac{A_{ак}}{A_{\tau}} \right)^2. \quad (14 \text{ а})$$

Поправка, которая на основании проведенного анализа должна быть введена в измеренные Диллером значения вязкости, зависит от двух групп факторов. С одной стороны, это физические свойства исследуемой среды: скорость звука, вязкость и плотность, зависящие от параметров состояния. С другой стороны, это характеристики осциллирующего цилиндра: частота и отношение амплитуд.

Частота собственных крутильных колебаний цилиндра определяется соотношением

$$f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{G}{\rho_{ц}}}, \quad (15)$$

где  $l$  — длина цилиндра;  
 $G$  — модуль сдвига цилиндра;  
 $\rho_{ц}$  — его плотность.

В измерениях Диллера частота  $f$  поддерживалась постоянной с высокой точностью во всем интервале исследований и одинаковой для обоих цилиндров, различавшихся лишь диаметрами.

Непосредственно оценить отношение  $A_{ак}/A_{\tau}$  не представляется возможным из-за сложности величины  $A_{ак}$ . Можно, однако, предположить, что в данных измерениях, где амплитуда крутильных колебаний и форма возбуждающего электрического поля поддерживались неизменными, отношение  $A_{ак}/A_{\tau}$  также оставалось неизменным.

В таком случае, введя постоянную вискозиметра

$$Z = \frac{4}{\sqrt{\pi} f} \left( \frac{A_{ак}}{A_{\tau}} \right)^2, \quad (16)$$

получим формулу для уточнения значений вязкости, измеренных Диллером [1]

$$\Delta \eta = Z a \sqrt{\eta_{изм} \rho}. \quad (17)$$

Интересно, что авторы [8] также обнаружили в своих исследованиях вязкости жидкого аргона и эталонных жидкостей систематическое искажающее влияние звуковых колебаний. Они предположили, что в измеренный декремент следует ввести поправку на ультразвук, пропорциональную плотности исследуемой среды и не учитывающую скорость звука. В случае уточнения данных, полученных в работе Диллера, такая форма поправки, не учитывающая изменения скорости звука в среде, не дала бы удовлетворительных результатов, так как скорость звука в исследованном диапазоне параметров состояния изменится в несколько раз.

При корректировке данных Диллера величина  $Z$  в формуле (17) определена нами на основании сравнения опытных значений вязкости нормального жидкого водорода на линии насыщения.

В качестве опорной была выбрана вязкость при 18°К, равная  $1555 \cdot 10^{-7}$  г/(см·сек). Вязкость в этой точке по данным Диллера:  $1658 \cdot 10^{-7}$  г/(см·сек), в соответствии с чем значение  $Z$  равно  $2,495 \cdot 10^{-6}$ . Расчетная формула

$$\eta = \eta_{изм} - 2,5 \cdot 10^{-6} a \sqrt{\eta_{изм} \rho} \quad (18)$$

использовалась для корректировки всех полученных Диллером данных. Размерность величин в выражении (18) следующая:  $\eta$ — $10^{-7}$  г/(см·сек);  $a$ —м/сек;  $\rho$  — г/см<sup>3</sup>.

Значения скорости звука были взяты из работ [17, 18], значения плотности — те же, что и в работе Диллера.

Из формулы (18) и прилагаемых таблиц следует, что поправка уменьшается с уменьшением плотности и практически не затрагивает опытных величин, полученных при малых плотностях. Это обстоятельство делает понятным, почему данные Диллера при экстраполяции на малые плотности хорошо согласуются с надежными значениями вязкости разреженного водорода [19]. Оценка погрешности исправленных

Исправленные значения вязкости параводорода  
(по изотермам)

<i>p</i> , атм	$\eta \cdot 10^7$ , г/(см·сек)		$\Delta\eta$ , %	<i>p</i> , атм	$\eta \cdot 10^7$ , г/(см·сек)		$\Delta\eta$ , %
	изм.	скорр.			изм.	скорр.	
<i>T</i> = 15°K				109,057	2448	2280	7
				93,542	2280	2130	7
30,008	2722	2570	6	83,429	2196	2050	7
25,331	2646	2500	6	79,567	2150	2010	6
18,834	2516	2370	6	65,755	2011	1880	6
11,806	2403	2270	6	60,865	1975	1840	7
6,488	2313	2180	6	53,128	1878	1750	7
				41,357	1755	1640	6
				39,376	1762	1650	6
				31,619	1665	1550	7
				20,587	1574	1470	7
				18,393	1544	1440	7
<i>T</i> = 16°K				<i>T</i> = 21°K			
63,878	2947	2770	6	254,537	3781	3530	7
56,219	2823	2660	6	224,032	3435	3200	7
49,834	2725	2560	6	185,608	3008	2800	7
40,488	2589	2440	6	155,650	2712	2530	7
31,179	2433	2290	6	125,629	2426	2260	7
17,352	2227	2090	6	103,305	2210	2060	7
				78,704	1982	1850	7
				67,112	1883	1750	7
				53,233	1751	1630	7
				41,502	1634	1520	7
				34,505	1571	1470	6
				21,096	1453	1360	6
<i>T</i> = 17°K				<i>T</i> = 22°K			
99,341	3119	2930	6	255,348	3471	3230	7
78,697	2809	2640	6	204,423	2971	2760	7
54,247	2495	2340	6	168,383	2645	2460	7
28,375	2138	2010	6	164,715	2598	2410	7
8,854	1887	1770	6	140,870	2381	2210	7
				131,017	2281	2120	7
				118,877	2178	2020	7
				101,613	2026	1880	7
				85,451	1906	1770	7
				62,777	1709	1590	7
				59,573	1680	1560	7
				44,846	1546	1440	7
				25,889	1409	1310	7
				15,133	1293	1210	7
<i>T</i> = 18°K				<i>T</i> = 23°K			
117,904	3069	2880	6	252,319	3190	2960	7
104,074	2862	2680	6	222,343	2916	2710	7
88,624	2670	2500	6	185,707	2599	2410	7
75,695	2521	2360	6	148,964	2298	2130	7
61,398	2356	2210	6	118,330	2043	1890	7
48,953	2203	2060	6	96,954	1871	1740	7
31,628	1981	1850	6	73,856	1703	1580	7
17,136	1806	1690	6	57,297	1556	1450	7
				44,852	1450	1350	7
				31,705	1352	1260	7
				19,720	1254	1170	7
<i>T</i> = 19°K				<i>T</i> = 20°K			
126,794	2901	2710	7	212,089	3613	3380	6
111,910	2710	2530	7	200,661	3465	3240	6
95,508	2524	2360	7	180,902	3336	3120	6
82,219	2367	2210	7	171,656	3115	2910	6
65,581	2196	2050	7	162,346	3026	2830	6
52,359	2056	1920	7	145,832	2839	2650	7
38,906	1894	1770	7	134,369	2715	2530	7
18,413	1680	1570	7	124,941	2615	2440	7
				109,649	2466	2280	7

<i>p</i> , атм	$\eta \cdot 10^7$ , $\varepsilon$ (см·сек)		$\Delta\eta$ , %	<i>p</i> , атм	$\eta \cdot 10^7$ , $\varepsilon$ (см·сек)		$\Delta\eta$ , %
	изм.	скорр.			изм.	скорр.	
$T=25^\circ\text{K}$				$T=33^\circ\text{K}$			
278,781	2982	2760	7	331,461	2232	2040	9
261,872	2839	2620	8	286,630	2021	1840	9
231,121	2602	2400	8	243,229	1819	1660	9
219,289	2535	2340	8	215,182	1687	1540	9
198,736	2365	2190	7	194,062	1592	1460	8
181,841	2261	2090	8	171,164	1495	1370	8
171,015	2178	2010	8	151,485	1400	1280	8
158,121	2094	1930	8	124,365	1269	1170	8
143,873	1985	1830	8	103,720	1168	1080	8
132,581	1890	1750	7	83,711	1065	980	8
122,101	1848	1710	7	65,556	961	890	7
114,114	1775	1640	8	45,165	832	780	7
102,667	1694	1570	7	30,477	723	680	6
94,863	1651	1530	7	21,211	630	600	5
82,550	1561	1450	7	14,421	530	510	4
81,280	1554	1440	7	12,920	429	420	3
69,859	1467	1360	7	12,802	356	350	3
61,449	1413	1310	7	12,788	329	320	3
60,755	1397	1300	7	12,776	314	310	3
47,877	1298	1210	7	12,723	290	280	3
39,419	1250	1160	7	12,703	286	280	3
34,613	1211	1130	7	12,593	270	260	3
22,502	1114	1040	7	12,375	256	250	3
18,331	1084	1010	7	12,344	255	250	3
				11,446	229	220	3
				9,355	204	200	2
				8,093	199	200	2
				4,193	182	180	2
$T=27^\circ\text{K}$				$T=36^\circ\text{K}$			
286,861	2672	2460	8	258,429	1700	1550	9
259,479	2489	2290	8	209,760	1496	1370	9
233,338	2319	2130	8	108,837	1329	1210	9
204,540	2141	1970	8	132,794	1172	1080	8
177,863	1972	1820	8	105,715	1049	970	7
147,120	1784	1640	8	75,687	903	840	7
125,815	1651	1520	8	57,204	797	740	7
105,928	1533	1410	8	42,166	695	650	6
89,288	1433	1320	8	31,087	601	570	5
72,658	1329	1230	7	24,517	517	490	5
58,591	1232	1140	7	22,133	485	470	4
48,193	1163	1080	7	21,005	472	450	4
39,638	1106	1030	7	19,997	423	410	4
29,017	1025	950	7	19,107	384	370	4
19,285	949	890	7	18,378	352	340	4
19,673	953	890	7	17,640	329	320	3
11,723	882	830	6	16,846	305	300	3
				16,042	282	270	3
				15,120	263	260	3
				13,874	246	240	3
				9,896	212	210	2
$T=30^\circ\text{K}$				$T=40^\circ\text{K}$			
313,044	2456	2250	8	297,459	1655	1500	9
271,159	2240	2050	8	269,818	1543	1400	9
224,901	1953	1790	8	245,657	1464	1330	9
166,780	1650	1510	8	222,208	1377	1250	9
147,971	1553	1430	8	197,214	1283	1170	9
123,871	1421	1310	8	175,091	1196	1090	9
120,652	1407	1300	8				
89,974	1241	1150	8				
89,267	1239	1140	8				
72,961	1146	1060	8				
61,137	1070	990	7				
46,063	977	910	7				
32,183	880	820	7				
14,336	723	680	6				





Скорректированные значения вязкости жидкого нормального водорода на линии насыщения

T, °K	$\eta \cdot 10^7, \text{ г/(см·сек)}$		$\Delta\eta, \%$	T, °K	$\eta \cdot 10^7, \text{ г/(см·сек)}$		$\Delta\eta, \%$
	изм.	скорр.			изм.	скорр.	
14	2543	2400	6	21	1284	1200	7
15	2302	2170	6	22	1187	1110	7
16	2039	1920	6	23	1105	1030	7
17	1829	1720	6	24	1026	960	6
18	1656	1550	6	25	957	900	6
19	1515	1420	6	26	890	840	6
20	1392	1300	7				

Таблица 3

Скорректированные значения вязкости жидкого параводорода на линии насыщения

T, °K	$\eta \cdot 10^7, \text{ г/(см·сек)}$		$\Delta\eta, \%$	T, °K	$\eta \cdot 10^7, \text{ г/(см·сек)}$		$\Delta\eta, \%$
	изм.	скорр.			изм.	скорр.	
14	2507	2370	5	24	1008	940	7
14,5	2341	2210	6	25	935	880	6
15	2213	2090	6	26	872	820	6
15,5	2073	1950	6	26,5	841	790	6
16	1975	1860	6	27	810	760	6
16,5	1856	1740	6	27,5	781	730	7
17	1777	1670	6	28	752	710	6
17,5	1685	1580	6	28,5	724	680	6
18	1605	1510	6	29	696	660	5
18,5	1538	1440	6	29,5	670	630	6
19	1470	1380	6	30	649	620	4
19,5	1413	1320	7	30,5	612	580	5
20	1354	1270	6	31	581	550	5
20,5	1306	1220	7	31,5	557	530	5
21	1253	1170	7	32	519	500	4
21,5	1206	1130	6	32,5	475	460	3
22	1161	1090	6	32,7	439	420	4
23	1081	1010	7	32,976	335	350	1

значений вязкости дает величину около 2%. На рис. 2 и 3 представлены данные о вязкости жидкого нормального и параводорода на линии насыщения. Исправленные с помощью формулы (18) данные Диллера в обоих случаях согласуются с надежными литературными данными в пределах погрешности эксперимента.

Вычисленное значение  $Z$  позволяет оценить по формуле (16) соотношение амплитуд продольных и крутильных колебаний цилиндра. Величина  $A_{\text{ак}}/A_{\tau}$  составляет  $3 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, для возникновения погрешности в 10% за счет излучения продольных колебаний в пьезоэлектрическом вискозиметре достаточно, чтобы эффективная ампли-

туда звуковых колебаний составила всего 0,003% от амплитуды крутильных колебаний. Это свидетельствует о необходимости тщательной тарировки пьезоэлектрических вискозиметров, особенно в случае исследования жидкостей или плотных газов.

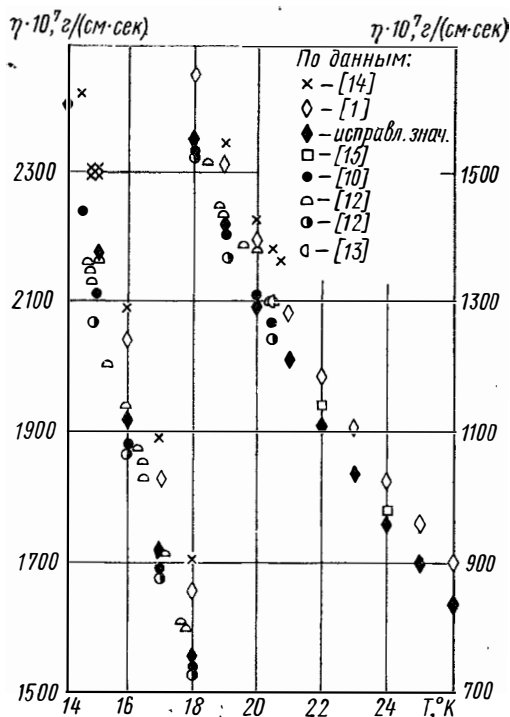


Рис. 2. Кривая насыщения жидкого нормального водорода.

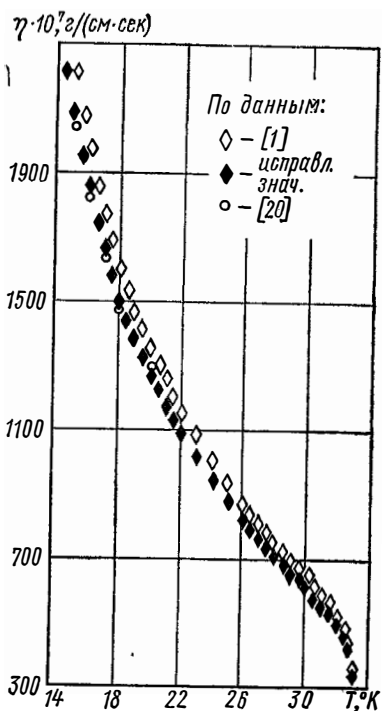


Рис. 3. Кривая насыщения жидкого параводорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Diller D. E. (NBS), «J. of Chem. Phys.», 42, N 6 (1965).
2. Rosenbaum V., Thodes G. «J. of Spacecraft and Rockets», 4, N 1 (1967).
3. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуковой. М., ИИЛ, 1952.
4. Mason W. P., Murray H. «Transactions of ASME», 69, N 4 (1947).
5. Welber B. «Phys. Rev.», 119, N 6 (1960).
6. Barlow A. J., Harrison G., Richter J., Seguin H., Lamb J. «Laboratory Practice», 10, N 10 (1961).
7. Betts D. E., Osborne D. W., Welber B., Wilks J. «Phys. Rev.», 8, № 90 (1963).
8. Lowry B. A., Rice S. A., Gray P. «J. of Chem. Phys.», 40, N 12 (1964).
9. De Bock A., Grevendonk W., Awouters H. «Physica», 34, N 1 (1967).
10. Руденко Н. С., Конарева В. Г. ЖФХ, 37, № 12, 2761 (1963).
11. Van Itterbeek A., Zink H., Van Raemel O. «Cryogenics», 4, N 3 (1962).
12. Keesom W. H., Macwood G. E. «Physica», 5, N 8 (1938).
13. Verschaffelt J. E., «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 153b, (1917).
14. Johns H. E. «Canadian J. of Research», 17a, N 12, (1939).
15. Конарева В. Г., Руденко Н. С. ЖФХ, 41, № 9 (1967).
16. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. М., ИИЛ, 1957.
17. Roder H. M., Weber L. A., Goodweir R. D. «NBS Monograph 94», 1965.
18. Van Dael W., Van Itterbeek A., Thoen J. «Cryogenics», 5, N 4 (1965).
19. Coremans J. M. J., Van Itterbeek A., Beenakker J. J. M., Кнарр Н. И. Р., Zandbergen P. «Physica», 24, N 12 (1958).
- Руденко Н. С., Конарева В. Г. ЖЭТФ, 48, № 2 (1965).

# 1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГЕЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1000 бар В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20—1500°К

Изучение термодинамических свойств гелия в широком интервале температур представляет интерес как с технической, так и научной точек зрения. Такое исследование дает возможность проанализировать поведение реального газа при высоких приведенных температурах (до 100—200  $T_{кр}$ ) и составить уравнение состояния веществ в этой области температур.

Для составления уравнения состояния гелия рассматривались и анализировались экспериментальные данные Гольборна и Отто [1], Вэбе, Гэдди и Хейнса [2], Канфиелда с сотрудниками [3], Добровольского и Голубева [4], а также Хилла и Лоунасмая [5]. На основании этих данных путем согласования по двум сечениям была получена сетка наиболее достоверных опорных величин\*. В процессе разработки опорной сетки у различных авторов обнаружено расхождение в  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данных, достигающее 0,5%. Анализ величин опорной сетки показывает, что все рассмотренные изохоры имеют кривизну одного знака — это позволяет предположить, что уравнение состояния следует искать в форме

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta + \beta \psi, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$  — функции, зависящие от плотности (объема);

$\vartheta = \frac{T_{кр}}{T}$  — обратная приведенная температура ( $T_{кр} = 5,1994^\circ\text{К}$ );

$\psi$  — функция температуры.

Сопоставление изохорных сечений по методу [6] показало, что криволинейные части изохор аффинны, что является дополнительным подтверждением возможности составления уравнения состояния в форме (1).

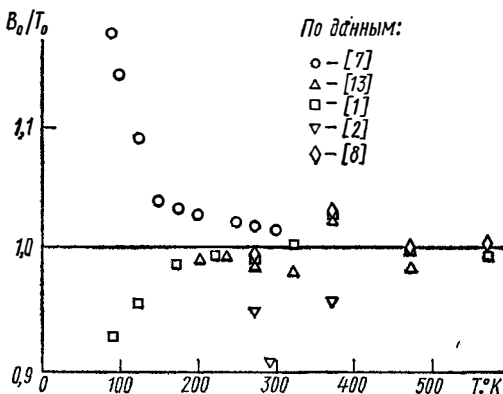
Для исследования термодинамического подобия и общности элементарных функций уравнения при высоких приведенных температурах целесообразно использовать в качестве температурной функции  $\psi$  приведенный второй вириальный коэффициент  $\frac{B}{v_{кр}}$ . Определение  $\frac{B}{v_{кр}}$  выполнено в координатах  $\frac{z-1}{\omega}$ ,  $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$  по данным работ [1—5, 7].

При высоких температурах принимались значения, приведенные Шнайдером и сотрудниками [8, 9].

Сообщенные Мэйджем [10] данные о дифференциальном дроссель-эффекте (при  $p \rightarrow 0$ ) использованы для проверки согласованности термического вириального коэффициента с calorическими величинами по соотношению

$$\frac{B}{T} - \int_{T_0}^T \frac{\mu_0 C_p^0}{T^2} dT = \frac{B_0}{T_0}, \quad (2)$$

из которого следует, что при согласованных  $B$  и  $\mu_0$  левая часть



Согласованность значений второго вириального коэффициента с данными о дроссель-эффекте.

\* Работа Михельса [14] учтена при составлении опорной сетки, но опущена в сопоставительных таблицах по причинам, указанным в работе [15].

уравнения (2) становится независимой от температуры и равной  $\frac{B_0}{T_0}$ .

Представленные на рисунке в условных единицах результаты сопоставления показывают, что опытные значения вириального коэффициента не обеспечивают согласованности рассматриваемых величин во всей области температур.

Принятые значения второго вириального коэффициента аппроксимированы выражением

$$\frac{B}{v_{кр}} = 0,3035636 - 1,335531 \vartheta - 0,0101968 \vartheta^2 - 0,00006945 \vartheta^3 - 0,2823762 x + 0,0810073 x^2 - 4,1242084 x^6, \quad (3)$$

где  $v_{кр} = 57,614 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;

$$x = \frac{T}{519,94 + 1,8 T}.$$

Расчетные значения  $B/v_{кр}$  удовлетворяют двум условиям: в пределах возможного допуска согласуются с опытными (табл. 1), удовлетворительно согласуются с величинами дроссель-эффекта.

Таблица 1

Сопоставление расчетных и опытных значений второго вириального коэффициента  $B/v_{кр}$

T, °К	$B/v_{кр}$		Источник	T, °К	$B/v_{кр}$		Источник
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
20,35	-0,0485	-0,0486	[1]	373,15	0,2006	0,1975	[1]
20,58	-0,0448	-0,0455				0,1962	[2]
60,03	0,1616	0,1654	[7]			0,1982	[8]
100,02	0,1820	0,2059		473,15	0,1942	0,1919	[1]
123,15	0,2024	0,1980	[1]			0,1859	[2]
150,04	0,2064	0,2110	[7]			0,1923	[8]
200,11	0,2083	0,2124		673,15	0,1815	0,1759	[1]
203,15	0,2083	0,2070	[2]			0,1814	[8]
238,15	0,2076	0,2060		873,15	0,1700	0,1704	[8]
273,15	0,2062	0,2028	[2]			0,1701	[9]
		0,2054	[1]	1073,15	0,1600	0,1592	
		0,2097	[7]	1273,15	0,1513	0,1503	[9]
		0,2043	[8]	1473,15	0,1438	0,1422	

Если привлечь выражение (3), по опытным  $p, v, T$ -данным можно выделить и отобразить аналитическими зависимостями объемные элементарные функции уравнения (1)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= 1 - 0,0952426 \omega^2 - 0,00412116 \omega^3 + 0,000965381 \omega^4 - \\ &\quad - 0,001478587 \omega^5 + 0,000385145 \omega^6 - 0,0000404213 \omega^7 \\ \alpha_1 &= 0,8853308 \omega^2 + 0,06419341 \omega^3 + 0,05472136 \omega^4 + \\ &\quad + 0,07660029 \omega^5 - 0,02068234 \omega^6 + 0,002123534 \omega^7 \\ \beta &= \omega + 0,5736679 \omega^2 + 0,01857956 \omega^3 - 0,00503396 \omega^4 + \\ &\quad + 0,00543497 \omega^5 - 0,000609572 \omega^6 \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где  $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$ .

Уравнение (1) с элементарными функциями, представленными формулами (3) и (4), в пределах погрешности эксперимента описывает термические свойства гелия от 20 до 1500°K при плотностях до 0,28 г/см<sup>3</sup> и давлениях до 1000 бар. Распределение отклонений от опытных значений на наиболее характерных изотермах приведено в табл. 2.

Таблица 2

Отклонения расчетных значений  $z$  от опытных на наиболее характерных изотермах

$\omega$	$z_{\text{опытн}}$	$\Delta z, \%$	Источник	$\omega$	$z_{\text{опытн}}$	$\Delta z, \%$	Источник	
$T=20,35^\circ\text{K}$				$T=123,15^\circ\text{K}$				
0,0455	0,9981	-0,01	[1]	0,5334	1,1251	-0,04	[1]	
0,2854	0,9962	-0,19	[5]	0,9054	1,2254	0,60	}	
0,4081	0,9973	0,06	[1]	1,2463	1,3331	1,10		
0,4534	1,0013	-0,15	[1]	1,5279	1,4478	0,67		
0,5122	1,0042	0,08	[5]	1,7717	1,5607	0,34		
0,8089	1,0328	0,12	[1]	$T=273,15^\circ\text{K}$				
0,8645	1,0348	0,29	[5]	0,0336	1,0069	0,01	[1]	
1,0665	1,0905	-0,88	[5]	0,0621	1,0130	0	[3]	
1,2187	1,1176	0,24	[1]	0,1166	1,0250	-0,04	[3]	
1,4210	1,1860	0,62	[7]	0,1634	1,0347	0,01	[1]	
1,4365	1,1864	0,64	[4]	0,2094	1,0454	-0,04	[3]	
1,4690	1,2086	-0,06	[1]	0,2441	1,0531	-0,04	[2]	
1,4536	1,1957	0,55	[5]	0,2563	1,0556	-0,04	[1]	
1,4953	1,2145	0,39	[1]	0,3140	1,0693	-0,08	[3]	
1,5863	1,2606	-0,82	[5]	0,3930	1,0879	-0,08	[3]	
1,7122	1,3257	0,13	[1]	0,4655	1,1044	0,02	[2]	
1,815	1,3858	0,35	[1]	0,4708	1,1065	-0,05	[3]	
2,043	1,5548	0,46	[1]	0,5891	1,1361	-0,05	[3]	
2,0646	1,5854	-0,05	[5]	0,7058	1,1661	-0,03	[3]	
2,1102	1,5990	1,23	[4]	0,8543	1,2035	0,18	[2]	
2,1944	1,6551	2,69	[1]	0,8882	1,2143	-0,03	[3]	
2,1943	1,7042	-0,33	[5]	1,0579	1,2643	-0,05	[3]	
2,3617	1,7520	-0,20	[5]	1,1852	1,3013	0,05	[2]	
2,7578	2,4346	1,03	[4]	1,4758	1,3935	0,13	[2]	
3,1304	3,2118	1,12	[4]	1,7311	1,4849	0,01	[2]	
0,0739	1,0148	0,05	}	0,0579	1,0112	0,01	[1]	
0,1456	1,0301	0,06		[1]	0,1146	1,0225	0,01	[1]
0,2153	1,0455	0,09	}	0,1443	1,0286	0	[2]	
0,2648	1,0635	-0,54		[4]	0,1517	1,0300	0	[1]
0,2828	1,0610	0,10	}	0,2810	1,0563	0,04	}	
0,3484	1,0767	0,09		[1]	0,5357	1,1081		0,30
0,4119	1,0927	0,06		[1]	0,7648	1,1643		-0,05
0,4736	1,1089	0,02		[4]	0,9793	1,2123		0,14
0,5006	1,1139	0,20	[4]	1,1735	1,2646	-0,05	[2]	

Нижний температурный предел уравнения в форме (1) установлен как по  $p, v, T$ -данным, так и по изохорной теплоемкости [5], и равен 19—20°K.

Таким образом, полученное уравнение по температуре перекрывает интервал уравнений Маккарти [11] и Цедерберга [12], применимых только до давлений 100 и 200 кг/см<sup>2</sup> соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», 38, 359 (1926).
- Wiebe R., Gaddy V. L., Heins C. «J. Am. Chem. Soc.», 53, 172f (1931).
- Canfield F. B., Leland T. W., Kobayashi R. «J. Chem. and Eng. Data», 10, N 2 (1965).
- Добровольский О. А., Голубев И. Ф. «Газовая промышленность», № 7, 1965.

5. Hill R. W., Lounasmaa O. V. «Phyl. Trans. Roy. Soc.», (London), **A252**, N 1013 (1960).
6. Казавчинский Я. З. ИФЖ, т. VII, № 6 (1964).
7. White D., Rubin T., Camky P., Johnston H. L. «J. Phys. Chem.», **64**, 1607 (1960).
8. Schneider W. G., Duffie J. A. H. «J. Chem. Phys.», **17**, 751 (1949).
9. Yntema J. L., Schneider W. G. «J. Chem. Phys.», **18**, 641 (1950).
10. Mage D. T. «J. Chem. Phys.», **42**, N 8 (1965).
11. Mc Carty R. D., Stewart R. B. В сб. «Progress in Intern. Research on Thermodyn. and Transport Properties», 1962.
12. Цедерберг Н. В., Попов В. Н., Морозова Н. А. Теплофизические свойства гелия. М., Госэнергоиздат, 1961.
13. Keesom W. H., Van Santen J. «J. Proc. Roy. Acad. Amsterdam», **36**, 813 (1933).
14. Michels A., Wouters H. «Physica», **8**, N 8 (1941).
15. Michels A. et al. «Physica», **25**, N 1 (1959).

УДК 541.27

*В. Н. Таран*

## II. ЕДИНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО ГЕЛИЯ

Под единым понимается уравнение состояния, охватывающее весь интервал температур, интересующий современную технику, и справедливое для газовой и жидкой фаз. Такое уравнение обеспечивает расчет термодинамических свойств во всей области томогенного состояния вещества, в том числе и на кривой насыщения. Для уравнения принята форма

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \vartheta + \beta B + \gamma \varphi + \delta \varepsilon$$

с разделенными элементарными функциями. Число функций в общем случае может меняться.

Применительно к гелию задача составления единого уравнения упрощается вследствие наличия уравнения состояния  $I^*$ , хорошо описывающего термодинамические свойства этого газа при температурах выше температуры Бойля  $T_B$ . Это уравнение имеет такую же форму, что и принятая нами, но содержит только первые три слагаемые.

Анализ экспериментальных данных о  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -свойствах показал, что для достижения необходимой точности описания термических величин единым уравнением необходимы члены  $\gamma\varphi$  и  $\delta\varepsilon$  при сохранении всех элементарных функций уравнения  $I$ . Возможность использования уравнения  $I$  обеспечивается обращением в нуль температурных функций  $\varphi$  и  $\varepsilon$  при температурах выше  $T_B$ . Практически, ввиду ограниченной точности опытных данных, температурные функции  $\varphi$  и  $\varepsilon$  могут иметь отличные от нуля значения, не вносящие существенного вклада в термические и калорические величины в этой области температур.

Определение элементарных функций в области очень низких температур выполнялось с использованием общей схемы для уравнений такого типа [1] методом последовательных приближений.

В качестве базисных кривых (в дополнение к уравнению  $I$ ) принялись критические изотерма и изохора. Это вызвано в первую очередь стремлением удовлетворить критическим условиям.

\* Знаком  $I$  обозначим уравнение состояния гелия, приведенное в предшествующей статье.

Полученные и сведенные в таблицы при дискретных значениях аргументов величины элементарных функций аппроксимированы полиномами и имеют вид

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,9 \omega^2 - 2,692995 \omega^3 + 8,9865164 \omega^4 - 4,4483362 \omega^5 - 7,2433935 \omega^6 + \\ &+ 9,3056234 \omega^7 - 4,3097793 \omega^8 + 0,92399394 \omega^9 - 0,07710676 \omega^{10}; \\ \delta &= 0,4 \omega^2 - 0,76022894 \omega^3 - 0,50879211 \omega^4 + 2,4815536 \omega^5 - 2,4785120 \omega^6 + \\ &+ 1,1151107 \omega^7 - 0,23806487 \omega^8 + 0,019624982 \omega^9; \\ \varphi &= 0,00903666 - 0,0582075 \vartheta + 0,105 \vartheta^2 + 0,046117333 \vartheta^3 - 0,01591775 \vartheta^4 + \\ &+ 0,0004603 \vartheta^6 - 0,05053309 x + 0,07581814 x^2; \\ \varepsilon &= 0,0004529 - 0,0415299 \vartheta + 0,92899 \vartheta^3 - 1,3638926 \vartheta^4 + \\ &+ 0,55265989 \vartheta^5 - 0,076680383 \vartheta^6. \end{aligned}$$

Принято  $T_{кр} = 5,1994^\circ\text{К}$ ,  $\rho_{кр} = 0,06948 \text{ г/см}^3$ .

Единственным критерием точности уравнения является сравнение с опытными данными. Сопоставление расчетных термических величин с опытными показывает, что уравнение в пределах точности эксперимента описывает основные данные в интервалах температур от 2,25 до 1500—2000°К и плотностей  $\rho = 0—0,2 \text{ г/см}^3$ .

Ввиду того что число работ об исследовании  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -свойств гелия велико, а количество экспериментальных точек составляет несколько тысяч, назовем средние отклонения расчетных значений от опытных.

Данные Гольборна и Отто [2] передаются уравнением с погрешностью не хуже 0,1% на изотермах выше 60°К, на изотермах 20 и 15°К эта погрешность достигает 0,6%. Только в нескольких точках расхождение с данными Конфиелда и соавторов [3] превышает 0,1%. Приведенные в работе [4] результаты систематически располагаются ниже расчетных на 0,1—0,2% при внутренней несогласованности до 0,35%.

Измерения Добровольского и Голубева [5] характеризуются большим разбросом, поэтому расхождения с ними составляют в среднем 0,5—0,6%.

При низких температурах наиболее подробные исследования термодинамических свойств гелия выполнены Хиллом и Лоунасмаа [6], возможная погрешность определения давления оценена ими в 0,7%. Именно такое расхождение наблюдается между расчетными и опытными [6] значениями при температурах от 2,6 до 20°К.

В жидком состоянии сопоставление расчетных значений плотности с величинами Эдескути и Шермана [7] показывает, что отклонения в среднем составляют 0,2%, достигая в отдельных точках 0,5%. Такая же погрешность наблюдается в состоянии насыщения.

Следует отметить, что особый характер поведения гелия вблизи  $\lambda$ -кривой не позволяет составить уравнение, достаточно близко приближающееся к  $\lambda$ -переходу и тем более охватывающее область гелия-II. Вблизи критической точки также существует область, характеризующаяся резким изменением теплоемкости  $c_v$  [8]. Эти особенности не передаются ни одним из известных уравнений состояния и требуют введения особых функций, как например, в работе [9].

В работе Хилла и Лоунасмаа [6] выполнено экспериментальное определение производных  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p$ . Рассчитанные по уравнению состояния значения производных согласуются с большинством опытных данных в пределах 1%, что находится в области возможной погрешности определения производных [6]. Некоторый рост отклонений наблюдается при плотностях, превышающих 2,6  $\rho_{кр}$ .



Из общего анализа отклонений от опытных данных, охватывающих интервал температур 2—500°K при давлениях до 1000 бар и плотностях менее 0,2 г/см<sup>3</sup>, следует, что возможная погрешность давлений, рассчитываемых по уравнению состояния в указанных пределах изменения параметров, соответствует значениям, приведенным ниже:

интервал температур, °K	возможная погрешность расчетных величин по $\rho$ , %
2,25— 5 . . . . .	0,2*
5 — 20 . . . . .	0,5—0,7
20 —100 . . . . .	0,3
100 —500 . . . . .	0,15
выше 500 . . . . .	до 0,5

Выше 500°K эксперимент выполнен только до давлений 100 бар. Однако совпадение вириальных коэффициентов (экспериментальных и теоретических) с температурными коэффициентами уравнения при соответствующих степенях плотности и относительно малый вклад высших вириальных коэффициентов позволяют сделать вывод о возможности экстраполяции уравнения при давлениях до 1000 бар, вплоть до температур 1500—2000°K, с погрешностями, не превышающими 0,5%. Можно также полагать, что погрешности не превысят 1% при экстраполяции до давлений 2000 бар для плотностей менее 0,2 г/см<sup>3</sup> ( $\omega=2,9$ ).

Предлагаемое уравнение состояния обеспечивает хорошее совпадение с многочисленными калорическими величинами и количественно правильно передает ход характерных кривых. Сравнение давлений инверсии приведено в таблице.

Давление инверсии, бар

Автор, источник	$p$ при $T$ , °K								
	6	8	10	12	14	16	18	20	25
Зельманов [11] . . . . .	—	15,2	20,1	24,5	28,8	32,8	35,3	35,9	—
Кезом [17] . . . . .	—	—	—	26,9	30,1	33,2	35,2	—	—
Баер [18] . . . . .	—	16	21,5	25,9	30,4	35,5	38,9	37,3	—
Хилл и Лоуназмаа [6]	—	14,2	20,3	25,5	29,6	32,5	34,4	35,3	—
Уравнение . . . . .	7,4	14,6	20,8	26,1	30,6	33,9	36,1	37,1	37,0

Нами выполнено сопоставление расчетных и опытных величин энтальпии, изобарной и изохорной теплоемкостей и скрытой теплоты парообразования. В областях, где опытные калорические данные отсутствуют, сопоставление проведено по результатам расчетов по уравнениям, приведенным в литературе. Калорические расчеты основывались на значении изохорной теплоемкости в идеально-газовом состоянии, равном  $\frac{3}{2}R$  [6, 13, 19]. За начало отсчета взят объем, стремящийся к бесконечности, что обеспечивает исчезающе малый вклад поправок к  $c_v$ , обусловленных квантовыми эффектами, даже на наименьшей расчетной температуре.

Энтальпия гелия табулирована в работах [6, 10, 12, 13]. При низких температурах наблюдаются незначительные расхождения с данными Хилла и Лоуназмаа (не более  $\pm 3$  дж/моль). Отклонения от данных Зельманова [10] доходят до 9 дж/моль. Однако данные этого автора не согласуются с энтальпией в идеально-газовом состоянии, что, по-види-

\* Для жидкости приведена возможная погрешность расчета плотности.

тому, вызвано погрешностями в градуировке термометра при экспериментальном определении энтальпии при атмосферном давлении. Введением соответствующих поправок величина расхождений может быть снижена до 6—7 дж/моль.

Уравнение [13] составлено для интервала температур 20—300°K при давлениях до 100 кг/см<sup>2</sup>. В этой области расхождения значений энтальпии, рассчитанных по уравнениям [13] и нашему, составляют 6 дж/моль. Уравнения Цедерберга [12] и наше в общей области изменения параметров дают близкие значения поправок на неидеальность, не выходящие за оговоренные в работе [12] допуски.

Для энтропии можно сопоставить только расчетные величины разных авторов. В среднем наши значения отклоняются от данных [6, 10 и 13] на 0,2 дж/(моль · град).

С помощью единого уравнения состояния можно вычислять термические и калорические свойства в состоянии насыщения, в том числе и давления насыщенного пара. Однако задача вычисления давления паров с малой погрешностью требует прецизионного уравнения состояния. Поскольку в данном случае преследовалась цель получения уравнения для технических расчетов, все вычисления в состоянии насыщения выполнены с использованием давлений паров в соответствии со шкалой  $T_{58}$ .

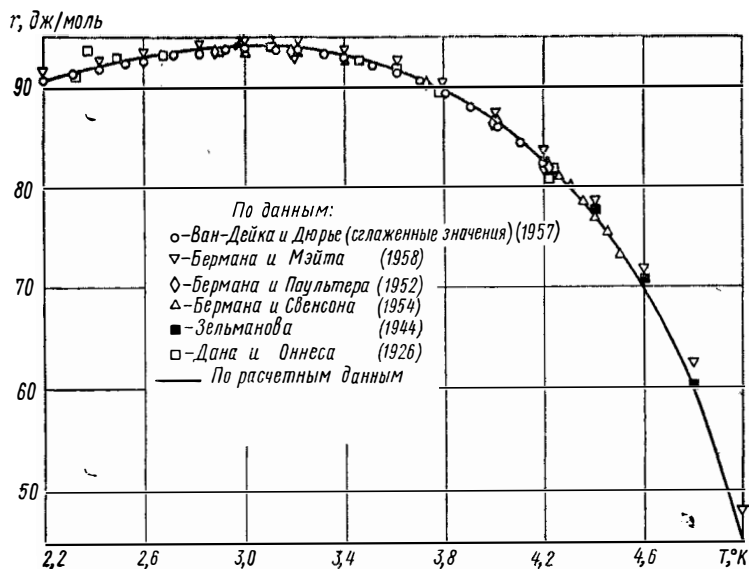


Рис. 1. Сопоставление расчетных значений теплот испарения с опытными и табличными.

Рассчитанные по уравнению значения теплот парообразования полагаются между сглаженными величинами Ван-Дейка [14] и Бермана [15], которые расходятся между собой на 0,7%. Отклонения расчетных величин от опытных хорошо видны на рис. 1. Возможная погрешность расчетных значений теплот испарения должна быть оценена в 0,3—0,4%.

Расчет теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  требует определения производных от термических величин. По этой причине проверка расчетных значений теплоемкости, особенно при температурах не ниже 20°K, где поправки на неидеальность становятся весьма значительными, является чувствительным критерием достоверности уравнения.

Теплоемкость  $c_p$ , приведенная в работе [6], определена с точностью 1,5%. На рис. 2 показано согласование расчетных величин изобарной теплоемкости с данными [6]. Расхождения не превышают 5%, а в среднем составляют 2%.

Расчетные значения теплоемкости  $c_v$  еще в большей мере, чем  $c_p$ , отражают все погрешности и дефекты уравнения, представленного через независимые переменные  $T$  и  $v$ . Проверка нашего уравнения показала, что величины изохорной теплоемкости совпадают в пределах 2—2,5% со значениями, заимствованными из работы [6], при температурах выше 2,5°K до плотностей 0,17—0,18 г/см<sup>3</sup>. При больших плотностях и низких температурах погрешность может превысить 5%.

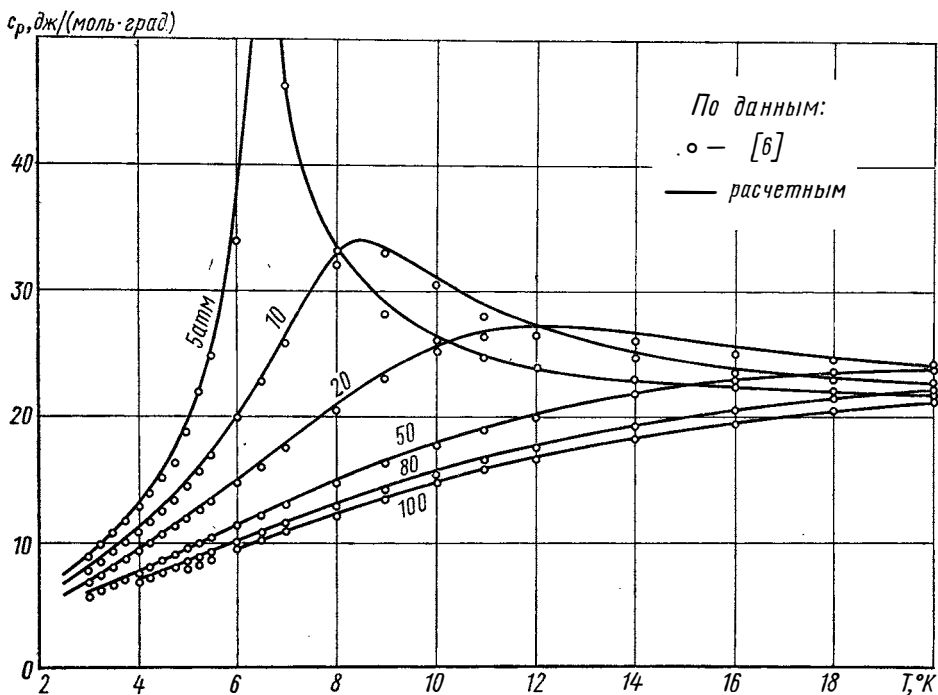


Рис. 2. Сравнение расчетных значений изобарной теплоемкости с данными [6].

Таким образом, полученное уравнение состояния содержит информацию о термодинамических свойствах гелия при температурах от 2,25 до 1500—2000°K и плотностях до 0,2 г/см<sup>3</sup> в газообразном и жидком состоянии, то есть может быть названо единым. Опубликованные недавно данные [16] значительно (до 10%) расходятся с тщательно выполненным исследованием [6] и в настоящее время не могут служить основой для составления уравнения при больших плотностях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казавчинский Я. З. ИФЖ, т. VII, № 6 (1964).
2. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», 38, 359 (1926).
3. Canfield F. B., Leland T. W., Kobayashi R. «J. Chem. and Eng. Data», 10, N 2 (1965).
4. Wiebe R., Gaddy V. L., Heins C. «J. Am. Chem. Soc.», 53, 1721 (1931).
5. Добровольский О. А., Голубев И. Ф. «Газовая промышленность», № 7, 1965.
6. Hill R. W., Lounasmaa O. V. «Phys. Trans. Roy. Soc.» (London), A252, N 1013 (1960).
7. Edeskuty E. F., Sherman R. H. Proc. 5th Internat. Conf. on Low Temperat. Physics and Chemistry (Madison), 1958.

8. Moldover M. R., Little W. A. «Phys. Rev. Letters», 15, N 2 (1965).  
 9. Азбель М. Я., Воронель А. В., Гитерман М. Ш. ЖЭТФ, т. 46, вып. 2, 1964.  
 10. Зельманов И. Л. ЖЭТФ, т. 14, вып. 12 (1944).  
 11. Зельманов И. Л. ЖЭТФ, т. 10, вып. 6 (1940).  
 12. Цедерберг Н. В., Попов В. Н., Морозова Н. А. Теплофизические свойства гелия. М., Госэнергоиздат, 1961.  
 13. Mc Carthy R. D., Stewart R. B. В сб. «Progress in Internat Research on Thermodyn. and Transport Properties», 1962.  
 14. Van Dijk H., Durieux M. В сб. «Progress in Low Temperat. Physics». ed. Gorter», v. 2 (1957).  
 15. Berman R., Mate C. F. «Phyl. Mag.», 8, N 3 (1958).  
 16. Glassford A. P. M., Smith J. L. «Gryogenics», 6, N 4 (1966).  
 17. Кеезом В. Гелий. М., ИИЛ, 1949.  
 18. Ваehr Н. D. «Electrochem. Z.», 60, N 5 (1956).  
 19. Гурвич А. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1962.

УДК 541.11

*В. А. Рабинович, Л. С. Векслер*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОНА, АРГОНА, КРИПТОНА И КСЕНОНА В СОСТОЯНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Инертные газы привлекают внимание исследователей не только ввиду большого и все возрастающего их значения в криогенной технике и во многих других важнейших отраслях техники, но также потому, что эти одноатомные газы являются идеальными модельными объектами, на которых установлены и проверяются основные закономерности, связанные с теорией газообразного, жидкого, а в последнее время и твердого состояния. В связи с этим в литературе накоплено значительное количество экспериментальных данных о свойствах инертных газов. Однако до настоящего времени не проведена систематизация накопленных данных, их критическая оценка и экстраполяция в область параметров, не охваченную экспериментом.

Целью настоящей работы является отбор достоверных экспериментальных данных, а также анализ и разработка наиболее рациональных методов расчета свойств пара и жидкости четырех инертных газов — неона, аргона, криптона и ксенона в состоянии насыщения. Анализ свойств гелия не включен в работу, поскольку этому веществу посвящен ряд специальных работ и монографий (см., например, [1]).

**Анализ экспериментальных данных о давлении насыщенного пара, выбор опорных значений и параметров характерных точек.** Поскольку в литературе существует значительное число экспериментальных работ, посвященных изучению кривой упругости каждого из инертных газов, были проведены сравнение и оценка достоверности результатов этих исследований. Сравнение опытных данных проводилось в координатах  $\lg p, 1/T$ , в которых зависимость между давлением насыщения  $p$  и температурой  $T$  представляет собою линию малой кривизны. При анализе экспериментальных данных все значения температур были приведены к международной шкале температур 1948 г.

При определении достоверности опытных данных на кривой давления насыщенного пара учитывались надежность методики, чистота исследуемого вещества, степень воспроизводимости опытных величин, согласование с результатами последующих экспериментальных работ.

На основании выбранных надежных экспериментальных данных было составлено методом наименьших квадратов интерполяционное уравнение для описания зависимости давления насыщенного пара  $p$  от температуры  $T$ .

Для описания данных о давлении насыщенного пара было принято уравнение вида

$$\lg p = A + B/T + C \lg T + DT. \quad (1)$$

Уравнение типа (1) получается при интегрировании уравнения Клапейрона — Клаузиуса в области, удаленной от критической точки, где удельный объем жидкости пренебрежимо мал и газ можно считать идеальным. Дополнительно предполагается, что зависимость теплоты парообразования от температуры можно представить в виде степенного полинома.

Коэффициенты уравнения (1), где  $p$  в *атм* и  $T$  в  $^{\circ}\text{К}$ , рассчитаны на электронно-вычислительной машине и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1)

Вещество	A	B	C	D
Неон . . . . .	14,078171	— 141,90732	—7,1660509	0,052727894
Аргон . . . . .	19,944207	— 529,29524	—7,8525130	0,015604304
Криптон . . . . .	24,280217	— 783,79619	—9,2991376	0,013276991
Ксенон . . . . .	24,004066	—1056,5316	—8,5979329	0,0088676567

Параллельно были проведены дополнительные расчеты, которые показали, что усложнение уравнения (1) увеличением числа членов в правой части или повышением степени последнего члена почти не улучшает точности описания этим уравнением исходных опорных величин.

Таблица 2

Параметры характерных точек инертных газов

Вещество	Характерная точка	$T, ^{\circ}\text{К}$	$p, \text{атм}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$
Неон	Тройная точка	24,55	0,428	1,248	0,00438
	Точка нормального кипения	27,09	1,00	1,204	0,00950
	Критическая точка	44,40	26,18	0,483	
Аргон	Тройная точка	83,81	0,682	1,415	0,00407
	Точка нормального кипения	87,29	1,00	1,393	0,00579
	Критическая точка	150,65	48,00	0,535	
Криптон	Тройная точка	115,76	0,720	2,452	0,00652
	Точка нормального кипения	119,78	1,00	2,420	0,00882
	Критическая точка	209,39	54,25	0,911	
Ксенон	Тройная точка	161,36	0,805	2,985	0,00820
	Точка нормального кипения	165,03	1,00	2,956	0,01001
	Критическая точка	289,74	57,52	1,100	

Ниже анализируются опытные данные на линии упругости неона, аргона, криптона и ксенона, приводится точность описания их уравнением (1), а также устанавливаются наиболее достоверные параметры тройных точек, точек нормального кипения и критических точек всех четырех инертных газов. Рекомендуемые значения параметров характерных точек сведены в табл. 2.

**Неон.** Экспериментальные данные о температурной зависимости давления паров неона на линии насыщения приведены в работах [2—7], причем результаты этих шести работ достаточно хорошо согласуются между собой. Наиболее точными и полными являются данные [7]. Поэтому они были положены в основу аналитического описания зависимости давления насыщенного пара неона от температуры. Параметры характерных точек были взяты также из этой работы.

Из рис. 1 видно, что данные [7] описываются уравнением (1) с погрешностью не больше 0,25%.

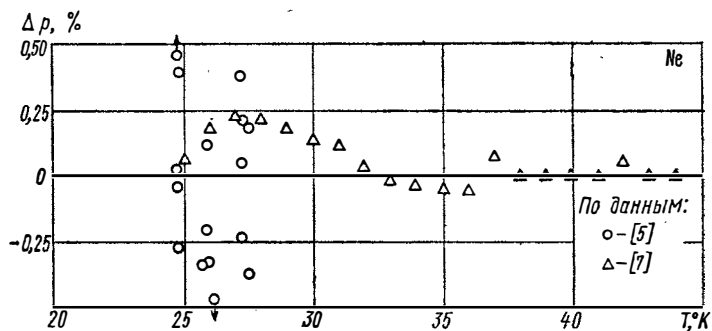


Рис. 1. Отклонение опытных значений давления насыщенного пара неона от рассчитанных по уравнению (1).

На этом же графике представлены данные одной из ранних работ [5]. Так же, как и результаты работ [2—4, 6], эти данные описываются уравнением (1) оптимальным образом. Однако из-за больших случайных ошибок опыта добиться высокой точности их описания нельзя.

**Аргон.** Определению давления насыщения аргона посвящено большое количество работ [8—19]. Первые четыре работы [8—11] не отличаются высокой точностью, тогда как результаты остальных работ хорошо согласуются между собой, подтверждая этим надежность полученных данных о давлении насыщенных паров аргона. Из последних восьми в качестве опорных значений для аналитического описания линии упругости были приняты результаты нескольких работ [14, 17, 19], которые содержат наиболее достоверные и точные данные о давлении насыщенного пара во всем диапазоне температур от тройной до критической точки.

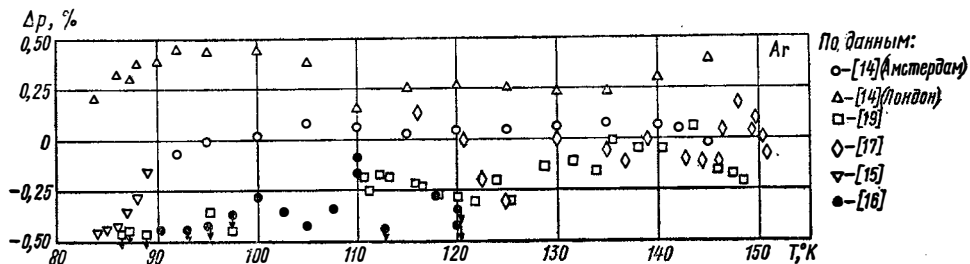


Рис. 2. Отклонение опытных значений давления насыщенного пара аргона от рассчитанных по уравнению (1).

Из рис. 2 видно, что разброс экспериментальных данных о давлении насыщения аргона достаточно велик, однако уравнение (1) описывает их оптимальным образом.

Температура и давление насыщенного пара в тройной точке измерялись для аргона неоднократно [11—14, 18, 20, 45, 46, 48], причем особенно важным является не количество работ, а разнообразие способов подхода к тройной точке. В качестве параметров тройной точки приняты координаты точки пересечения линий кипения, плавления и сублимации, построенных по наиболее надежным данным из вышеприведенных работ.

Температура нормального кипения определялась многими авторами. Все найденные значения хорошо согласуются друг с другом и с общим ходом кривой упругости аргона.

Для установления наиболее достоверных значений критических параметров были проанализированы все существующие в литературе экспериментальные данные о критической точке аргона:

год опубликования, источник	$T_{кр}, ^\circ K$	$p_{кр}, атм$
1912 [22] . . . . .	150,68	48,0
1958 [17] . . . . .	150,86	48,34
1966 [21] . . . . .	150,62	48,62
1968 [49] . . . . .	150,64	—
1967 [47] . . . . .	150,65	47,92

Данные [21], полученные акустическим методом, выпадают из общего хода температурной зависимости давления насыщения и поэтому являются сомнительными. Значения критических параметров [17], рекомендуемые большинством справочников, являются явно завышенными, что следует не только из сравнения с последующими данными, но и из тщательного анализа методики эксперимента.

В настоящей работе рекомендуются значения параметров критической точки, основанные на результатах работ [22, 47, 49] и согласованные с общим ходом кривой давления насыщенного пара.

**Криптон.** Экспериментальные данные о давлении насыщенного пара жидкого криптона, полученные после 1930 г., опубликованы в [15, 23—30]. Значения давления паров криптона и ксенона, приведенные в статье [23], значительно отличаются от всех других экспериментальных данных. Поэтому их можно считать ошибочными. Результаты опытов [25], как показал анализ, содержат значительную систематическую ошибку. Данные [24] оказались непригодными для аналитической обработки ввиду очень большого разброса экспериментальных точек и плохой воспроизводимости опытов, о чем можно судить по значительным расхождениям значений давления насыщения в двух приведенных авторами сериях опытов. Результаты опытов [15], представленные интерполяционным уравнением вида  $\lg p = A + B/T$ , также недостаточно точны.

В качестве опорных были приняты опытные данные [27] и [28], приведенные почти во всем интервале температур от тройной до критической точки. Вблизи тройной точки, где абсолютные значения давления насыщения малы и поэтому велика относительная ошибка, были дополнительно привлечены результаты прецизионных опытов [29], проведенных вблизи тройной точки.

Из рис. 3 видно, что точность аналитического описания этих опорных значений не хуже 0,3%, а отклонение расчетных величин от данных [29] даже меньше 0,1%.

Наиболее надежные, на наш взгляд, значения температуры и давления насыщения криптона в тройной точке приведены в работе [29]. Очень близкие значения параметров тройной точки криптона получены при подходе к тройной точке со стороны сублимации [31] и плавления [20]. В табл. 2 приведены осредненные значения. Температура нормального кипения принята по данным [28]. Параметры критической точки криптона определялись только в одной работе [27]. Их можно считать достаточно надежными, поскольку значения во всем интервале, исследованном в этой работе, подтверждаются последующими весьма точными опытами [28], которые, к сожалению, не были доведены до критической точки.

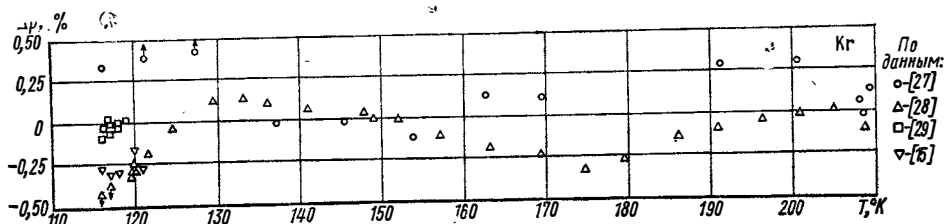


Рис. 3 Отклонение опытных значений давления насыщенного пара криптона от рассчитанных по уравнению (1).

**Ксенон.** Экспериментальные данные о температурной зависимости давления насыщения жидкого ксенона приведены в статьях [15, 23, 24, 32—34]. Вторая и третья работы, как уже отмечалось, содержат недостаточно надежные данные. Наибольшей достоверностью из всех описанных в литературе отличаются результаты опытов [34], представленные почти во всем диапазоне изменения параметров. Они описаны аналитически уравнением (1) с точностью 0,2% (рис. 4).

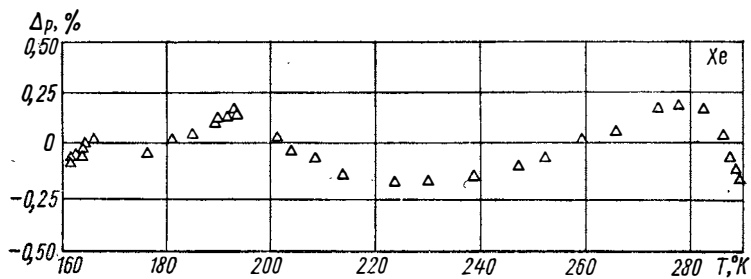


Рис. 4. Отклонение опытных значений давления насыщенного пара ксенона [34] от рассчитанных по уравнению (1).

Параметры тройной точки ксенона приведены в ряде работ, из которых наиболее надежными являются результаты [20, 32 и 38]. Температура нормального кипения ксенона принята по [34], причем большинство представленных в литературе опытных значений подтверждает эту величину. Параметры критической точки ксенона известны с большой точностью, поскольку ряд работ [35—37] специально посвящен исследованию критической области ксенона с учетом специфики поведения вещества в околкритическом районе.

**Анализ, обработка и экстраполяция экспериментальных данных об ортобарических плотностях инертных газов.** Основные работы, в которых представлены результаты экспериментального исследования плотностей жидкости и пара неона, аргона, криптона и ксенона на линии насыщения, приведены в табл. 3.



## Исследования ортобарических плотностей неона, аргона, криптона, ксенона

Вещество	Год опубликования, источник	Исследуемая величина	Экспериментальный интервал температур, °К
Неон	1923 [40]	$\rho', \rho''$	25,18—43,03
	1966 [44]	$\rho'$	25,20—43,14
Аргон	1912 [22]	$\rho', \rho''$	89,96—147,95
	1958 [17]	$\rho', \rho''$	116,82—150,80
	1964 [50]	$\rho'$	84,10—86,85
Криптон	1937 [41]	$\rho', \rho''$	125,96—208,21
Ксенон	1912 [39]	$\rho', \rho''$	206,31—289,16
	1965 [43]	$\rho' \rho'$	161,9—273,20

Обработка данных на линии насыщения проводилась по единой схеме. На первом этапе осуществлялся анализ исходных экспериментальных данных и оценивалась их достоверность. Затем наиболее надежные значения интерполировались в пределах экспериментального диапазона температур. Значения критической плотности для всех четырех веществ рассчитывались по правилу прямолинейного диаметра ввиду отсутствия в литературе сведений о результатах непосредственных измерений этих величин. Однако прецизионные экспериментальные исследования околокритической области ксенона [36—37] подтверждают значение  $\rho_{кр}$ , полученное расчетом. Это позволяет считать, что правило прямолинейного диаметра дает достаточно надежное значение плотности рассматриваемых веществ в критической точке.

Особую сложность представляла экстраполяция экспериментального участка кривой к температуре тройной точки. В области малых плотностей данные для аргона, криптона и ксенона со стороны газа рассчитывались по уравнению состояния с двумя вириальными коэффициентами. Эти уравнения были составлены по опытным данным для однофазной области на основе закона соответственных состояний по методике, изложенной в [51]. Кривая сосуществования со стороны жидкости экстраполировалась к тройной точке по правилу прямолинейного диаметра.

Для контроля надежности значений плотности пара и жидкости в тройной точке, а следовательно, и правильности хода кривых ортобарических плотностей в области низких температур, была проведена проверка увязки теплот фазовых переходов всех четырех веществ в тройной точке. При расчетах были использованы дополнительные данные о кривых плавления для неона [57], а также аргона, криптона и ксенона [20]. Уравнения кривых сублимации составлялись по имеющимся в литературе оригинальным экспериментальным данным. Там, где это было возможно, рассчитанные теплоты фазовых переходов сравнивались с надежными экспериментальными данными. Помимо проверки правильности экстраполяции опытных данных в тройную точку, такой расчет позволил проконтролировать взаимную согласованность разнородных величин в тройной точке.

Ниже приводится краткий анализ исходного экспериментального материала и изложение особенностей обработки данных на линии сосуществования для каждого вещества в отдельности.

Опытные значения ортобарических плотностей неона, полученные в Лейденской лаборатории [40], являются достаточно надежными, поскольку опубликованные позже данные [44] в основном подтверждают эти результаты. Интерполяция проводилась только по данным первой работы, так как данные [44] имеют большой разброс. Плотность жидко-

сти и газа в тройной точке неона были уточнены с помощью проверки термодинамической согласованности теплот испарения, плавления и сублимации.

Экспериментальные значения плотности жидкого аргона на линии насыщения [17] и [22] совпадают в общем интервале температур в пределах 0,2%. В узком интервале температур между тройной точкой и точкой нормального кипения плотность жидкого аргона на линии насыщения измерена в работе [50]. Для оценки точности данных [50] были привлечены результаты надежных опытов по плотности жидкости [52, 53]. При сравнении оказалось, что линия насыщения по данным [50] почти на 1% сдвинута в область жидкости. Поэтому в качестве опорных точек на линии насыщения со стороны жидкости были приняты результаты экстраполяции изотерм жидкости [52, 53] до давления насыщения.

Значения плотности насыщенного пара аргона получены непосредственной обработкой результатов [17, 22]. Вблизи тройной точки эти значения уточнялись расчетом по уравнению состояния с двумя вириальными коэффициентами, что позволило согласовать этот участок линии насыщения с данными для газовой фазы.

Для окончательной проверки достоверности значений плотности жидкости и газа в тройной точке аргона был проведен расчет теплот переходов в этой точке и сравнение их с имеющимися в литературе экспериментальными данными [18, 54].

Экспериментальные значения плотности криптона на линии насыщения представлены в литературе единственной работой Лейденской лаборатории [41]. Данные, полученные в этой лаборатории для неона [40] и аргона [22], а также для других веществ, оказались вполне достоверными и были подтверждены последующими измерениями других авторов. Поэтому результаты [41] были оценены нами как достаточно надежные и приняты за основу.

Уточнение газовой ветви линии насыщения криптона и восполнение ее в интервале от последнего экспериментального значения  $\rho''$  при  $T=144,04^\circ\text{K}$  до тройной точки проводилось с помощью уравнения состояния с двумя вириальными коэффициентами. Значения плотности жидкого криптона в том же интервале температур рассчитывались по правилу прямолинейного диаметра. В тройной точке величины  $\rho'$  и  $\rho''$ , как и для аргона, дополнительно проверялись по данным о теплотах фазовых переходов.

Экспериментальные данные на линии сосуществования ксенона представлены в двух работах. Пэттерсон с сотрудниками [39] в 1912 г. измерил плотности жидкого и газообразного ксенона в диапазоне температур от  $-66,8^\circ\text{C}$  до  $16^\circ\text{C}$ . Эти результаты представлены во всех справочниках и компилятивных работах по ксенону. Однако появившиеся в 1965 г. новые данные [43] о плотности жидкого ксенона от тройной точки до  $0^\circ\text{C}$  оказались ниже на 4—5% и это обстоятельство потребовало установить, каким из данных следует отдать предпочтение. Для выбора критерия оценки точности данных на линии насыщения ксенона со стороны жидкости был проведен расчет величины  $\rho'$  в тройной точке по имеющимся в литературе экспериментальным значениям теплоты плавления [56] и плотности кристалла [55] в тройной точке ксенона с использованием уравнения кривой плавления из [20]. Рассчитанное по уравнению Клапейрона—Клаузиуса значение плотности жидкости в тройной точке в пределах 0,3% согласуется с данными [43] и ниже данных [39] на 4%. С другой стороны, экстраполяция изохор сжимаемости однофазного ксенона [42] к давлению насыщения дает точки на кривой сосуществования, подтверждающие общий ход кривой [43] в пределах 0,3%. Это позволяет утверждать, что данные [43] явля-

ются достаточно надежными, тогда как данные [39] со стороны жидкости значительно завышены и не должны быть в дальнейшем использованы.

Для проверки и уточнения значений  $\rho''$  была привлечена вся совокупность сведений о газообразном ксеноне. При этом были использованы результаты исследований в околокритическом районе [37], а также данные о сжимаемости ксенона выше  $0^\circ\text{C}$  из статьи [42]. Для нахождения контрольных точек изохоры сжимаемости по данным этих работ экстраполировались в координатах  $p-T$  до пересечения с кривой упругости. Точность такой экстраполяции достаточно высока ввиду малой кривизны изохор вблизи кривой упругости. В области, прилегающей к тройной точке, плотность газа на линии насыщения была рассчитана по уравнению состояния с двумя вириальными коэффициентами. Полученные таким образом значения  $\rho''$  были сопоставлены с результатами [39]. Сравнение показало, что опытные значения плотности насыщенного пара так же, как и насыщенной жидкости, завышены в среднем на 4%.

Учитывая, что приведенные в табл. 7 значения плотности  $\rho''$  ксенона не основаны на результатах непосредственных измерений ввиду ненадежности экспериментальных величин [39], возможная относительная погрешность рекомендованных нами данных может достигать  $\pm 0,6\%$ .

Таблица 4  
Термодинамические свойства неона в состоянии насыщения

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$	$v', \text{см}^3/\text{г}$	$v'', \text{см}^3/\text{г}$	$r, \text{кДж/кг}$
24,55	0,4334	1,2475	0,00438	0,8016	228,3	89,7
25	0,5107	1,2400	0,00510	0,8065	196,1	89,2
26	0,7197	1,2232	0,00695	0,8175	143,9	88,1
27	0,9876	1,2061	0,00927	0,8291	107,9	86,9
28	1,3239	1,1882	0,01213	0,8416	82,44	85,5
29	1,7383	1,1699	0,01556	0,8548	64,27	83,9
30	2,2411	1,1510	0,01972	0,8688	50,71	82,1
31	2,8427	1,1315	0,02477	0,8838	40,37	80,1
32	3,5539	1,1108	0,03076	0,9003	32,51	77,9
33	4,3858	1,0893	0,03790	0,9180	26,39	75,3
34	5,3500	1,0665	0,04624	0,9377	21,63	72,7
35	6,4583	1,0425	0,05605	0,9592	17,84	70,0
36	7,7232	1,0175	0,06730	0,9828	14,86	67,2
37	9,1878	0,9905	0,08056	1,010	12,41	64,1
38	10,776	0,9610	0,09655	1,041	10,36	60,7
39	12,592	0,9292	0,1152	1,076	8,681	56,9
40	14,622	0,8945	0,1376	1,118	7,267	52,6
41	16,881	0,8548	0,1648	1,170	6,068	47,8
42	19,389	0,8080	0,1979	1,238	5,053	42,3
43	22,163	0,7472	0,2407	1,338	4,155	35,3
44,40	26,527		0,4830		2,070	

Значения температуры  $T$ , давления  $p$  и плотностей жидкости  $\rho'$  и пара  $\rho''$  неона, аргона, криптона и ксенона в состоянии насыщения приведены в табл. 4—7. Кроме того, эти таблицы содержат величины удельных объемов жидкости  $v'$  и пара  $v''$ , а также значения теплоты парообразования  $r$ , рассчитанные по уравнению Клапейрона—Клаузиуса

$$r = T \frac{d p}{d T} (v'' - v'),$$

где значения производной  $\frac{d p}{d T}$  определялись дифференцированием уравнения (1).

## Термодинамические свойства аргона в состоянии насыщения

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$	$v', \text{см}^3/\text{г}$	$v'', \text{см}^3/\text{г}$	$r, \text{кДж/кг}$
83,81	0,6914	1,415	0,004074	0,7067	245,4	164,2
84	0,7068	1,413	0,004156	0,7077	240,6	164,0
85	0,7918	1,407	0,004613	0,7107	216,8	163,3
86	0,8846	1,401	0,005105	0,7138	195,9	162,5
87	0,9856	1,395	0,005637	0,7168	177,4	161,7
88	1,095	1,389	0,006211	0,7199	161,0	160,8
89	1,214	1,382	0,006826	0,7236	146,5	159,9
90	1,342	1,376	0,007485	0,7267	133,6	159,1
91	1,480	1,370	0,008190	0,7299	122,1	158,2
92	1,629	1,363	0,008944	0,7337	111,8	157,4
93	1,788	1,357	0,009747	0,7369	102,6	156,6
94	1,959	1,351	0,01060	0,7402	94,32	155,7
95	2,142	1,344	0,01151	0,7440	86,86	154,7
96	2,338	1,338	0,01248	0,7474	80,11	153,8
97	2,546	1,332	0,01351	0,7508	74,02	153,9
98	2,768	1,325	0,01460	0,7547	68,51	152,0
99	3,004	1,318	0,01575	0,7587	63,50	151,1
100	3,225	1,311	0,01697	0,7628	58,93	150,1
101	3,520	1,304	0,01825	0,7669	54,78	149,1
102	3,802	1,298	0,01962	0,7704	50,98	148,1
103	4,099	1,291	0,02105	0,7746	47,51	147,1
104	4,413	1,284	0,02255	0,7788	44,34	146,1
105	4,745	1,276	0,02415	0,7837	41,41	145,1
106	5,094	1,269	0,02581	0,7880	38,74	144,1
107	5,461	1,262	0,02757	0,7924	36,27	143,0
108	5,848	1,255	0,02943	0,7968	33,98	141,9
109	6,253	1,247	0,03135	0,8021	31,90	140,8
110	6,679	1,240	0,03339	0,8068	29,95	139,7
111	7,125	1,232	0,03551	0,8117	28,16	138,6
112	7,593	1,224	0,03775	0,8167	26,49	137,5
113	8,032	1,217	0,04008	0,8218	24,95	136,4
114	8,593	1,209	0,04254	0,8269	23,51	135,2
115	9,127	1,201	0,04509	0,8323	22,18	134,0
116	9,685	1,193	0,04778	0,8379	20,93	132,7
117	10,27	1,185	0,05058	0,8437	19,77	131,5
118	10,87	1,177	0,05348	0,8496	18,70	130,3
119	11,50	1,169	0,05653	0,8556	17,69	129,0
120	12,16	1,161	0,05977	0,8618	16,73	127,5
121	12,85	1,152	0,06332	0,8684	15,79	125,8
122	13,56	1,143	0,06715	0,8752	14,89	124,0
123	14,30	1,134	0,07109	0,8820	14,07	122,2
124	15,06	1,125	0,07514	0,8892	13,31	120,4
125	15,86	1,116	0,07938	0,8966	12,60	118,6
126	16,68	1,106	0,08369	0,9043	11,95	116,9
127	17,54	1,096	0,08827	0,9124	11,33	115,2
128	18,43	1,086	0,09313	0,9208	10,74	113,4
129	19,34	1,076	0,09822	0,9294	10,18	111,5
130	20,29	1,066	0,1036	0,9385	9,653	109,5
131	21,28	1,055	0,1092	0,9481	9,158	107,5
132	22,29	1,044	0,1152	0,9581	8,681	105,4
133	23,35	1,033	0,1216	0,9685	8,224	103,1
134	24,43	1,021	0,1284	0,9794	7,788	100,8
135	25,56	1,009	0,1355	0,9909	7,380	98,4
136	26,71	0,9970	0,1430	1,003	6,993	95,9
137	27,91	0,9842	0,1510	1,016	6,623	93,3
138	29,15	0,9709	0,1596	1,030	6,266	90,6
139	30,42	0,9560	0,1688	1,046	5,924	87,7
140	31,73	0,9416	0,1787	1,062	5,596	84,6
141	33,09	0,9259	0,1896	1,080	5,274	81,3
142	34,48	0,9107	0,2015	1,098	4,963	77,7
143	35,92	0,8929	0,2146	1,120	4,660	73,8
144	37,40	0,8734	0,2291	1,145	4,365	69,6
145	38,92	0,8525	0,2452	1,173	4,078	65,1
146	40,49	0,8299	0,2633	1,205	3,798	60,2

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$	$v', \text{см}^3/\text{г}$	$v'', \text{см}^3/\text{г}$	$r, \text{кДж/кг}$
147	42,11	0,8032	0,2843	1,245	3,517	54,7
148	43,77	0,7734	0,3097	1,293	3,230	48,3
149	45,48	0,7364	0,3426	1,358	2,919	40,3
150,65	48,39		0,535		1,869	

Т а б л и ц а 6

## Термодинамические свойства криптона в состоянии насыщения

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$	$v', \text{см}^3/\text{г}$	$v'', \text{см}^3/\text{г}$	$r, \text{кДж/кг}$
115,76	0,7292	2,452	0,00652	0,4068	153,4	109,6
116	0,7442	2,450	0,00664	0,4072	150,6	109,5
118	0,8785	2,434	0,00773	0,4100	129,4	108,7
120	1,031	2,418	0,00895	0,4129	111,7	107,9
122	1,202	2,402	0,01031	0,4156	96,99	107,1
124	1,395	2,386	0,01182	0,4184	84,60	106,2
126	1,610	2,370	0,01349	0,4214	74,13	105,3
128	1,849	2,355	0,01533	0,4244	65,23	104,4
130	2,114	2,339	0,01735	0,4275	57,64	103,5
132	2,406	2,322	0,01956	0,4307	51,12	102,6
134	2,728	2,305	0,02197	0,4338	45,52	101,7
136	3,080	2,288	0,02459	0,4371	40,67	100,7
138	3,465	2,271	0,02743	0,4403	36,46	99,8
140	3,884	2,254	0,03050	0,4437	32,79	98,9
142	4,339	2,237	0,03382	0,4470	29,57	97,9
144	4,832	2,220	0,03740	0,4505	26,74	97,0
146	5,364	2,203	0,04125	0,4539	24,24	96,0
148	5,938	2,185	0,04538	0,4577	24,04	95,1
150	6,556	2,167	0,04981	0,4615	20,08	94,1
152	7,218	2,149	0,05456	0,4653	18,33	93,1
154	7,928	2,130	0,05966	0,4695	16,76	92,1
156	8,687	2,111	0,06513	0,4737	15,35	91,0
158	9,497	2,092	0,07100	0,4780	14,08	89,9
160	10,36	2,073	0,07729	0,4824	12,94	88,7
162	11,28	2,053	0,08402	0,4871	11,90	87,5
164	12,25	2,032	0,09121	0,4921	10,96	86,2
166	13,29	2,011	0,09889	0,4973	10,11	84,9
168	14,38	1,990	0,1071	0,5025	9,337	83,6
170	15,54	1,968	0,1158	0,5081	8,636	82,3
172	16,76	1,945	0,1251	0,5141	7,994	80,9
174	18,06	1,922	0,1351	0,5203	7,402	79,4
176	19,42	1,897	0,1459	0,5271	6,854	77,8
178	20,85	1,872	0,1575	0,5342	6,349	76,2
180	22,36	1,846	0,1699	0,5417	5,886	74,5
182	23,95	1,819	0,1833	0,5498	5,456	72,6
184	25,62	1,791	0,1978	0,5583	5,056	70,7
186	27,37	1,762	0,2136	0,5675	4,682	68,6
188	29,20	1,731	0,2310	0,5777	4,329	66,3
190	31,12	1,699	0,2502	0,5886	3,997	63,7
192	33,14	1,666	0,2716	0,6002	3,682	60,9
194	35,25	1,631	0,2953	0,6131	3,386	58,0
196	37,45	1,593	0,3214	0,6277	3,111	54,9
198	39,76	1,553	0,3505	0,6439	2,853	51,5
200	42,17	1,508	0,3839	0,6631	2,605	47,8
202	44,68	1,456	0,4239	0,6868	2,359	43,4
204	47,31	1,395	0,4742	0,7168	2,109	38,1
206	50,05	1,317	0,5401	0,7593	1,852	31,5
208	52,91	1,209	0,6325	0,8271	1,581	22,9
209,39	54,97		0,911		1,098	

## Термодинамические свойства ксенона в состоянии насыщения

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho', \text{г/см}^3$	$\rho'', \text{г/см}^3$	$v', \text{см}^3/\text{г}$	$v'', \text{см}^3/\text{г}$	$r, \text{кДж/кг}^\circ\text{K}$
161,36	0,8159	2,985	0,00820	0,3354	121,95	96,98
162	0,8480	2,980	0,00850	0,3358	117,65	96,76
164	0,9546	2,964	0,00947	0,3373	105,60	96,29
166	1,071	2,948	0,01053	0,3392	94,967	95,80
168	1,199	2,932	0,01167	0,3411	85,690	95,30
170	1,337	2,917	0,01290	0,3428	77,519	94,79
172	1,488	2,902	0,01423	0,3446	70,274	94,27
174	1,651	2,886	0,01566	0,3465	63,857	93,74
176	1,827	2,871	0,01719	0,3483	58,173	93,20
178	2,017	2,857	0,01883	0,3500	53,107	92,65
180	2,222	2,841	0,02059	0,3520	48,567	92,09
182	2,442	2,826	0,02247	0,3539	44,504	91,52
184	2,678	2,812	0,02447	0,3556	40,866	90,95
186	2,930	2,797	0,02659	0,3575	37,608	91,38
188	3,200	2,782	0,02884	0,3595	34,674	89,81
190	3,487	2,768	0,03124	0,3613	32,010	89,24
192	3,794	2,753	0,03378	0,3632	29,603	88,66
194	4,119	2,738	0,03647	0,3652	27,420	88,07
196	4,465	2,725	0,03932	0,3670	25,432	87,48
198	4,832	2,710	0,04234	0,3690	23,618	86,88
200	5,220	2,695	0,04551	0,3711	21,973	86,27
202	5,631	2,680	0,04886	0,3731	20,467	85,65
204	6,064	2,664	0,05240	0,3754	19,084	85,01
206	6,522	2,650	0,05613	0,3774	17,819	84,37
208	7,004	2,635	0,06005	0,3795	16,653	83,72
210	7,511	2,620	0,06417	0,3817	15,584	83,07
212	8,045	2,605	0,06850	0,3839	14,599	82,41
214	8,605	2,589	0,07305	0,3862	13,690	81,74
216	9,194	2,573	0,07783	0,3887	12,849	81,05
218	9,810	2,557	0,08285	0,3911	12,070	80,35
220	10,46	2,540	0,08812	0,3937	11,348	79,63
222	11,13	2,522	0,09365	0,3965	10,678	78,90
224	11,84	2,503	0,09945	0,3995	10,055	78,17
226	12,58	2,485	0,1055	0,4024	9,478 <sup>7</sup>	77,42
228	13,35	2,467	0,1119	0,4054	8,936 <sup>6</sup>	76,63
230	14,15	2,449	0,1186	0,4083	8,431 <sup>7</sup>	75,80
232	14,99	2,431	0,1257	0,4114	7,955 <sup>4</sup>	74,92
234	15,87	2,411	0,1333	0,4148	7,501 <sup>9</sup>	73,99
236	16,78	2,391	0,1412	0,4182	7,082 <sup>2</sup>	73,00
238	17,72	2,372	0,1496	0,4216	6,684 <sup>5</sup>	71,96
240	18,71	2,352	0,1585	0,4252	6,309 <sup>1</sup>	70,88
242	19,73	2,330	0,1679	0,4292	5,955 <sup>9</sup>	69,75
244	20,79	2,308	0,1778	0,4333	5,624 <sup>3</sup>	68,59
246	21,90	2,286	0,1883	0,4374	5,310 <sup>7</sup>	67,38
248	23,04	2,263	0,1993	0,4419	5,017 <sup>6</sup>	66,18
250	24,23	2,241	0,2109	0,4462	4,741 <sup>6</sup>	64,92
252	25,46	2,217	0,2231	0,4511	4,482 <sup>3</sup>	63,65
254	26,74	2,197	0,2359	0,4552	4,239 <sup>1</sup>	62,38
256	28,06	2,173	0,2494	0,4602	4,009 <sup>6</sup>	61,07
258	29,43	2,148	0,2638	0,4655	3,7908	59,68
260	30,84	2,120	0,2793	0,4717	3,5804	58,18
262	32,31	2,093	0,2960	0,4778	3,3784	56,57
264	33,82	2,062	0,3140	0,4850	3,1847	54,85
266	35,39	2,035	0,3334	0,4914	2,9994	53,06
268	37,00	2,002	0,3543	0,4995	2,8225	51,16
270	38,67	1,970	0,3768	0,5076	2,6539	49,18
272	40,40	1,934	0,4011	0,5171	2,4931	47,10
274	42,18	1,895	0,4276	0,5277	2,3386	44,88
276	44,01	1,855	0,4569	0,5391	2,1887	42,49
278	45,91	1,812	0,4898	0,5519	2,0416	39,87
280	47,87	1,764	0,5274	0,5669	1,8961	36,95
282	49,88	1,711	0,5711	0,5845	1,7510	33,68

$T, ^\circ K$	$p, \text{ бар}$	$\rho', \text{ г/см}^3$	$\rho'', \text{ г/см}^3$	$v', \text{ см}^3/\text{г}$	$v'', \text{ см}^3/\text{г}$	$\tau, \text{ кдж/кг}$
284	51,96	1,650	0,6227	0,6061	1,6059	29,96
286	54,10	1,573	0,6860	0,6357	1,4577	25,56
288	56,31	1,475	0,7831	0,6780	1,2770	19,33
289,74	58,28	1,100		0,9091		

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кеэзом В. Гелий. М., ИИЛ, 1949.
2. Kamerlingh-Onnes H., Crommelin C. A., Cath P. G. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 151b (1917).
3. Cath P. G., Kamerlingh-Onnes H. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 152 b (1917).
4. Crommelin C. A., Gibson R. O. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 185 b (1927).
5. Henning F., Otto J. «Z. Physik», 37, 633 (1936).
6. Biegeleisen J., Roth E. «J. Chem. Phys.», 35, 1 (1961).
7. Grilly E. R. «Cryogenics», 2, 4 (1962).
8. Olszewsky K. «Trans. Roy. Soc.» (London), A186, 253 (1895).
9. Ramsay W., Travers M. «Trans. Roy. Soc.» (London), A197, 47 (1901).
10. Ramsay W., Travers M. «Z. phys. Chem.», 38, 641 (1901).
11. Born F. «Ann. Phys.», 69, 473 (1922).
12. Crommelin C. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 138 c (1913); N 140 a (1914).
13. Clusius K., Frank A. «Z. Elektrochem.», 49, 308 (1943).
14. Clark O., Din F., Robb J., Michels A., Wassenaar T., Zwietering T. «Physica», 17, 10 (1951).
15. Freeman M., Halsey C. «J. Phys. Chem.», 60, 8 (1956).
16. Наринский Г. Б. «Кислород», 1957, № 3.
17. Michels A., Levelt J., de Graaf W. «Physica», 24, 659 (1958).
18. Flubacher P., Leadbetter A., Morrison J. «Proc. Roy. Soc.» (London), 78, 1449 (1961).
19. Van Itterbeek A., de Boelpraep I., Verbeke O., Theenwes F., Staes K. «Physica», 30, 2119 (1964).
20. Michels A., Prins C. «Physica», 28, 2 (1962).
21. Радовский И. С. В сб.: «Тепло- и массообмен», т. 7, М—Л, «Энергия», 1966.
22. Mathias E., Kamerlingh-Onnes H., Crommelin C. A. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 131 a (1912).
23. Peters K., Weil K. «Z. phys. Chem.», A148, 27 (1930).
24. Allen F. J., Moore R. B. «J. Am. Chem. Soc.», 53, 2522 (1931).
25. Justi E. «Physik. Z.», 36, 4 (1935).
26. Keezom W. H., Mazur J., Meihuizen J. J. «Physica», 2, 669 (1935).
27. Meihuizen J. J., Crommelin C. A., «Physica», 4, 1 (1937).
28. Michels A., Wassenaar T., Zwietering T. N. «Physica», 18, 1 (1952).
29. Beaumont R. H., Chihara H., Morrison J. A. «Proc. Roy. Soc.», 78, pt. 6 (i), N 505 (1961).
30. Clusius K., Weigand K. «Z. phys. Chem.», B46, 1 (1940).
31. Thomaes G., Steenwinkel R. «Nature», 193, 160 (1962).
32. Heuse W., Otto J. «Z. tech. Physik», 13, 277 (1932).
33. Clusius K. «Z. phys. Chem.», B50, 403 (1941).
34. Michels A., Wassenaar T. «Physica», 16, 253 (1950).
35. Weinberger M. A., Schneider W. G. «Canad. J. Chem.», 30, 422 (1952).
36. Whiteway S. G., Mason S. G. «Canad. J. Chem.», 31, 569 (1953).
37. Habgood H. W., Schneider W. G. «Canad. J. Chem.», 32, 2 (1954).
38. Hearty R., Lefebvre C. «Proc. Roy. Soc.» (London), 76, 180 (1960).
39. Patterson H. S., Cripps R. S., Whitlaw-Gray R. «Proc. Roy. Soc.», A86, 591 (1912).
40. Mathias E., Crommelin C. A., Kamerlingh-Onnes H. «Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 162 b (1923).
41. Mathias E., Crommelin C. A., Meihuizen J. J. «Physica», 4, 11 (1937).

42. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P. «Physica», 20, 99 (1954).  
 43. Leadbetter A. J., Thomas H. E., «Trans. Farad. Soc.», 61, pt. 1, 10 (1965).  
 44. Gladun C. «Cryogenics», 6, 1, 27 (1966).  
 45. Pool R. A. H., Shields B. D. C., Staveley L. A. K. «Nature», 181, 831 (1958).  
 46. Pool R. A. H., Saville G., Herrington T. M., Shields B. D. C., Staveley L. A. K. «Trans. Farad. Soc.», 58, 1692 (1962).  
 47. Mc Cain W. D., Ziegler W. T. «J. Chem. Eng. Data», 12, 199 (1967).  
 48. Thomaes G., Steenwinkel R., Stone W. «Mol. Phys.», 5, 301 (1962).  
 49. Чашкин Ю. Р. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1968.  
 50. Saij Y., Kobajashy S. «Cryogenics», 4, 136 (1964).  
 51. Рабинович В. А., Векслер Л. С., Слободяник П. Т. Труды III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. М., «Наука», 1969.  
 52. Van Itterbeek A., Verbeke O. «Physica», 26, 931 (1960).  
 53. Van Itterbeek A., Verbeke O., Staes K. «Physica», 29, 742 (1963).  
 54. Clusius K. «Z. phys. Chem.», B31, 459 (1936).  
 55. Packard I., Swenson C. «J. Phys. Chem. Solids», 24, 1405 (1963).  
 56. Clusius K., Riccoboni L. «Z. phys. Chem.», B38, 81 (1938).  
 57. Mills R., Grilly E. «Phys. Rev.», 99, 480 (1955).

УДК 541.11

*Е. В. Оносовский, А. И. Мороз*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ $p$ , $v$ , $T$ -ДАННЫЕ ДЛЯ НЕОНА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 65—273°K И ДАВЛЕНИЙ ДО 250 бар

В последние годы неон приобретает все большее значение в криогенной технике как перспективный хладагент для получения температур более низких, чем при использовании жидкого кислорода и жидкого азота [1—5].

Откачивая пространство над твердым неоном, можно получить последовательно температуры 20,3 и 17,8°K, соответствующие нормальной точке кипения водорода и верхней точке перехода к сверхпроводящему состоянию.

Благодаря большой объемной теплоте испарения эффект от охлаждения неоном, рассчитанный на единицу объема жидкости, в 3,3 раза больше чем у водорода, и в 40 раз больше чем у гелия.

Высокая хладоемкость неона обуславливает более благоприятное для него сопоставление потерь жидкости при испарении.

В качестве особенно большого преимущества неона по сравнению с водородом следует отметить его полную инертность и взрывобезопасность.

Неон как хладагент уже в настоящее время находит довольно разнообразное применение: при охлаждении и термостатировании радиоэлектронной аппаратуры, ИК-детекторов, в микроохладителях, в криогенных насосах и т. д.

Для успешного решения ряда задач, связанных с применением неона в криогенной технике, необходимо располагать надежными данными о термодинамических свойствах неона и прежде всего о его термических свойствах.

**Краткий обзор литературных данных о сжимаемости неона.** Опубликованные до настоящего времени данные об экспериментальном исследовании  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -зависимости для неона при низких температурах немногочисленны, получены в ограниченном интервале температур и давлений и заметно расходятся между собой. Прежде всего следует указать на работы, выполненные в период с 1915 по 1919 г. в Лейден-



ской лаборатории [6, 7], в результате которых было получено восемь изотерм в интервале температур 56—273°K и давлений от 20 до 90 атм. Примерно в той же области параметров Гольборном и Отто [8—10] были проведены исследования в 1924—1926 гг., при которых было получено шесть экспериментальных изотерм в диапазоне 65—273°K.

В дальнейшем предпринимались попытки использовать путем экстраполяции имеющийся экспериментальный материал в более широкой области изменения параметров состояния. Так, Иендалл [11] предложил уравнение состояния, с помощью которого рассчитал термодинамические свойства неона в области температур от нормальной точки кипения до 320°K при давлениях до 200 атм. Проведенное автором сопоставление полученных им данных о термических свойствах с данными работ [8—10] показало, что средние расхождения составляют около 0,2%, а максимальное ~ 1,9%.

Использование расчетных данных в экстраполированной области параметров может привести, по мнению самого автора, к заметной ошибке [11]. Это подчеркивается и в работе [12].

В опубликованной в 1963 г. работе Маккарти и Стюарта [12] делается аналогичная попытка рассчитать  $p, v, T$ -зависимость для неона на основе теории термодинамического подобия и закона соответственных состояний. На рис. 1 в координатах  $\Delta\varepsilon/\varepsilon \cdot 100\%$ ,  $p$  ( $\varepsilon = pv/p_0v_0$ —степень сжимаемости) показаны расхождения расчетных данных Маккарти и соавторов с данными других авторов. Как следует из рис. 1, отклонения расчетных величин от экспериментальных данных Кроммелина и сотрудников, с одной стороны, и Гольборна и Отто, с другой, заметно меняются на отдельных изотермах и составляют в среднем 0,3%, достигая более 1% на изотермах 80 и 65°K. В области, не охваченной экспериментом, авторы работы [12] оценивают погрешность своих данных величиной 1,5—2%.

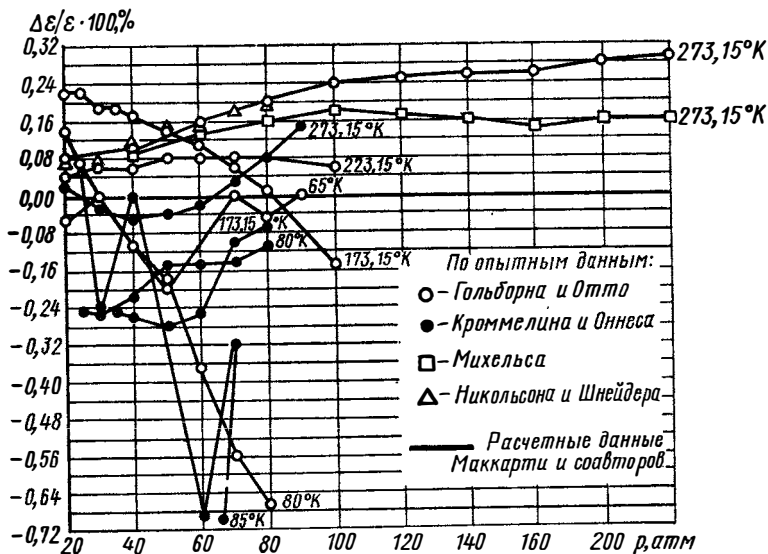


Рис. 1. Сопоставление литературных данных о термических свойствах неона.

Приведенное выше сопоставление свидетельствует о целесообразности постановки эксперимента, который позволил бы уточнить имеющиеся данные о термических свойствах неона и расширить область их определения. Такое экспериментальное определение  $p, v, T$ -зависимости для неона проведено в физико-технической лаборатории ВНИИкрио-

генмаш. Ниже дается описание методики исследования и сообщаются полученные к настоящему моменту результаты опытов.

**Экспериментальная методика.** При постановке экспериментального исследования предпочтение отдано методу неразгруженного пьезометра постоянного объема как относительно простому, весьма распространенному и не требующему применения прецизионного оборудования. Опытное определение сжимаемости неона проводилось по изотермам с замером количества исследуемого вещества в газометре низкого давления.

Оценка поправок, связанных с температурой и давлением, показывает, что они могут быть учтены с достаточно высокой степенью точности порядка  $\pm (0,01—0,02) \%$ . При внесении поправок, учитывающих изменение объема пьезометра с изменением температуры и давления, использовались численные значения соответствующих коэффициентов и порядок расчета, приведенные в работах [13—15].

При оценке влияния балластного объема, к которому относится часть коммуникаций для подачи газа в пьезометр, на ряде изотерм был применен метод запаянного капилляра. С этой же целью отдельно проводились калориметрические опыты на аргоне, данные о сжимаемости которого достаточно хорошо изучены и являются надежными. Схема установки, использованной для экспериментальной работы, представлена на рис. 2.

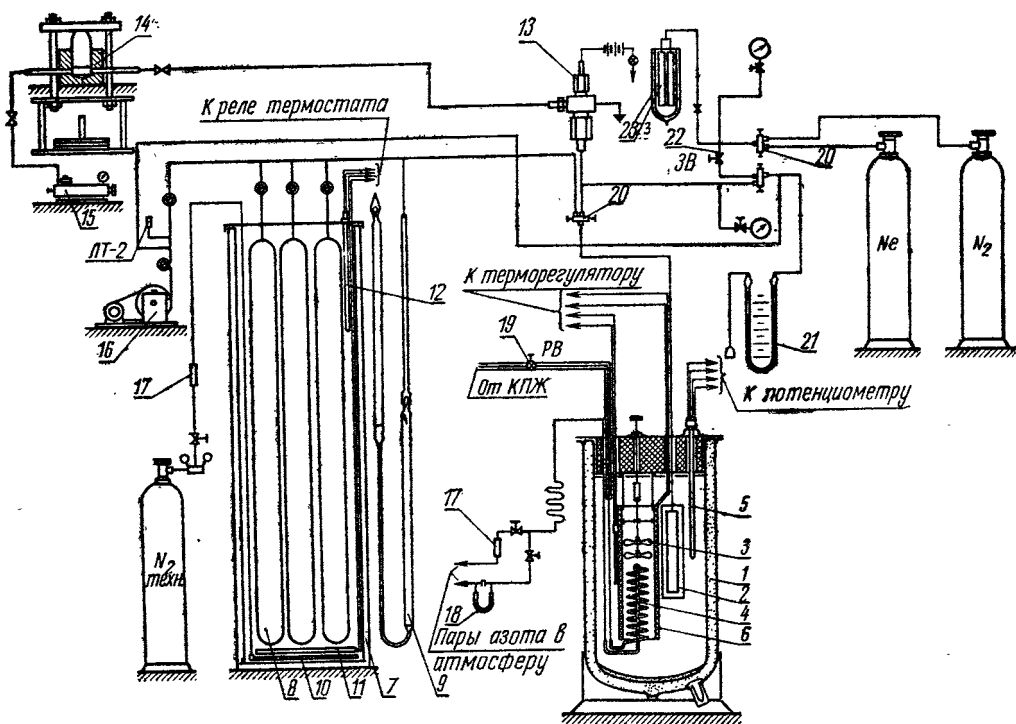


Рис. 2. Схема экспериментальной установки с жидкостным криостатом:

- 1—сосуд; 2—пьезометр; 3—мешалка; 4—змеевик; 5—образцовый платиновый термометр сопротивления; 6—текстолитовый цилиндр; 7—кожух термостата; 8—сосуды термостата; 9—U-образный манометр; 10—барботер; 11—электронагреватель; 12—образцовый платиновый термометр сопротивления; 13—нуль-прибор; 14—поршневой манометр; 15—масляный пресс; 16—вакуум-насос; 17—ротаметр; 18—мембранный реометр; 19—вентиль подачи жидкого азота; 20—микровентиль; 21—водяной U-образный манометр; 22—запорный вентиль; 23—термомультипликатор.

При исследовании сжимаемости неона в области температур 173—273°K в установке использовался жидкостной криостат с автоматическим регулированием заданной температуры [16]. Промежуточным

хладагентом служил петролейный эфир, который охлаждался жидким азотом, подаваемым по змеевику при определенном расходе из газификатора КПЖ-30. Пьезометр представлял собой толстостенный сварной сосуд 1, изготовленный из стали марки X18H9T и откалиброванный по бензолу. Необходимые взвешивания производились в лаборатории мер массы ВНИИК. Выравнивание температуры в жидкостной ванне криостата обеспечивалось механической мешалкой 3, а поддержание температуры на заданном уровне — намоткой текстолитового цилиндра — электронагревателем 6, включаемым в схему электронного терморегулятора.

Температура жидкостной ванны замерялась образцовым платиновым термометром сопротивления, включенным в схему потенциометра Р308. В качестве температурного датчика терморегулятора применялся технический платиновый термометр сопротивления, устанавливавшийся аналогично образцовому. Для измерения давления газа, поданного в пьезометр, использовался поршневой манометр 14 с нижней подвеской грузов и принудительным вращением поршня. Контрольное сопоставление отдельных показаний манометра производилось путем параллельного включения второго поршневого манометра марки МП-60 (класс точности 0,05). Газовая линия отделялась от масляной в системе замера давления в пьезометре ртутным мембранным нуль-прибором 13 с вторичным стрелочным указателем. Чувствительность мембраны нуль-прибора устанавливалась равной 50—60 мм водяного столба. Для подъема давления в пьезометре выше давления исследуемого газа в баллоне использовался компактный термомультипликатор 23. Количество исследуемого газа, содержащееся в пьезометре, определялось по изменению давления в сосудах термостата 8, куда выпускался газ при расширении из пьезометра. Давление в газометре замерялось ртутным U-образным манометром 9 с помощью катетометра КМ-8. Левое колено U-образного манометра предварительно вакуумировалось до давления  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. Объем сосудов газометра определялся путем калибровки по воде.

Необходимо отметить, что в процессе наладки установки все ее основные узлы и измерительные приборы были тщательно проверены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к экспериментальным работам такого рода.

Характеристика точности определения основных параметров, оказывающих решающее влияние на точность результатов эксперимента, дана ниже:

температура криостата, °К . . . . .	±0,02
температура газометра, °К . . . . .	±0,05
давление газа в пьезометре, % от общего давления . . . . .	±0,02
давление газа в газометре, мм рт. ст. . . . .	±0,03
объем пьезометра, % от общего объема . . . . .	±0,04
объем сосудов газометра, % от общего объема . . . . .	±0,03

Для проведения исследований при более низких температурах была разработана конструкция другого криостата, описание которого приведено в статье Мороза, Оносовского, Мильмана, помещенной в настоящем сборнике.

**Результаты исследования.** При обработке полученного экспериментального материала большое внимание было уделено анализу и учету всех факторов, способных в той или иной мере повлиять на конечное численное значение плотности неона, отвечающее условиям опыта. На основании этого в расчет вносились соответствующие поправки.

Уже говорилось о поправках, связанных с температурой, давлением и балластным объемом пьезометра. Кроме них расчетным путем учитывалось влияние гидростатического столба газа в пьезометре, ка-

пиллярная депрессия ртути в U-образном манометре, соответствующие поправки вносились на изменение ускорения свободного падения, на деформацию поршневой пары и т. д.

Ниже, в табл. 1—6, приводятся полученные в результате опытов данные о термических свойствах неона для шести изотерм: 273,15; 223,15; 173,15; 123,15; 77,65; 65°K в интервале давлений 20—250 бар.

При обработке опытного материала были приняты следующие значения физических констант:

$$\rho_0 = 0,90004 \text{ г/см}^3; R = 8,3143 \text{ дж/моль } ^\circ\text{K}; M = 20,183.$$

Таблица 1

Термические свойства неона при температуре 273,15°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
22,338	19,63	1,0107	1,0113	187,25	151,8	1,0958	1,0963
39,453	34,43	1,0192	1,0197	187,78	152,1	1,0968	1,0973
59,04	50,99	1,0286	1,0291	207,71	166,6	1,1074	1,1079
78,56	67,19	1,0386	1,0391	215,40	172,1	1,1115	1,1120
78,62	67,21	1,0391	1,0396	226,48	180,0	1,1175	1,1181
97,53	82,65	1,0482	1,0487	241,52	190,5	1,1262	1,1267
109,07	91,86	1,0547	1,0552	244,16	192,4	1,1274	1,1280
128,68	107,4	1,0649	1,0648	244,35	192,5	1,1275	1,1281
148,11	122,4	1,0747	1,0752	244,35	192,5	1,1277	1,1283
166,24	136,2	1,0846	1,0851	245,10	193,1	1,1276	1,1282
181,39	147,4	1,0931	1,0936				

Таблица 2

Термические свойства неона при температуре 223,15°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
20,021	21,56	0,8249	1,0103	137,54	139,0	0,8789	1,0764
20,130	21,67	0,8250	1,0104	156,26	156,3	0,8881	1,0876
29,795	31,92	0,8291	1,0153	157,05	157,0	0,8883	1,0879
89,477	42,08	0,8334	1,0207	157,41	157,3	0,8887	1,0884
59,13	62,41	0,8416	1,0307	176,35	174,4	0,8982	1,1000
59,42	62,69	0,8420	1,0312	177,61	175,5	0,8989	1,1008
78,60	82,06	0,8508	1,0419	177,88	175,8	0,8990	1,1010
79,01	82,51	0,8506	1,0417	198,35	193,7	0,9094	1,1137
98,01	101,3	0,8598	1,0530	207,05	201,2	0,9139	1,1192
98,34	101,5	0,8603	1,0536	207,44	201,7	0,9136	1,1188
98,88	102,1	0,8602	1,0535	224,78	216,2	0,9235	1,1310
117,77	120,4	0,8689	1,0641	227,93	219,0	0,9245	1,1322
119,02	121,5	0,8699	1,0653	245,10	233,1	0,9343	1,1438
120,35	122,8	0,8705	1,0661	247,57	235,2	0,9350	1,1450

Таблица 3

Термические свойства неона при температуре 173,15°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
20,809	28,86	0,6405	1,0109	59,39	80,77	0,6531	1,0307
22,671	31,41	0,6411	1,0118	78,58	105,69	0,6504	1,0423
39,435	54,19	0,6464	1,0202	78,79	106,02	0,6601	1,0418
40,114	55,12	0,6465	1,0204	97,64	129,92	0,6676	1,0537
59,02	80,31	0,6528	1,0303	98,06	130,50	0,6675	1,0535
117,37	154,4	0,6754	1,0660	117,21	154,2	0,6753	1,0658

Продолжение

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
137,04	178,1	0,6835	1,0788	177,23	224,4	0,7015	1,1072
137,80	179,0	0,6839	1,0794	197,21	246,6	0,7103	1,1210
156,08	200,4	0,6920	1,0922	197,27	246,5	0,7110	1,1222
156,39	200,7	0,6922	1,0925	234,33	285,6	0,7289	1,1504
177,09	224,3	0,7013	1,1068	235,47	286,7	0,7295	1,1513

Таблица 4  
Термические свойства неона при температуре 123,15°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
20,479	40,29	0,4515	1,0019	156,51	287,6	0,4833	1,0725
20,777	40,88	0,4515	1,0019	173,74	315,0	0,4900	1,0874
39,712	77,73	0,4538	1,0070	174,41	316,3	0,4898	1,0869
40,511	79,30	0,4538	1,0071	187,72	336,4	0,4957	1,1000
58,40	113,6	0,4565	1,0130	193,29	344,8	0,4979	1,1049
58,54	113,9	0,4565	1,0130	195,50	348,1	0,4989	1,1071
76,52	147,8	0,4600	1,0208	197,80	351,5	0,4999	1,1093
77,19	149,0	0,4602	1,0212	198,36	352,5	0,4998	1,1091
93,08	178,3	0,4638	1,0292	198,52	352,6	0,5001	1,1098
104,97	199,8	0,4669	1,0361	215,40	377,0	0,5075	1,1262
106,60	202,6	0,4675	1,0374	216,02	377,9	0,5078	1,1267
115,46	218,2	0,4701	1,0432	220,90	384,7	0,5100	1,1318
132,15	247,1	0,4750	1,0541	226,68	392,6	0,5129	1,1382
137,00	255,2	0,4768	1,0581	245,51	418,1	0,5216	1,1575
155,90	286,9	0,4827	1,0712	246,18	418,8	0,5221	1,1586

Таблица 5  
Термические свойства неона при температуре 77,65°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
20,080	65,33	0,2730	0,9608	102,71	359,8	0,2536	0,8925
20,525	66,82	0,2729	0,9603	117,85	409,5	0,2556	0,8996
39,962	134,41	0,2641	0,9295	137,48	469,0	0,2604	0,9165
39,965	134,36	0,2642	0,9298	156,66	520,5	0,2674	0,9409
40,131	135,98	0,2641	0,9295	177,06	568,8	0,2765	0,9731
40,463	136,09	0,2641	0,9295	178,08	570,9	0,2771	0,9752
59,26	204,3	0,2577	0,9066	196,88	609,8	0,2868	1,0094
60,84	210,0	0,2573	0,9056	213,45	640,7	0,2959	1,0414
78,15	273,2	0,2541	0,8942	217,03	646,9	0,2980	1,0488
78,77	275,5	0,2540	0,8939	235,04	677,0	0,3084	1,0854
97,86	343,2	0,2533	0,8915	235,67	678,1	0,3087	1,0865
98,39	345,3	0,2531	0,8908				

Таблица 6  
Термические свойства неона при температуре 65°K

<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$	<i>p</i> , бар	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\epsilon$	$z=pv/RT$
10,429	40,61	0,2281	0,9590	95,87	470,5	0,1810	0,7610
19,894	80,43	0,2197	0,9237	101,91	498,4	0,1816	0,7636
20,791	84,41	0,2188	0,9199	107,33	521,6	0,1828	0,7684
30,699	129,61	0,2104	0,8846	119,43	567,6	0,1869	0,7858
41,126	181,2	0,2016	0,8477	120,02	569,8	0,1871	0,7866
41,188	181,5	0,2016	0,8476	139,07	631,2	0,1957	0,8228
51,50	235,4	0,1943	0,8169	148,28	656,3	0,2007	0,8438
56,94	265,2	0,1907	0,8018	157,20	679,8	0,2054	0,8636
64,11	304,8	0,1868	0,7854	176,97	722,8	0,2175	0,9145
73,41	356,2	0,1830	0,7696	199,42	763,5	0,2320	0,9754
79,17	387,3	0,1816	0,7635	217,12	791,4	0,2437	1,0246
87,36	429,2	0,1808	0,7601	250,86	838,4	0,2658	1,1175

Полученные данные сопоставлены с экспериментальными и расчетными значениями других авторов. Сопоставление производилось как для одинаковых изотерм, так и для тех, у которых интерполирование сравниваемых величин могло быть проведено в интервале температур, не превышающем двух-трех градусов.

В области более высоких температур (изотермы 273,15; 223,15 и 173,15°K) наши данные хорошо согласуются с данными Гольборна и Отто при давлениях 20—100 атм. В этом случае расхождения в величине  $\epsilon$  находятся в пределах 0,1—0,15%. Максимальные отклонения от данных Кроммелина и Оннеса на указанных изотермах составляют 0,3—0,5%.

При более низких температурах (изотермы 80 и 123°K) расхождение с данными Гольборна, Отто и Кроммелина, Оннеса несколько увеличивается, составляя 0,3—0,6%. При температуре 65°K в области давлений до 70 атм наблюдается совпадение наших данных с данными Кроммелина и Оннеса. Максимальное отклонение опытных данных Гольборна и Отто на этой изотерме составляет 0,25%.

Для характеристики надежности полученных нами значений плотности и степени сжимаемости неона проведено сопоставление всех располагаемых данных для изотермы 273,15°K. Для этой изотермы, помимо указанных выше, имеются данные Никольсона и Шнейдера [17], а также Михельса и соавторов [18], опубликованные сравнительно недавно. Последние авторы определили сжимаемость неона при указанной температуре до давлений порядка 2000 атм. Кроме того, изотерма 273,15°K была единственной, на которой Гольборном и Отто были получены экспериментальные точки в интервале давлений от 20 до 185 атм.

На рис. 3 приведен график отклонений в координатах  $\Delta\epsilon/\epsilon \cdot 100\%$  и  $p$ , позволяющий сопоставить литературные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные с нашими. Из него следует, что полученные нами значения степени сжимаемости неона в общем хорошо согласуются с экспериментальными данными большинства авторов. Максимальное отклонение не превышает 0,1% для всего диапазона давлений. Это дает основание считать, что основные параметры: объем, температура и давление определялись при проведении эксперимента с достаточной степенью точности.

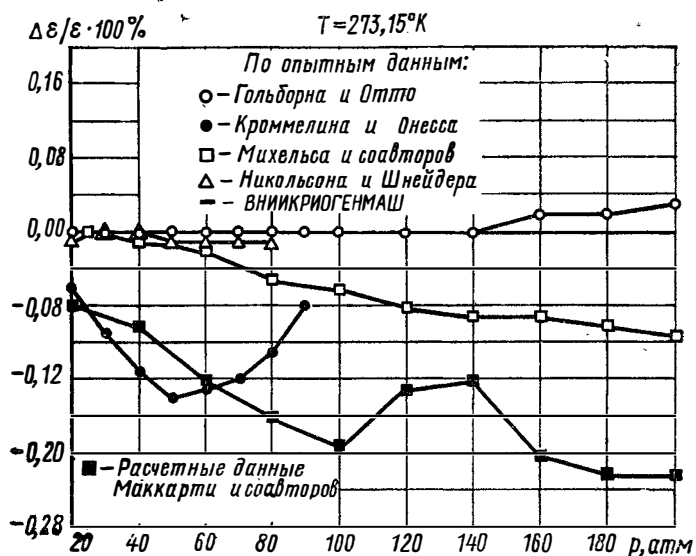


Рис. 3. Сопоставление данных о сжимаемости неона для изотермы 273,15°K.

Для подтверждения надежности полученных  $p$ ;  $v$ ,  $T$ -данных в области низких температур были проведены специальные сравнительные опыты при температуре кипения жидкого азота на двух криостатах, отличающихся конструкцией, объемом пьезометров и способом термостатирования. Опыты показали совпадение экспериментальных точек с точностью  $\pm (0,05-0,1) \%$ .

Полученный экспериментальный материал позволяет дать оценку расчетным данным Маккарти и Стюарта. Можно констатировать, что в общем эти данные находятся в соответствии с указанной авторами точностью расчетов. В области давлений до 100 атм, где в процессе расчета можно было опираться на имеющиеся экспериментальные данные, отклонения составляют  $0,2 \pm 0,4 \%$ . При более высоких давлениях отклонения увеличиваются, достигая на отдельных изотермах более 1%.

Исследованный к настоящему моменту интервал параметров состояния в дальнейшем предполагается расширить в область более низких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bewilogua L. «Die Technik», Heft 2, S. 107—111 (1963).
2. Bewilogua L. «Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaft zu Berlin», Band 4, Heft 3—4, S. 180 (1962).
3. Bewilogua L. «Kältetechnik», 17, Heft 6, 185—187 (1965).
4. Graham F. G. «Advances in Cryogenic Engineering», v. 7, pp. 562—566 (1962).
5. Фрадков А. Б. ПТЭ, 1, 184—185 (1963).
6. Kamerlingh-Onnes H., Crommelin C. A. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 147 d (1915).
7. Crommelin C. A., Martinez I. P., Kamerlingh-Onnes H. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», N 154 a (1919).
8. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», 23, 77 (1924).
9. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», 33, 1 (1925).
10. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», 38, 359 (1926).
11. Jendall E. F. «Thermodynamic Tables for Neon. Linde Company, Engineering Laboratory», January 15, New York (1960).
12. Mc Carty R. D., Stewart R. B., Timmerhaus K. D. «Advances in Cryogenic Engineering», v. 8, pp. 135—145 (1963).
13. Туляков А. П. «Химическое машиностроение», 1935, № 2.
14. Жоховский М. К. «Измерительная техника», 1959, № 7.
15. Федосеев В. И. Сопротивление материалов. М., Машгиз, 1960.
16. Роговая И. А., Каганер М. Г. ЖФХ, т. 34, вып. 9 (1960).
17. Nicholson E. A., Schneider W. G. «Canad. J. Chem.», 33, 589 (1955).
18. Michels A., Wassenaar T., Lourense P. «Physika», 26, 539 (1960).

УДК 541.11

Е. В. Поляков, Д. С. Циклис

### МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРГОНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 10000 атм И ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 400°C

На установке [1] методом вытеснения измерены мольные объемы аргона при давлениях до 10000 атм и температурах 100—400°C. Исползованный для опытов аргон содержал  $\sim 0,05 \%$  примесей.

На примере азота показано [1], что точность данных, полученных методом вытеснения, составляет  $\sim 1,5 \%$  в интервале давлений 1500—2500 атм и 0,3% при более высоких давлениях.

Полученные данные были сглажены на изотермах в координатах  $p$ — $v$  и сведены в табл. 1.

Таблица 1

Сглаженные значения молярных объемов аргона,  $см^3/моль$

$p, атм$	$v, при t, °C$			
	100	200	300	400
1500	41,20	46,93	52,80	58,80
2000	36,75	41,00	45,40	49,80
2500	34,24	37,72	41,20	44,52
3000	32,52	35,40	38,33	41,17
3500	30,94	33,43	36,09	38,60
4000	29,65	31,80	34,22	36,52
4500	28,71	30,67	32,75	34,80
5000	27,90	29,72	31,56	33,32
5500	27,09	28,82	30,58	32,16
6000	26,43	28,03	29,67	31,20
6500	25,91	27,37	28,95	30,38
7000	25,43	26,78	28,29	29,64
7500	25,03	26,27	27,68	29,00
8000	24,62	25,82	27,18	28,41
8500	—	25,40	26,67	27,87
9000	—	25,00	26,20	27,33
9500	—	24,66	25,78	26,86
10000	—	24,36	25,42	26,39

Для описания данных о сжимаемости аргона было применено уравнение состояния Тэйта

$$v = v_0 \left[ 1 - C \ln \frac{B+p}{B+p_0} \right],$$

где  $v$  — объем газа при давлении  $p$  и температуре  $T$ ;  
 $v_0$  — объем газа при давлении  $p_0$ , принятом за начало отсчета;  
 $C$  — константа;  
 $B$  — температурная функция.

Интересно отметить, что для аргона значение константы  $C$  оказалось таким же, как и для азота [3], т. е.  $C=0,1597$ .

Подобранные значения функции  $B$  были графически сглажены (рис. 1).

По уравнению состояния Тэйта рассчитаны молярные объемы аргона в интервале давлений 3000—12000 атм и температур 100—400°C и сравнены с экспериментальными данными (табл. 2, рис. 2). Из рис. 2 видно, что, как и для азота (см. статью, помещенную выше), отклонения носят случайный характер.

Термодинамические свойства аргона были рассчитаны по тем же уравнениям, что и для азота. Необходимые для расчета значения  $(dv_0/dT)_p$  и  $dB/dT$  находили графическим дифференцированием.

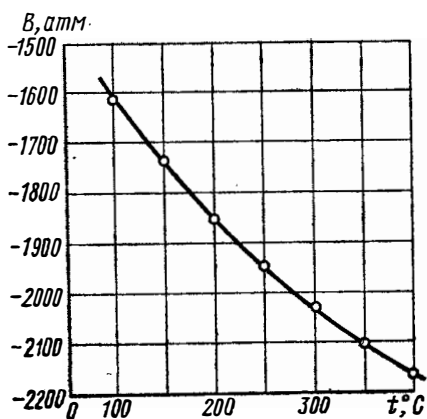


Рис. 1. Зависимость константы  $B$  от температуры.



Мольные объемы аргона, вычисленные по уравнению Тэйта,  
и их отклонения от экспериментальных данных\*

p, атм	При $t=100^{\circ}\text{C}$		При $t=200^{\circ}\text{C}$		При $t=300^{\circ}\text{C}$		При $t=400^{\circ}\text{C}$	
	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta v, \%$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta v, \%$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta v, \%$	$v, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta v, \%$
3000	32,52	—	35,40	—	38,33	—	41,17	—
3500	30,92	-0,06	33,37	-0,18	35,79	-0,83	38,08	-1,35
4000	29,70	+0,17	31,88	+0,25	33,99	0,67	35,99	-1,45
4500	28,72	+0,03	30,70	+0,09	32,61	-0,43	34,41	-1,12
5000	27,89	-0,04	29,73	+0,03	31,48	-0,25	33,13	-0,57
5500	27,17	+0,29	28,90	+0,28	30,52	-0,20	32,06	-0,03
6000	26,54	+0,42	28,17	+0,50	29,70	+0,10	31,14	-0,19
7000	25,48	+0,20	26,95	+0,63	28,32	+0,11	29,62	-0,07
8000	24,59	-0,12	25,95	+0,50	27,20	+0,07	28,38	-0,10
9000	23,84	—	25,10	+0,40	26,25	+0,19	27,34	+0,04
10000	23,18	—	24,36	0	25,43	+0,04	26,44	+0,19
11000	22,59	—	23,71	—	24,71	—	25,65	—
12000	22,07	—	23,12	—	24,06	—	24,94	—

\* Давление 3000 атм принято за начало отсчета.

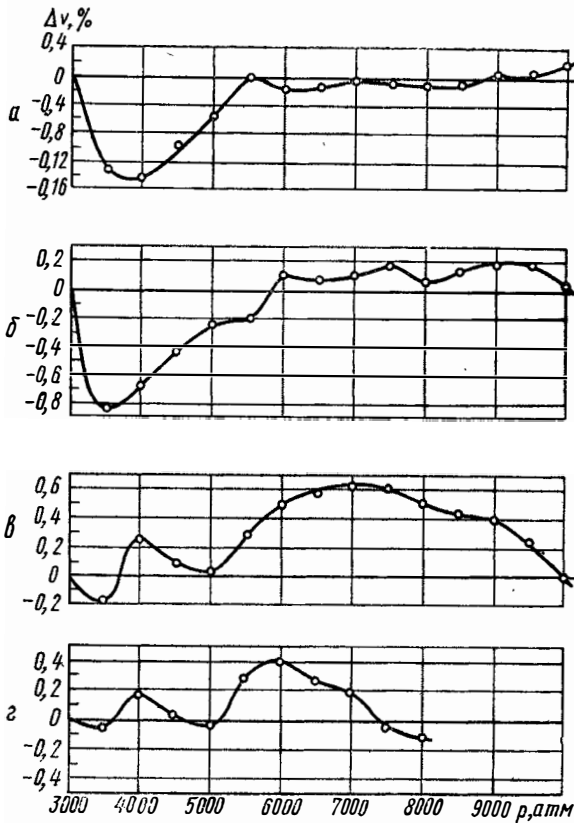


Рис. 2. Отклонения мольных объемов аргона, вычисленных по уравнению Тэйта, от определенных экспериментально, при  $t, ^{\circ}\text{C}$ :

а—400; б—300; в—200; г—100.

В координатах  $v-T$  изобара  $p_0=3000$  атм представляет собой прямую линию и  $(\partial v_0/\partial T)_{p_0} = 0,2817 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{град}) = \text{const.}$

Значения  $dB/dT$  сглаживали по температуре (рис. 3). Сглаженные значения константы  $B$  и  $dB/dT$  при различных температурах приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$B, \text{атм}$	$dB/dT, \text{атм/град}$
100	-1610	-2,800
150	-1740	-2,404
200	-1852	-2,068
250	-1948	-1,788
300	-2030	-1,556
350	-2102	-1,364
400	-2165	-1,192

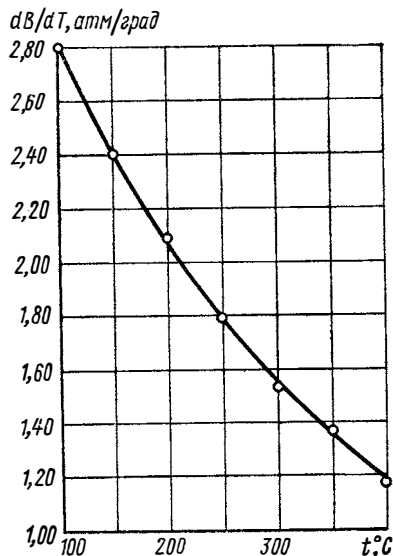


Рис. 3. Зависимость  $dB/dT$  от температуры.

Отношения летучестей  $f/f_0$ , а также изотермические разности энтропий  $s_{p,T} - s_{p_0,T}$  и энтальпий  $H_{p,T} - H_{p_0,T}$  для аргона при различных температурах и давлениях, даны в табл. 3—5.

Таблица 3

Отношение летучестей для аргона, атм

$p, \text{атм}$	$f/f_0$ при $t, ^\circ\text{C}$			
	100	200	300	400
3000	1	1	1	1
4000	2,7	2,4	2,1	2,0
5000	7,0	5,2	4,3	3,7
6000	17,1	11,0	8,2	6,7
7000	40,1	22,4	15,3	11,6
8000	90,9	44,2	27,6	19,6
9000	200,6	85,2	48,7	32,4
10000	432,6	161,1	84,4	52,8
11000	914,3	299,0	144,0	84,7
12000	1897,3	546,2	242,0	133,9

Таблица 4

Изоэтермические разности энтропий аргона, кал/(моль·град)

<i>p</i> , атм	$s_{p,T} - s_{p_0,T}$ при <i>t</i> , °С			
	100	200	300	400
3000	0	0	0	0
4000	0,59	0,57	0,56	0,56
5000	1,06	1,03	1,00	0,98
6000	1,47	1,42	1,38	1,34
7000	1,83	1,76	1,71	1,66
8000	2,16	2,07	2,00	1,95
9000	2,47	2,36	2,28	2,22
10000	2,75	2,63	2,53	2,46
11000	3,02	2,87	2,77	2,69
12000	3,27	3,11	2,99	2,90

Таблица 5

Изоэтермические разности энтальпий аргона, кал/моль

<i>p</i> , атм	$H_{p,T} - H_{p_0,T}$ при <i>t</i> , °С			
	100	200	300	400
3000	0	0	0	0
4000	531,2	537,8	546,0	552,1
5000	1051,0	1067,0	1085,7	1099,7
6000	1557,2	1582,9	1611,9	1633,3
7000	2050,9	2086,0	2124,8	2153,3
8000	2533,3	2577,6	2625,9	2661,0
9000	3005,6	3058,8	3116,3	3157,7
10000	3468,8	3530,7	3597,1	3644,6
11000	3923,6	3994,1	4069,2	4122,5
12000	4370,9	4449,8	4533,3	4592,4

Относительно невысокая точность наших данных в области давлений 1500—2500 атм и расхождение их с данными [2] ставит под сомнение целесообразность расчета значений функций от стандартного состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Циклис Д. С., Поляков Е. В. См. статью в настоящем сборнике.
2. Dip F. «Thermodynamic Functions of Gases»; 2 (1956).
3. Циклис Д. С. ДАН СССР, 79, 289 (1951).

УДК 541.11

*В. А. Рабинович, О. М. Олейник-Дзядик*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ

В последнее время внимание исследователей привлечено к проблеме получения данных об изохорной теплоемкости жидкостей и газов экспериментальным путем в широком интервале температур и давле-

ний. Эти данные, помимо своей большой самостоятельной ценности, позволили бы по-новому подойти к вопросу о составлении рационального уравнения состояния и выделения его криволинейной части [1]. Однако при попытке исследовать изохорную теплоемкость жидкостей и газов в области высоких давлений возникают существенные трудности, главная из которых заключается в необходимости увеличивать толщину стенки калориметра с ростом давления. В связи с этим известные в литературе опытные данные о  $c_v$  (за исключением воды и водяного пара) различных веществ в жидком и газообразном состоянии представлены при давлениях, не превышающих 100 атм. Поэтому целью настоящей работы явилась разработка экспериментальной установки для получения данных в более широком интервале параметров.

Основными требованиями, предъявляемыми к методам непосредственного определения теплоемкости  $c_v$ , являются: высокая адиабатичность калориметрической системы; малое значение теплоемкости собственно калориметра по сравнению с теплоемкостью исследуемого вещества; возможность работы в достаточно широком диапазоне изменения параметров исследуемого вещества.

В известных калориметрических установках эти требования в той или иной степени учтены. В большинстве из них [2] высокая адиабатичность системы достигалась путем создания вокруг калориметрического сосуда высокого вакуума ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.). С целью уменьшения теплопередачи излучением поверхность калориметра подвергалась тщательной полировке и окружалась экраном. В некоторых работах; например [3], калориметр помещался в ванну термостата, температура которой непрерывно поддерживалась равной температуре вещества в калориметре.

Однако указанные способы обеспечения адиабатичности имеют существенный недостаток. Калориметры подобной конструкции не приспособлены для работы при высоких давлениях. В то же время необходимость выполнять калориметр толстостенным приводит к возрастанию его теплоемкости, вследствие чего настолько снижается точность определения теплоемкости исследуемого вещества, что постановка эксперимента становится неоправданной.

Наиболее успешно, по нашему мнению, эти трудности преодолены в методике, предложенной Амирхановым и Керимовым [4]. Поэтому в спроектированной нами экспериментальной установке использованы преимущества указанной методики и устранены некоторые присущие ей недостатки.

Установка выполнена по методу непосредственного нагрева вещества в адиабатном калориметре постоянного объема. В калориметр, заполненный известным количеством жидкости или газа, с помощью электрического нагревателя вводится измеряемое количество тепла и определяется вызванное им повышение температуры.

Теплоемкость  $c_v$  рассчитывается по формуле

$$c_v = \frac{W \delta \tau}{m \delta t} - \frac{A}{m}, \quad (1)$$

где  $W$  — мощность нагревателя;

$\delta \tau$  — время нагрева;

$m$  — масса исследуемого вещества;

$\delta t$  — приращение температуры;

$A$  — теплоемкость собственно калориметра.

Собственно калориметр выполнен тонкостенным, поскольку он разгружен от давления. Это позволило снизить его теплоемкость до 210 дж/град. Он представляет собой (рис. 1) сферу 1 диаметром 93 мм,

сваренную из двух половин аргонно-дуговой сваркой. Толщина стенки калориметра — 1 мм, материал — сталь X18H9T. После сварки наружная поверхность калориметра полируется.

Создаваемое веществом высокое давление в калориметре воспринимается концентрически расположенной сферической толстостенной оболочкой-экраном 2. Давление передается через меднозакисный порошок 3, засыпанный в зазор, между калориметром и экраном. Экран изготовлен из стали X18H9T в форме сферы с внутренним диаметром 97 мм и толщиной стенки 3,5 мм.

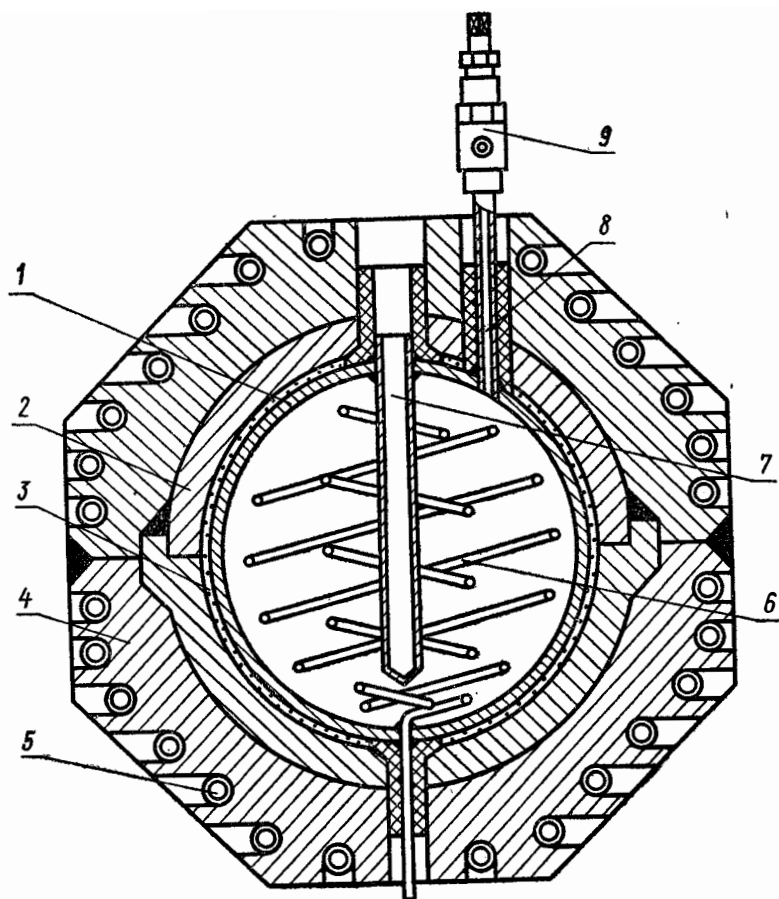


Рис. 1. Адиабатный калориметр постоянного объема.

Меднозакисный порошок, передавая давление от калориметра к экрану, выполняет также функцию высокочувствительной дифференциальной термопары, реагирующей на разность температур калориметра и экрана. Чувствительность меднозакисного термоэлемента в значительной мере зависит от плотности и равномерности засыпки порошка закиси меди в зазор. Заполнение зазора проводилось через отверстие в экране при непрерывном постукивании. При этом калориметр охлаждался водой, а экран нагревался. После заполнения зазора отверстие в экране закрывают. Охлаждаясь, экран дополнительно уплотняет закись меди в зазоре, что значительно уменьшает сопротивление слоя порошка и повышает чувствительность термоэлемента.

Адиабатизация калориметра осуществляется непрерывным поддержанием равенства температур калориметра и экрана. Для обеспечения однородности температурного поля экрана, играющей важную роль в создании адиабатических условий, экран помещен в медный блок 4. В канавках, проточенных на поверхности медного блока, размещен экранный нагреватель 5, выполненный в виде спирали из никромовой проволоки диаметром 0,2 мм. Спираль изолирована от блока фарфоровыми бусинками.

Нагрев исследуемого вещества в калориметре производится электрическим нагревателем 6. Он выполнен из константановой проволоки ПЭШОК диаметром 0,2 мм, общей длиной 3 м. Проволока в шелковой изоляции, дополнительно пропитанная клеем БФ-2, пропускается сложенной вдвое через медный капилляр диаметром 1 мм и длиной 1,5 м, предварительно впаянный серебряным припоем в центре нижней полусферы калориметра. После этого свободный конец капилляра запаивают и последний изгибают внутри калориметра по спирали, чем достигается равномерное выделение тепла по всему объему калориметра. С целью уменьшения времени установления термодинамического равновесия, что особенно важно при исследовании критической области, в будущем предполагается применить в калориметре электромагнитную мешалку.

Для работы при температурах выше 450°К спроектирован нагреватель с термостойкой изоляцией из двухканальных фарфоровых бусинок. Нагреватель помещается в трубку из стали X18H9T с внутренним диаметром 3,5 мм. В калориметре нагреватель располагается аналогично описанному выше.

Для размещения в калориметре термометра сопротивления по вертикальному диаметру сферы располагается гильза 7 — стальная трубка с внутренним диаметром 5 мм и толщиной стенки 0,5 мм. Открытой частью гильза припаяна к верхней полусфере калориметра.

Калориметр заполняется исследуемым веществом через стальной капилляр 8, припаянный к вентилю постоянного объема 9. Диаметр капилляра — 1,4 мм, толщина стенки — 0,3 мм.

Принципиальная схема установки для определения изохорной теплоемкости представлена на рис. 2. Калориметрический блок 1 описанной выше конструкции помещен в вакуумную камеру 2, распо-

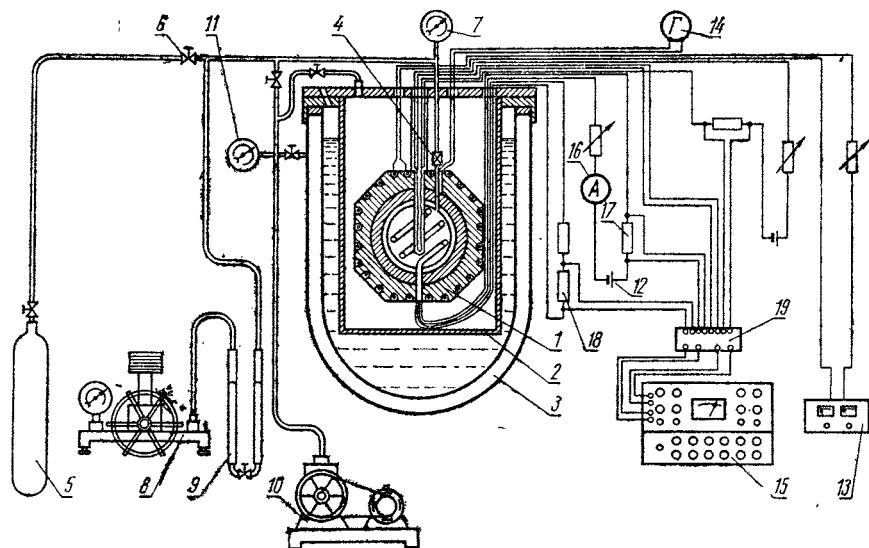


Рис. 2. Принципиальная схема установки.

женную в сосуде Дьюара 3. Вакуумная камера—цилиндрический сосуд диаметром 140 и высотой 360 мм с герметично закрывающейся крышкой—изготовлена из стали X18H9T. Калориметрический блок подвешен внутри камеры с помощью стойки, прикрепленной к крышке камеры. Шток вентиля постоянного объема 4 и трубка, соединяющая вентиль с системой заполнения, проходят через сальник в крышке камеры. Соединительные провода из вакуумной камеры выведены наружу через четыре отверстия в крышке, уплотненные двуслойными фторопластовыми прокладками.

Для термостатирования вакуумной камеры служит металлический сосуд Дьюара 3. Цилиндрические стенки сосуда выполнены из стали X18H9T толщиной 1 и 0,2 мм, а днища—из меди толщиной 1 мм. В качестве термостатирующего вещества при работе в области низких температур используется жидкий азот, которым заполняется сосуд Дьюара.

Калориметр через капилляр и вентиль постоянного объема 4 соединен с системой заполнения, измерения давления и вакуумной коммуникацией. Калориметр заполняют исследуемым веществом из баллона 5 через вентиль 6. Давление в калориметре ориентировочно измеряют пружинным манометром 7 класса 0,4. Для точного измерения давления применен грузопоршневой манометр 8 класса 0,02. Масло поршневого манометра отделено от исследуемого вещества в калориметре ртутным U-образным манометром 9. Вакуум в калориметре, вакуумной камере и сосуде Дьюара создают с помощью насоса 10 и измеряют вакуумметром 11.

Аккумуляторные батареи 12 служат для питания калориметрического нагревателя. Экранированный нагреватель получает напряжение от источника постоянного тока 13 типа УИП-1. Выводы меднозакисного элемента соединены с клеммами гальванометра 14 типа М17/12, который позволяет контролировать разность температур калориметра и экрана менее чем  $10^{-4}$  град.

Температура исследуемого вещества измеряется образцовым платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-1. Сопротивление его  $R_0 = 100,6605$  ом; температурный коэффициент  $\frac{R_{100}}{R_0} = 1,3924$ . Термометр предназначен для работы в области температур от 12 до 273,15°К. Однако выполненная дополнительно тарировка позволяет использовать этот термометр для определения температур вплоть до 450°К. Сопротивление термометра измеряется по компенсационной схеме с применением самоверяемого полуавтоматического потенциометра 15 типа Р-309 класса точности 0,005.

Мощность калориметрического нагревателя определяется посредством измерения силы тока в нагревателе и напряжения на его концах. Силу тока при выводе нагревателя на режим предварительно измеряют амперметром 16 класса 0,5. Точное значение силы тока определяют, измеряя потенциометром 15 падение напряжения на клеммах образцового сопротивления 17, включенного последовательно в цепь нагревателя. Напряжение на концах нагревателя измеряют тем же потенциометром 15 с помощью делителя напряжения 18, включенного параллельно с нагревателем. Поочередное подключение к потенциометру 15 потенциальных проводов нагревателя и образцового термометра сопротивления производят галетным переключателем 19.

Потенциометрический блок выполнен по стандартной схеме. Усилитель Ф-305 потенциометра питается стабилизированным переменным напряжением 220 в. Питание рабочих цепей потенциометра обеспечивают сухие батареи большой емкости. Все образцовые катушки сопро-

тивления с целью термостатирования помещены в масляную ванну, температура которой контролируется ртутным термометром.

Время нагрева измеряют секундомером 51СД с погрешностью не выше 0,025%.

Объем калориметра при 1 атм и комнатной температуре определяется по разности весов заполненного деаэрированной дистиллированной водой и пустого калориметра; при этом учитывается небольшая поправка на вес воздуха, заполняющего пустой калориметр.

Так как калориметрический блок представляет собой трехслойный сосуд, то рассчитать изменение его объема, вызванное термическим расширением и изотермической деформацией, затруднительно. Поэтому зависимость объема калориметра от температуры и давления устанавливается экспериментально.

Количество исследуемого вещества в калориметре определяют либо относительным, либо абсолютным методом. В первом случае оно может быть найдено по известным данным о сжимаемости, для чего после заполнения калориметра исследуемым веществом измеряют его температуру и давление. Затем по плотности вещества при этих условиях и по значению объема калориметра вычисляют массу вещества. Абсолютный метод предусматривает переконденсацию вещества из дополнительного баллончика в калориметр и определение его количества по разности весов баллончика до и после переконденсации.

Истинное давление вещества в калориметре определяют как алгебраическую сумму давления, измеренного поршневым манометром  $p_{ман}$ , барометрического давления  $p_{бар}$ , гидростатического давления масла  $p_{м}$  и гидростатического давления ртути в дифференциальном манометре  $p_{Hg}$ . Барометрическое давление отсчитывают по образцовому барометру с погрешностью не выше 0,2 мм рт. ст. Соответствующим расположением поршневого и дифференциального манометров влияние гидростатического давления масла сводится к минимуму. Гидростатическое давление ртути в дифференциальном манометре измеряется с погрешностью менее 0,2 мм рт. ст. Теплоемкость собственно калориметра определяется экспериментально при заполнении его гелием под небольшим давлением. Использование гелия в качестве тарировочного вещества объясняется его высокой теплопроводностью и малым атомным весом. Теплоемкость калориметра  $A$  вычисляется по формуле

$$A = \frac{W_T \cdot \delta \tau_T}{\delta t_T} - c_T m_T, \quad (2)$$

где  $W_T$  — мощность нагрева при тарировке;

$\delta \tau_T$  — время нагрева;

$\delta t_T$  — разность температур;

$c_T$  — теплоемкость гелия;

$m_T$  — количество гелия в калориметре.

По результатам серии опытов с гелием при различных температурах устанавливается температурная зависимость теплоемкости собственно калориметра в исследуемом интервале.

Относительная погрешность определения теплоемкости по принятой методике вычисляется по формуле, непосредственно вытекающей из уравнения (1)

$$\frac{\Delta c_v}{c_v} = \frac{1 + \varphi}{\varphi} \left[ \frac{\Delta W}{W} + \frac{\Delta(\delta \tau)}{\delta \tau} + \frac{\Delta(\delta t)}{\delta t} \right] + \frac{\Delta m}{m} + \frac{1}{\varphi} \frac{\Delta A}{A}, \quad (3)$$

где  $\varphi = \frac{c_v m}{A}$  — комплекс, характеризующий совершенство калориметра.



В калориметре с большим значением  $\varphi$  теплоемкость может быть измерена с большей точностью. Для данного калориметра величина  $\varphi$  будет тем больше, чем больше теплоемкость исследуемого в нем вещества. При заполнении калориметра, например, аргоном, удельный объем которого составляет  $v=1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , величина  $\varphi$  равна 0,5, а при удельном объеме  $v=3,0 \text{ см}^3/\text{г}$  — лишь 0,2. При этом максимальная относительная погрешность в определении теплоемкости возрастает от 1,5 до 3%.

Значение теплоемкости  $c_v$  должно быть отнесено к тому состоянию вещества, в котором производились измерения. Это состояние в однофазной области определяется двумя параметрами, например, температурой и удельным объемом. Неточность измерения параметра в состоянии обуславливает ошибку отнесения для теплоемкости, выражаемую формулой

$$\left(\frac{\Delta c_v}{c_v}\right)_{\text{отн}} = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \frac{\Delta v}{c_v} + \left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v \frac{\Delta T}{c_v}, \quad (4)$$

из которой ясно, что эта ошибка будет велика в области состояния, где  $c_v$  резко зависит от температуры и объема, в частности, вблизи критической точки. Вычисление производных, входящих в формулу (4), выполняется по полученным в результате эксперимента значениям теплоемкости  $c_v$  на изотермах и изохорах.

Авторы выражают глубокую признательность Ф. Г. Эльдарову за полезные советы и помощь, оказанную им на всех этапах разработки экспериментальной установки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович В. А. ИФЖ, 3, 6, 107 (1960).
2. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследования термодинамических свойств веществ. М—Л. «Энергия», 1963.
3. Michels A., Strijland J. «Physica», 18, 8, 613 (1952).
4. Амирханов Х. И., Керимов А. М. «Теплоэнергетика», 1957, № 9; 1962, № 6.

УДК 541.11

*А. И. Мороз, Е. В. Оносовский, С. Б. Мильман*

### КРИОСТАТ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ГАЗОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Применяемые при низких температурах методы экспериментального исследования термических свойств газов в основном можно разделить на пьезометрические, выполняемые на разгруженных и неразгруженных пьезометрах постоянного или переменного объема, и гидростатические [1]. Каждому из них свойственны свои преимущества и недостатки, и выбор того или иного метода исследования определяется как объективными, так зачастую и субъективными факторами. К их числу можно отнести: диапазоны изменения параметров состояния, в пределах которых предполагается производить измерения; наличие соответствующего оборудования и приборов; навыки и опыт в применении той или иной экспериментальной методики в данном исследовательском коллективе и др.

При определении  $p, v, T$ -зависимости для неона в области температур 27—273°K и давлений до 250 бар мы предпочли метод неразгруженного пьезометра постоянного объема. Поправки, учитывающие деформацию полезного объема пьезометра с изменением температуры и давления, при проведении исследования в указанной области параметров состояния могут быть вычислены с погрешностью не хуже  $\pm (0,01-0,02)\%$  [2—7]. Величиной такого же порядка может быть оценена и поправка на балластный объем пьезометра; способ учета ее влияния, примененный в нашем случае, будет рассмотрен ниже, при описании конструкции криостата с неразгруженным пьезометром постоянного объема, разработанной прежде всего для исследований при температурах ниже азотной. Принципиальная схема и общий вид криостата представлены на рис. 1 и 2.

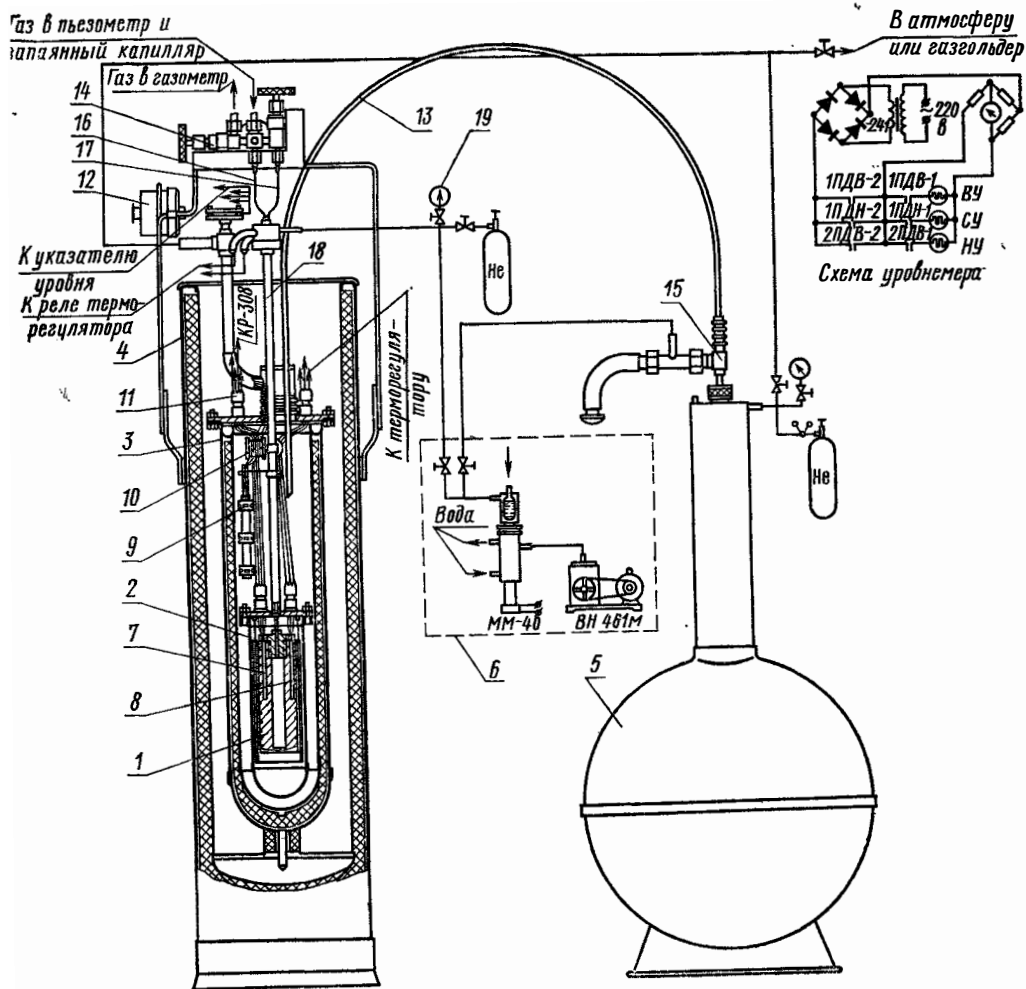


Рис. 1. Схема криостата для экспериментального исследования сжимаемости газов: 1—пьезометр; 2—стакан; 3—внутренний сосуд; 4—наружный сосуд; 5—гелиевый сосуд; 6—вакуумная установка; 7—образцовый платиновый термометр сопротивления ТСПН-1; 8—технический платиновый термометр сопротивления ТСП-0,3; 9—уровнемер; 10—катушка для намотки удлинителей проводов; 11—стеклянные изоляторы; 12—общий электроразъем; 13—переливной сифон; 14—комбинированный вентиль; 15—вакуумный вентиль; 16—рабочий капилляр; 17—запаянный капилляр; 18—несущая трубка; 19—мановакуумметр; ВУ, СУ, НУ — соответственно верхний, средний, нижний уровни.

**Система охлаждения пьезометра.** Пьезометр охлаждается и термостатируется при заданной температуре за счет испарения кипящей при более низкой температуре жидкости в сосуде 3. Этот металлический

сосуд, емкостью около 3,5 л, имеет вакуумно-многослойную изоляцию; при температуре окружающей среды его потери по азоту составляют приблизительно 50 г/ч. Сосуд 3 сверху закрывается фланцем, на котором смонтирована вся внутренняя часть криостата.

В зависимости от температурного интервала, в котором предполагается вести исследования, сосуд 3 может заливаться жидким азотом, неоном, водородом или гелием.

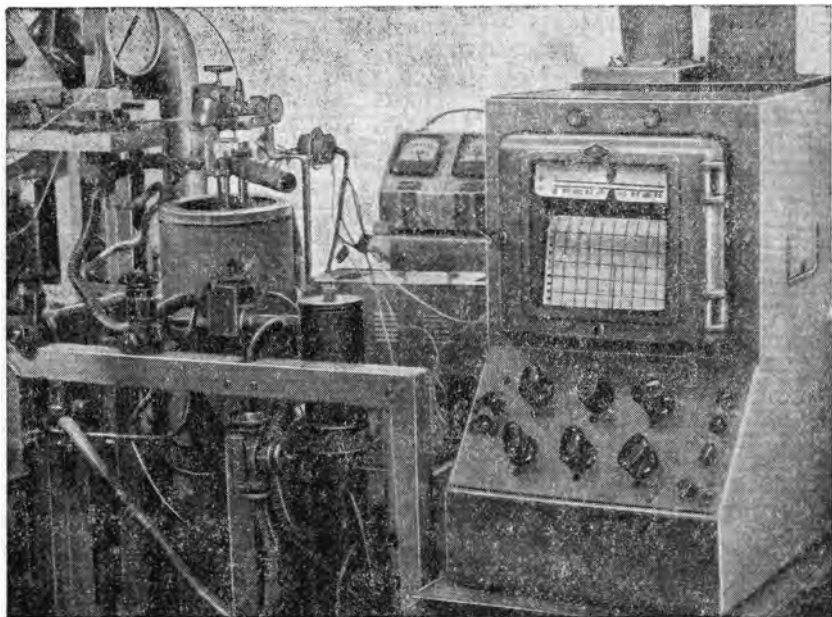


Рис. 2. Общий вид криостата.

Для уменьшения потерь термостатирующей жидкости сосуд 3 погружается в азотную ванну, образуемую наружным сосудом 4—открытым цилиндрическим сосудом Дьюара емкостью около 18 л с вакуумно-многослойной изоляцией.

Для заполнения внутреннего сосуда 3 термостатирующей жидкостью и пополнения ее запаса в процессе работы предусмотрена система подпитки криостата, состоящая из серийного десятилитрового гелиевого сосуда 5 и гибкого сифона 13. Сифон 13 длиной около 3,5 м изготовлен из двух тонкостенных трубок из нержавеющей стали. Во избежание теплового контакта между ними внутренняя трубка диаметром  $4 \times 0,2$  мм отделена от наружной (диаметром  $6 \times 0,3$  мм) стеклонитью, спирально намотанной с шагом 6—8 мм по всей длине трубки. После сборки трубки аккуратно сгибаются, чтобы придать сифону требуемую форму.

Межстенное пространство сифона вакуумируется через специальный малогабаритный вакуумный вентиль 15, врезанный в одно из колен сифона вместе с сильфоном, служащим тепловым компенсатором. Конструктивное решение сифона аналогично изложенному в [8]. Сифон, простой по конструкции, работает вполне надежно и эффективно.

Изменение уровня жидкости в сосуде 3 контролируется уровнеметром 9, состоящим из трех медных электрических сопротивлений по 100 ом, намотанных на небольшие фторопластовые катушки. Катушки крепятся на металлической трубке на расстоянии 30 мм друг от друга. При проверке положения уровня жидкости катушка на 3—5 сек при

подаваемой на нее мощности около 2 вт включается в цепь электрического моста со стрелочным указателем, как это схематично показано в правом верхнем углу рис. 1.

Процесс охлаждения пьезометра 1 ускоряется благодаря впуску в металлический стакан 2 газообразного гелия из баллона. Давление газа в стакане контролируется по мановакуумметру 19. После достижения заданного температурного уровня гелий откачивается из стакана вакуумной установкой 6. Для облегчения устойчивого поддержания заданной температуры пьезометра терморегулятором вакуум в стакане может устанавливаться как форвакуумным, так и диффузионным насосами в зависимости от перепада температур между пьезометром и ванной криостата. Герметизация фланцевого соединения стакана 2, находящегося во время работы под уровнем жидкости, осуществлена с помощью индиевой прокладки, обеспечивающей возможность поддержания в стакане давления порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст.

**Конструкция пьезометра и терморегулирование.** Пьезометр 1 выполнен из толстостенной цилиндрической медной болванки диаметром 50 мм и высотой 150 мм. Полезный внутренний объем пьезометра 20 см<sup>3</sup>, вес около 2,5 кг. Внутренняя поверхность пьезометра отполирована и хромирована. Теплоотвод от пьезометра к ванне криостата компенсируется электронагревателем, включенным в схему терморегулятора. Нагреватель выполнен из константановой проволоки марки ПЭВКМ-2 диаметром 0,15 мм с эмалевым покрытием. Общее сопротивление обмотки нагревателя 350 ом.

Для достижения минимальной тепловой инерционности системы обмотка электронагревателя смонтирована таким образом, чтобы обеспечить максимально возможный тепловой контакт провода с массой пьезометра. Для этого по наружной боковой поверхности пьезометра нарезана прямоугольная спиральная канавка размером 2,5×1,5 мм. Внутри канавки для укладки провода проточена двухзаходная риска. Пьезометр с намотанным нагревателем погружался в стеклянный стакан с зазором около 1 мм, который затем заполнялся легкоплавким сплавом типа Cerrow — 117 (44,7% Bi; 22,6% Pb; 8,3% Sn; 5,3% Cd; 19,1% In) с эвтектической точкой 47°C. После застывания сплава обмотка нагревателя оказывается вмонтированной в тело пьезометра, но при этом надежно электроизолированной. Согласно расчету неравномерность поля внутри массы пьезометра при отсутствии обмотки нагревателя на его торцах и при наиболее неблагоприятных условиях работы не должна превышать тысячных долей градуса. Нагреватель подключается в электрическую сеть через понижающий трансформатор и диодный выпрямитель и позволяет обеспечить мощность порядка 10 вт. Вывод электрических проводов при температуре окружающей среды осуществлен через стеклянные изоляторы ИСШ («слезки»), впаянные в головку несущей трубки 18.

Для размещения температурных датчиков в теле пьезометра сделаны два сверления диаметром 5 мм и глубиной 75 мм, расположенные симметрично по отношению к оси пьезометра. Одно сверление служит гнездом для образцового платинового термометра сопротивления типа ТСПН-1, включенного в схему потенциометра Р308, в другое закладывается чувствительный элемент технического платинового термометра ТСП-0,37к, который используется как датчик в схеме терморегулятора. Надлежащий тепловой контакт термометров сопротивления с телом пьезометра обеспечивают посаженные в гнезда на смазке гильзы чувствительных элементов термометров. В качестве смазки использована вакуумная паста, смешанная с мелкодисперсной медной пудрой. Провода от термометров сопротивления выведены без нарушения герметичности системы через две пары стеклянных изолято-

ров 11, впаянных на комаровых втулках во фланцы вакуумного стакана 2 и сосуда 3. С целью уменьшения влияния теплопритока вдоль проводов к платиновой спирали термометров сопротивления они уложены так, что на значительной длине находятся в контакте с телом пьезометра.

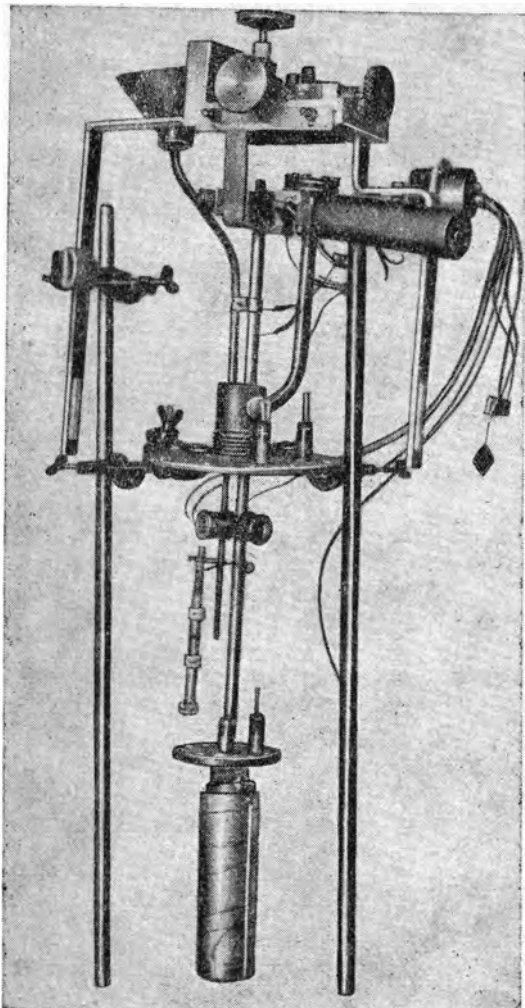


Рис. 3. Пьезометр в сборке.

рованному крестообразному вентилю 14. Вентиль 14 позволяет после одновременного впуска газа в пьезометр и запаянный капилляр и замера давления произвести последовательный выпуск газа в газометр. Это дает возможность определить количество исследуемого вещества, содержащееся в балластном объеме пьезометра.

Собственный объем пьезометра предварительно определяется (с точностью порядка  $\pm 0,03\%$ ) путем калибровки жидким бензолом.

Выше уже отмечалось, что заданная температура пьезометра в криостате поддерживается с помощью электроподогревателя, который автоматически включается и выключается терморегулятором. Принципиальная схема терморегулятора [9] представлена на рис. 4.

Пьезометр с помощью подставки на трех проволочных тягах подвешивается стальным тросиком к крышке стакана 2. Общий вид пьезометра в сборке показан на рис. 3.

При экспериментальном изучении сжимаемости газов точность определений существенно зависит от правильного учета балластного объема, т. е. объема, занимаемого исследуемым газом при давлении опыта, но находящимся при температуре, отличной от температуры пьезометра. К этому объему обычно относится часть коммуникаций для подачи газа в пьезометр.

В рассматриваемой конструкции криостата для учета погрешности, вносимой балластным объемом, применен дополнительный запаянный капилляр [1]. Оба капилляра, рабочий и запаянный, с внутренним диаметром 0,35 мм впаиваются на одинаковую глубину в пробку пьезометра и затем для одинакового распределения температур по всей длине спаиваются друг с другом. Теплые концы капилляров подсоединяются к комбини-

В одно из плеч измерительного моста *II* включен технический платиновый термометр сопротивления *III*, служащий датчиком терморегулятора, а в другое — магазин сопротивлений *IV*, позволяющий подключать к схеме требуемое по величине сопротивление, соответствующее заданному температурному уровню. Для получения более устойчивых значений температур во всем исследуемом диапазоне сопротивления плеч  $R_1$  и  $R_2$  подобраны с таким расчетом, чтобы они намного превышали сопротивления двух других плеч моста. Измерительный мост питается через электронный стабилизатор напряжения постоянного тока *I* компенсационного типа.

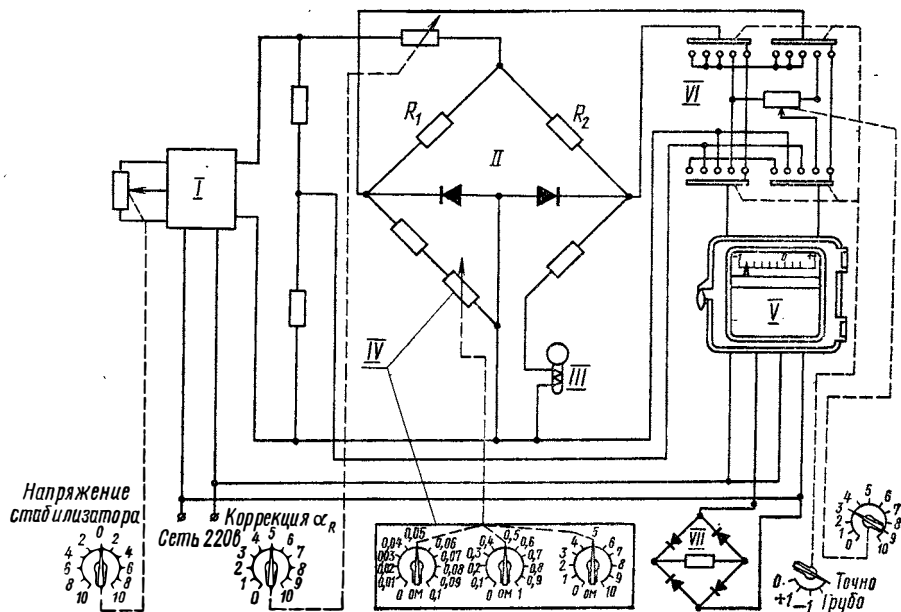


Рис. 4. Принципиальная схема терморегулятора:

*I*—стабилизатор напряжения постоянного тока; *II*—измерительный мост; *III*—термометр сопротивления ТСП-0,37к; *IV*—магазин сопротивлений; *V*—потенциометр ПСР-1—0,3; *VI*—переключатель; *VII*—электромагнитное реле.

В качестве регулирующего и регистрирующего прибора в схеме терморегулятора использован серийный потенциометр *V*, шкала которого предварительно переделана на пределы  $\pm 1$  мв, что соответствует максимальному изменению температуры  $\pm 0,5^\circ$ . Исполнительным органом терморегулятора является электромагнитное реле *VII*, замыкающее и размыкающее цепь обмотки нагревателя пьезометра.

Предварительная проверка и опробование в работе показали, что предложенная система криостатирования при относительно простом конструктивном решении обеспечивает достаточно высокую точность поддержания температуры пьезометра. Максимальные колебания не превышают  $\pm 0,02$  град.

Система характеризуется малой тепловой инерционностью; по достижении заданной температуры пьезометра криостат практически сразу же «входит в режим».

Криостат позволяет проводить работу в диапазоне температур, на сто и более градусов превышающем температуру термостатирующей жидкости.

Обработка и анализ экспериментального материала показывают, что точность полученных опытных данных вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к экспериментальным работам такого рода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М., Госэнергоиздат, 1963.
2. Роговая И. А. Автореферат канд. дисс. ВНИИКИМаш, 1955.
3. Туляков А. П. «Хим. машиностроение», 1935, № 2.
4. Жоховский М. К. «Измерительная техника», 1959, № 7.
5. Жоховский М. К. «Техника измерения давления и разрежения». М., Машгиз, 1952.
6. Самойлов В. Н. Автореферат канд. дисс. ЭНИН АН СССР, 1952.
7. Феодосьев В. И. Сопrotивление материалов. М., Машгиз, 1960.
8. Whitehouse I. E., Callcott T. A., Naber I. A. and Raby I. S. RSI, 36, N 86 (1965).
9. Давыдов В. Д., Фильцер С. Л. Труды ВНИИКИМаш, вып. 9, 1965.

УДК 541.27

*В. А. Рабинович, В. А. Крючков*

### ОБЗОР И ОБОБЩЕНИЕ ДАННЫХ О ВЯЗКОСТИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ ГЕЛИЕВОЙ ГРУППЫ

Систематическое экспериментальное изучение зависимости вязкости инертных газов от температуры, начавшееся в 20-х годах текущего столетия, позволило накопить к настоящему времени значительное количество опытных величин. Однако данные различных авторов (см. табл. 1), как правило, представлены в ограниченном интервале температур и часто существенно расходятся между собой, что затрудняет их практическое применение. Поэтому цель настоящего исследования заключалась в анализе, отборе и согласовании наиболее надежных данных с тем, чтобы на их основе разработать расчетный метод, позволяющий составить подробные таблицы по значениям вязкости разреженных неона, аргона, криптона и ксенона в диапазоне температур от тройных точек до 1300°K.

Одним из первых вязкость аргона при трех температурах и атмосферном давлении измерил Шульцце [1]. Сконструированный им стеклянный вискозиметр состоял из капилляра диаметром  $d \approx 0,01514$  см и длиной  $L \approx 52,54$  см и двух измерительных баллончиков, через которые вытесняемый ртутью газ попадал в капилляр. Симметричность установки позволяла пропускать газ через капилляр в прямом и обратном направлениях. Давление на концах капилляра поддерживалось примерно постоянным. Сосуды термостатировались при комнатной температуре. Для создания температуры опыта в термостат, где находился капилляр, подавались кипящие вода или анилин. Начало и конец пропускания через капилляр определенного количества газа, вытесняемого ртутью, фиксировались секундомером с погрешностью  $\pm 0,5$  сек. Содержание азота в исследуемом аргоне колебалось от 2,3% в первой серии опытов до 0,5% во второй. Представленные в работе [1] результаты измерений в двух сериях опытов в среднем согласуются между собой в пределах  $\pm 0,6\%$ .

Рэнкин [2] исследовал вязкость газов гелиевой группы относительным методом с помощью данных о вязкости воздуха. Сконструированный Рэнкином вискозиметр помещался в широкую трубку, наполненную термостатирующей жидкостью. Падение капли ртути внутри трубки диаметром  $\approx 3,5$  мм создавало давление на концах капилляра в замкнутом контуре трубка — капилляр. Во время движения газа по капилляру устанавливали постоянную температуру, которая до на-

чала опыта поддерживалась с точностью 0,2—0,4 град. Автор работы [2] изучил влияние поверхностного натяжения ртути на движущий напор и показал по данным о вязкости воздуха, что при увеличении температуры от 15 до 100°C поверхностное натяжение ртути уменьшается на 6%. При расчете вязкости, кроме этой поправки, вводились поправки на скольжение газа и расширение стекла. В работе нет сведений о процентном содержании примесей в исследованных объектах, однако указано, что исследовались образцы «самой высокой чистоты».

Таблица 1

**Перечень работ, посвященных экспериментальному определению температурной зависимости вязкости четырех рассматриваемых веществ**

Автор, год опубликования, источник	Температура, °К	Метод определения
<b>Неон</b>		
Рэнкин, 1910 [2]	283—373	Капилляр
Эдвардс, 1928 [3]	195—718	То же
Траутц и сотрудники, 1929—1935 [5]	90—1100	"
Ван-Иттербик и Ван-Пэймел, 1940 [6]	20—293	Колеблющийся диск
Вобсер и Мюллер, 1941 [7]	293—371	Падающий шарик
Джонстон и Грилли, 1942 [8]	80—300	Колеблющийся диск
Кестин Лейденфрост*, 1959 [14]	293	То же
Торнтон, 1960 [15]	~291	Капилляр
Кестин и Уайтлоу*, 1963 [16]	296—519	Колеблющийся диск
<b>Аргон</b>		
Шульце, 1901 [1]	291—457	Капилляр
Рэнкин, 1910 [2]	285—373	То же
Траутц и сотрудники, 1929—1935 [5]	293—1100	"
Ван-Иттербик и Ван-Пэймел, 1938 [6]	55—90	Колеблющийся диск
Вобсер и Мюллер, 1941 [7]	293—371	Падающий шарик
Джонстон и Грилли, 1942 [8]	80—300	Колеблющийся диск
Василеско, 1945 [10]	273—1868	Капилляр
Бошила, Вэнг и Винер, 1956 [11]	273—2073	Капилляр
Рокко и Хэлфорд, 1958 [12]	211—471	То же
Кестин и Лейденфрост*, 1959 [14]	293	Колеблющийся диск
Торнтон, 1960 [15]	~291	Капилляр
Кестин и Уайтлоу*, 1963 [16]	298—538	Колеблющийся диск
Кронин, 1965 [18]	140—293	Капилляр
Ригби и Смит, 1966 [19]	293—972	То же
<b>Криптон</b>		
Рэнкин, 1910 [2]	284—373	Капилляр
Назини и Росси, 1928 [4]	288—373	То же
Траутц и сотрудники, 1929—1935 [5]	273—373	"
Кестин и Лейденфрост*, 1959 [14]	293	Колеблющийся диск
Торнтон, 1960 [15]	~291	Капилляр
Клифтон, 1963 [17]	297—666	Колеблющийся диск
Ригби и Смит, 1966 [19]	293—972	Капилляр
<b>Ксенон</b>		
Рэнкин, 1910 [2]	284—373	То же
Назини и Росси, 1928 [4]	290—373	"
Траутц и сотрудники, 1929—1935 [5]	293—550	"
Кестин и Лейденфрост*, 1959 [14]	298	Колеблющийся диск
Торнтон, 1960 [15]	~291	Капилляр
Ригби и Смит, 1966 [19]	293—972	То же

\* Эти работы будут рассмотрены в дальнейшем при анализе зависимости вязкости от давления.

Эдвардс [3] определил вязкость неона при шести значениях температуры методом капилляра ( $d=0,026$  см,  $L=76,7$  см). При  $t>15^\circ\text{C}$  капилляр помещался в термостат, а при  $t=-78,4^\circ\text{C}$  постоянство тем-



пературы достигалось с помощью сосуда Дьюара, наполненного смесью твердой двуокиси углерода и спирта. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления. Каждое из шести приведенных в работе значений является средним результатом нескольких измерений. Исследованный неон имел чистоту 98%. Для очистки его от гелия Эдвардс применил метод фракционной перегонки. Очищенный неон заключался в сосуд достаточно большой емкости и вытекал из него через капилляр при постоянных температуре и давлении. Уровень ртути в манометре определялся катетометром с точностью до 0,1 мм. В работе не сделано попытки определить вязкость абсолютным методом. Поэтому постоянная прибора найдена по стандартному значению вязкости воздуха  $\eta_{15} = 1784,6 \cdot 10^7$  г/(см·сек). При обработке результатов измерений были введены поправки на скольжение газа и на разность уровней менисков ртути. Возможная погрешность разовых измерений, по мнению автора, характеризуется величиной 0,8%.

Назани и Росси [4] методом Рэнкина определили вязкость гелия, криптона и ксенона при комнатной температуре и нормальной температуре кипения воды. Размеры капилляра соответствовали:  $d = 0,016$  см,  $L = 55$  см, диаметр трубки, сопряженной с капилляром, 0,2 см. Температура контролировалась по высоте вискозиметра и измерялась с точностью до 0,1 град. Для проверки работы прибора была определена вязкость воздуха при температурах 17,6 и 99,6°C, которая была сопоставлена с результатами измерений, проведенных в тех же условиях другими авторами. Расхождение не превышало 0,5%. По-видимому, этой величиной характеризуется случайная погрешность данных о вязкости криптона и ксенона, полученных в работе [4]. Чистота исследуемых веществ проверялась спектроскопическим методом и составляла 99,99%.

В середине 20-х годов в физико-технической лаборатории Гейдельбергского университета под руководством Траутца началось интенсивное изучение температурной зависимости вязкости различных газов и газовых смесей. Многочисленные работы [5] сотрудников этой лаборатории содержат данные о вязкости четырех инертных газов, из которых аргон и неон изучены наиболее полно. Сконструированный Траутцем и Вейцелем вискозиметр состоял из двух измерительных емкостей 200 и 250 см<sup>3</sup>, соединенных между собой U-образной трубкой и заполненных определенным количеством ртути. В процессе опыта средний перепад давлений и объем газа, протекающего через капилляр за определенный промежуток времени, остаются неизменными и целиком определяются конструкцией прибора, в связи с чем существенно упрощаются относительные измерения вязкости. Особое внимание авторы уделили выбору капилляров. Предварительные опыты показали, что при использовании различных капилляров потери давления на их концах прямо пропорциональны плотности исследуемого газа и обратно пропорциональны длине капилляра и четвертой степени его радиуса. Для измерения вязкости неона и аргона относительным методом (использованы данные о вязкости воздуха) Траутц и Цинк применили два капилляра. Первый имел в длину 2200 мм и диаметр 0,5—0,6 мм, у второго — с расширенными концами —  $L = 2300$  мм и  $d = 0,6$  мм. Время пропускания газов через оба капилляра было примерно одинаковым. При стационарном режиме температура в печи по длине капилляра измерялась платина-платинородиевыми термопарами, расположенными друг от друга на расстоянии  $\sim 10$  см. Погрешность измерения температуры, по оценке авторов, лежит в пределах  $\pm 3$  град.

Вязкость неона в области низких температур определили Траутц и Циммерман. В работе приведены три значения вязкости неона при температурах 273,1; 194,6 и 90°К. Для получения этих температур ав-

торы наполняли криостат соответственно водой, смесью твердой двуокиси углерода и бензина и жидким кислородом. В качестве эталонных веществ при первой температуре применялся воздух, при двух других — водород. Постоянство температуры удавалось поддерживать в пределах  $\pm 0,1$  град; с такой же средней погрешностью она определялась платиновым термометром сопротивления. Время пропускания исследуемого газа через капилляр изменялось в пределах 200—900 сек. В связи с ограниченными размерами криостата использовались двух- и трехходовые капилляры. При расчете вязкости по результатам измерений были введены поправки на кинетическую энергию газа, расширение газа в капилляре, изменение геометрических размеров капилляра с ростом температуры, скольжение газа и барометрическое давление. Учтено также влияние погрешности, вызванное неточностью определения температуры. Чистота исследованных неона и аргона выше 99%. Процентное содержание примесей в криптоне и ксеноне не указано. Авторы полагают, что приведенные в их работах данные определены с погрешностью менее 1%.

Ван-Иттербик и Ван-Пэймел [6] исследовали зависимость вязкости аргона в интервале температур 55—90°K. Авторами [6] получено также значение вязкости аргона при температуре 293,5°K. Результаты измерений обработаны по известной формуле, в которой постоянная прибора определена путем измерения вязкости хорошо изученного водорода в исследованном интервале температур. Логарифмический декремент затухания и период колебания диска измерялись соответственно в вакууме, который удавалось поддерживать меньшим  $10^{-5}$  мм рт. ст. и при давлениях опыта (0,22—10,4 см рт. ст.). В работе [6] приведены двенадцать значений вязкости аргона, каждое из которых получено осреднением трех-четырех измерений. Показано, что в логарифмических координатах опытные данные в пределах точности измерений подчиняются прямолинейной зависимости. Позднее эти же авторы исследовали зависимость вязкости неона от давления при нормальных температурах кипения жидких кислорода и водорода. Давление в опытах изменялось от 300 до 0,00120 мм рт. ст. и определялось по двум манометрам Маклеода с точностью до  $10^{-4}$  мм рт. ст. Опытные данные показывают, что зависимость от давления начинает наблюдаться лишь при значениях, меньших 3 мм рт. ст., где вязкость неона резко падает.

Вобсер и Мюллер [7] определяли температурную зависимость ряда веществ, в том числе неона и аргона, методом падающего шарика. Вискозиметр состоял из стеклянной цилиндрической трубки ( $d_{\text{тр}} = 15,936$  мм) и полого стеклянного шарика ( $d_{\text{ш}} = 15,880$  мм). Ось вискозиметра составляла с вертикалью угол, который мог изменяться в пределах 3—87 град в зависимости от объекта исследования и давления в приборе. Для движения шарика в обратном направлении была предусмотрена возможность поворота прибора вокруг горизонтальной оси. Вискозиметр помещался в водяную ванну, в которой заданная температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,02$  град. Время падения шарика между двумя отметками определялось с помощью двух секундомеров с ценой деления 0,02 сек. Особое внимание было уделено вопросу влияния различных факторов на точность измерений. В частности, в работе [7] учтено влияние коэффициента расширения стекла трубки и шарика при разных размерах зазора, влияние степени разреженности и свободной длины пробега молекул газов на время падения шарика. Ввиду того что коаксиальность между шариком и трубкой обеспечить трудно, был использован относительный метод расчета (по данным о вязкости воздуха). Приведенные в работе значения вязкости неона и аргона являются средними из семи-десяти измерений. Исследованные образцы были спектрально чистыми. Возможная по-

грешность полученных величин, по мнению экспериментаторов, лежит в пределах  $\pm (0,1—0,15\%)$ .

Джонстон и Грилли [8] исследовали температурную зависимость вязкости неона и аргона методом колеблющегося диска на установке, которая ранее была использована для измерения вязкости других веществ [9]. Температура опыта определялась двумя термopарами с погрешностью  $\pm 0,05$  град. Одна из них была зачеканена в нижний неподвижный диск, другая помещалась в ванну криостата, с помощью которого термостатировали прибор. Для поддержания постоянного расстояния между подвижным и неподвижным дисками во время нагрева или охлаждения вискозиметра было предусмотрено специальное устройство. За амплитудами последовательных колебаний диска следили по освещенной шкале, удаленной от прибора на расстояние 3048 мм для получения большой точности. Логарифмический декремент затухания и период колебания диска наблюдались в течение 500—600 сек и определялись с помощью секундомера с погрешностью  $\pm 0,2$  сек. В работе [8] по сравнению с работой [9] более точно определена поправка на потерю энергии в подвесной проволоке. Авторы нашли, что отжиг проволоки в глубоком вакууме (до  $10^{-8}$  мм рт. ст.) до едва заметного покраснения при прохождении по ней электрического тока снижает эту потерю с  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$ . Постоянная прибора определена путем измерения вязкости воздуха (при  $T = 296,1^\circ\text{K}$ ;  $\eta_{\text{возд}} = 1833 \cdot 10^{-7}$  пз). Опыты проводились при давлении 34 см рт. ст. Возможные максимальные отклонения от наиболее вероятных значений вязкости неона и аргона, по мнению авторов [8], составляют соответственно 0,54 и 0,62%. Исследованный аргон был спектрально чистым, неон, по паспортным данным, содержал менее 0,25% примесей.

Василеско [10] измерил вязкость аргона, двуокиси углерода, воздуха и азота относительно простым методом. Платиновый капилляр ( $L = 100$  см;  $d_{\text{внутр}} = 0,5$  мм;  $d_{\text{нар}} = 1$  мм) и трубка для предварительного подогрева газа ( $L = 80$  см;  $d_{\text{внутр}} = 2$  мм) были изготовлены в форме спирали. Капилляр обогревался двумя способами: непосредственно от электрического тока и в электрической печи углеродной трубки. В первом случае температура измерялась платина-платиновой термopарой, во втором — оптическим пирометром. Оба способа приводили к согласующимся результатам. Для поддержки перепада давлений на концах капилляра с погрешностью до 1% применялся специальный регулятор. При обработке результатов измерений вязкости аргона были введены поправки на кинетическую энергию, неустойчивость ламинарного движения при входе в капилляр, ускорение, скольжение и сжатие газа в капилляре, переменный перепад давлений на концах капилляра, расширение и криволинейность капилляра и загрязнение газа. Исследованный аргон имел чистоту 99,69%. Погрешность в измерениях величин  $\eta_T/\eta_0$  зависела от приборов, используемых в опытах для определения температуры, и могла изменяться, по мнению автора [10], в пределах 0,014—0,001.

Бонилла, Вэнг и Винер [11] изучали зависимость вязкости от температуры паров обычной и тяжелой воды, а также аргона. Измерения вязкости аргона авторы предприняли в связи с тем, что высказывались сомнения относительно достоверности величин, полученных Василеско [10]. Капилляр, выполненный из платино-иридиевого сплава (90% Pt и 10% Ir), имел длину  $\sim 72,5$  см и внутренний диаметр  $\sim 0,0635$  см. Чистота исследованного аргона составляла 99,9%. Расхождение между данными [11] и [10] во всем интервале температур не превышает 1%.

Рокко и Хэлфорд [12] измерили вязкость аргона, метана и этана с целью проверки согласования результатов измерений с некоторыми

теоретическими концепциями, основанными на модельных представлениях структуры вещества. Поэтому в работе не приведены сведения, касающиеся принципиальных особенностей установки, чистоты исследуемых веществ и условий проведения эксперимента. Авторы ограничились указанием на метод определения — стандартный метод капилляра, описанный в работе Партингтона [13]. Представленные в статье опытные данные о вязкости аргона (20 значений) согласуются с результатами предшествующих исследователей в пределах отмеченной авторами [12] погрешности  $\pm 0,5\%$ .

Торнтон [15] исследовал вязкость бинарных смесей одноатомных газов как функцию состава с помощью модифицированного вискозиметра Рэнкина. В результаты измерений вносилась поправка на поверхностное натяжение капли падающей ртути. Постоянная прибора определялась по значению вязкости азота при  $18^\circ\text{C}$ , равному  $1740 \cdot 10^{-7}$  г/(см.сек). В опытах исследовался спектрально чистый неон, аргон содержал до  $0,2\%$  примесей, криптон — до  $1\%$  ксенона и ксенон — до  $1\%$  криптона. По мнению автора [15], возможная погрешность не должна выходить за пределы  $\pm 1\%$ .

Клифтон [17] определил температурную зависимость вязкости криптона методом колеблющегося диска. Молибденовый диск ( $d=3,096$  см,  $\rho=0,076$  см) подвешивался на молибденовом стержне ( $d=0,15$  см,  $L=36,20$  см). Вес подвесной системы составлял  $12,175$  г. Для измерения температуры и определения температурного поля применялись две железо-константановые термопары, которые калибровались по двум платина-платинородиевым термодарам (Pt/Pt— $10\%$  Rh). Приведенные в таблицах значения температур представляют собой осредненные результаты, полученные по показаниям двух термодар. Ошибка в измерении температуры оценивается автором величиной  $2\text{—}3$  град. Постоянная прибора, входящая в расчетную формулу, определялась с помощью использования гелия в качестве эталонного вещества. Логарифмический декремент затухания и периоды колебания измерялись секундомером с погрешностью  $0,2$  сек. Для уменьшения влияния конвекции на результаты измерений опыты проводились в интервале давлений  $3,7\text{—}23,8$  см рт. ст., в котором не обнаружена зависимость вязкости от давления. Большинство приведенных в работе значений вязкости получено осреднением трех-четырех измерений с погрешностью  $\pm 1\%$ . Масс-спектроскопический анализ показал, что исследованный криптон содержал по объему  $0,04\%$  азота.

Кронин [18] исследовал абсолютным методом температурную зависимость вязкости шести газов, в том числе аргона. В работе особое внимание уделялось точному определению геометрических размеров капилляра, поскольку постоянная прибора рассчитывалась по этим данным. Капилляр был выполнен из стекла и имел  $d=0,254 \pm 0,00508$  мм,  $L=845$  мм. Дополнительная калибровка капилляра ртутью позволила вдвое уменьшить указанную погрешность. На установке можно было определить две температуры — комнатную и температуру ванны, которая заполнялась различными жидкостями. В опытах измерялся объем протекающего через капилляр газа при перепаде давления от  $15$  до  $10$  см рт. ст., при этом время пропускания изменялось от  $8$  до  $200$  сек. При расчете вязкости вводились поправки на скольжение и расширение газа в капилляре. К сожалению, свои результаты Кронин представил в виде графиков. Выполненное им сопоставление результатов измерений с данными других авторов показало, что расхождение не превышает  $2\text{—}3\%$ . Чистота исследованного аргона составляла  $99,9\%$ .

Ригби и Смит [19] определили вязкость аргона, криптона и ксенона относительным методом, использовав надежные данные о вязкости

азота. В опытах применялись два стеклянных капилляра, выполненных в форме спирали: первый имел  $d=0,04$  см,  $L=150$  см, второй —  $d=0,04$  см,  $L=200$  см. Оба капилляра располагались в термостате, в котором поддерживалась постоянная температура, измеряемая платина-платинородиевой термопарой с погрешностью, не превышающей  $\pm 1$  град. Стандартный шар емкостью 1 л и заключенный в нем исследуемый газ размещались в водяном термостате при температуре  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . При пропускании газа через капилляр падение давления в стандартном шаре измерялось ртутным манометром, в котором положение трех платиновых контактов соответствовало давлениям 26; 19 и 12 см рт. ст. В большинстве опытов были получены два значения вязкости: при давлении 26—19 см рт. ст. и 26—12 см рт. ст. Время пропускания изменялось от 30 мин до 4 ч и воспроизводилось с погрешностью, меньшей  $\pm 1\%$ . Значения вязкости, рассчитанные по разным перепадам давлений, отличались друг от друга не более чем на  $\pm 0,3\%$ . При расчете вязкости по результатам измерений вносилась поправка на скольжение и расширение газа в капилляре. Поправка на движение газа по криволинейному капилляру не учитывалась ввиду ее малости. Чистота исследуемых веществ была не ниже 99%. Источником наибольшей ошибки авторы считают неточность данных о вязкости азота, однако общая ошибка представленных в работе значений оценивается величиной менее 1%.

Все перечисленные выше опытные данные о температурной зависимости вязкости рассматриваемых веществ, заимствованные из оригинальных работ различных авторов, были проанализированы, оценены и подвергнуты графоаналитической обработке. По каждому веществу построен график в координатах  $\eta$ ,  $T$  и проведена осредняющая кривая по наиболее надежным результатам во всем экспериментальном интервале температур. Выбранный масштаб позволил табулировать значения вязкости, определенные по сглаженным кривым при круглых температурах, с погрешностью, не превышающей  $\pm 0,2\%$ .

**Неон.** Лучшее других изучена область температур 273—373°K, в которой результаты авторов шести работ [2, 3, 5, 7, 8, 16] согласуются между собой в пределах  $\pm 0,5\%$ . При более низких температурах доминируют данные Джонстона и Грилли [8], по сравнению с которыми величины Траутца и Циммермана [5] и Эдвардса [3] при  $T=195^\circ\text{K}$  завышены соответственно на 1 и 1,4%. По мере приближения к нормальной температуре кипения кислорода результаты, приведенные в работах [5, 6], осредняются данными [8]. Далее наблюдаются систематические расхождения между данными Джонстона и Грилли [8] и Ван-Иттербика и Ван-Пэймела [6] (последние завышены), достигающие при  $T=77,4^\circ\text{K}$  почти 3%. При нормальной температуре кипения водорода имеется одно лишь значение вязкости неона, приведенное в работе [6].

Область умеренных и высоких температур представлена данными трех работ [2, 5, 16]. Результаты, полученные в каждой из них, отличаются внутренней согласованностью; в перекрывающихся интервалах температур расхождения не превышают в среднем  $\pm 0,6\%$ .

**Аргон.** Это вещество по сравнению с другими инертными газами изучено значительно полнее и в большем интервале температур. Результаты подавляющего числа работ согласуются между собой в пределах  $\pm 1\%$ . Несколько завышены (до 1,6%) по отношению к ним данные Шульце [1]. Наблюдается систематическое отклонение величин, полученных Кестиным и Уайтлоу [16]. Это отклонение увеличивается с ростом температуры и достигает 2,5% при  $T=538^\circ\text{K}$ .

В области температур ниже комнатных, как и для неона, данные Джонстона и Грилли [8] являются основными. С ними удовлетворительно согласуются результаты измерений [5] и [6]. Поэтому во всем интер-

вале температур от тройной точки до 2000°K можно было провести кривую, оптимально осредняющую наиболее достоверные экспериментальные данные. Эта кривая почти полностью совпадает с опорной кривой, полученной нами ранее [20], что объясняется отсутствием новых экспериментальных данных о вязкости аргона.

*Криптон.* Результаты экспериментального определения вязкости криптона представлены в основном при двух температурах — комнатной и температуре нормального кипения воды. В этой области данные различных авторов [2, 4, 5, 14, 15] согласуются между собой в пределах  $\pm 1\%$ . При более высоких температурах имеются результаты измерений Клифтона [17] и Ригби и Смита [19]. При согласовании этих данных было выявлено, что между ними наблюдаются существенные расхождения, увеличивающиеся с ростом температуры. В отдельных точках эти расхождения достигают 4%. Анализ работы [17] показал, что в ней температура опыта определялась с недостаточной точностью. Однако не эти причины обусловили резко заниженные значения вязкости криптона, поскольку в рассматриваемой области температур зависимость  $\eta_T = f(T)$  не столь значительна, чтобы привести к таким ошибкам. По-видимому, основной причиной занижения результатов является существенное расхождение в значении постоянной прибора, полученной расчетом по его геометрическим размерам, и калиброванными опытами по гелию. К такому выводу позволяет прийти замечание автора о том, что его калибровочная кривая для гелия располагалась ниже кривой, проведенной по данным Траутца и Бинкеля [5]. Интересно отметить, что Клифтон [17] (так же как и Кестин и Уайтлоу [16]) определил вязкость методом колеблющегося диска, однако в первой работе данные о вязкости криптона занижены, в то время как во второй — данные для аргона завышены. Учитывая изложенное, опорная кривая температурной зависимости вязкости криптона проведена близко к значениям [19], которые, по нашему мнению, являются достаточно надежными.

*Ксенон.* При температурах ниже комнатных данные о вязкости этого вещества отсутствуют. В интервале температур 284—298°K результаты четырех авторов [2, 4, 14, 15] согласуются между собой в пределах  $\pm 0,7\%$ . В области температур  $T > 373^\circ\text{K}$  имеются данные, полученные Ригби и Смитом [19] и Траутцем и Геберлингом [5]. Результаты этих авторов в перекрывающемся интервале температур превосходно между собой согласуются, что позволяет судить о высокой надежности данных. Поэтому при температурах  $T = 293—550^\circ\text{K}$  опорная кривая осредняет значения вязкости ксенона, представленные в работах [5, 19], а при более высоких температурах — осредняет результаты [19].

Стало традицией считать, что применительно к одноатомным газам гелиевой группы результаты молекулярно-кинетической теории полностью подтверждаются экспериментальными данными. Распространению и укреплению такого мнения способствовали выводы различных авторов, которым удавалось добиться хорошего согласования теоретических и опытных результатов в узких интервалах температур. Как правило, такое сопоставление выполнено в большинстве рассмотренных выше работ лишь в том интервале температур, в котором проводились измерения. Поэтому было интересно использовать опорные кривые, полученные по данным о вязкости четырех газов в широком интервале температур, во-первых, для оценки расчетных методов, основанных на модельных представлениях, и, во-вторых, чтобы установить вид аналитической зависимости  $\eta_T = f(T)$ . Кроме того, желательно было найти в какой-то мере обоснованный метод экстраполяции опорных кривых в область температур, не охваченную экспериментом.

Молекулярно-кинетическая теория разреженных газов [21] приводит к уравнению, по которому может быть вычислена вязкость:

$$\eta_T \cdot 10^8 = 266,93 f_n \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)}, \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2, \quad (1)$$

где  $M$  — молекулярный вес;

$T$  — абсолютная температура;

$\sigma$  — диаметр столкновения;

$\Omega^{(2,2)}$  — приведенный интеграл столкновений, зависящий от приведенной температуры  $T^* = kT/\varepsilon$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы);

$f_n$  — также функция приведенной температуры, изменяющаяся в пределах 1—1,008\*.

Приведенный интеграл столкновений зависит от выбора функции межмолекулярного взаимодействия и, как правило, табулируется. Наличие табулированных значений приведенного интеграла столкновений для наиболее распространенных потенциалов (Леннарда-Джонса 12—6, Букингема, Кихары, Морзе и др.) и опытных данных о вязкости различных веществ позволяет определить параметры функции межмолекулярного взаимодействия и проверить, как согласуются между собой теоретические и экспериментальные зависимости.

Вполне оправдано использование потенциала Леннарда-Джонса 12—6 применительно к одноатомным газам, для которых, по существу, эта модель предложена:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Для определения постоянных  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , входящих в выражение (2), в принципе достаточно располагать значениями вязкости при двух температурах и поступать в соответствии с рекомендацией [21]. Однако этому способу присущи некоторые недостатки: трудность вычисления  $\varepsilon/k$  методом последовательных приближений, различные параметры, к которым приводят две различные пары точек, достаточно удаленные друг от друга, невозможность быстрого установления интервала, удовлетворительного согласования теоретической и опытной кривых. Поэтому при проверке уравнения (1) был применен метод, позволяющий использовать для определения параметров потенциалов все данные о вязкости четырех газов и одновременно установить диапазон действия уравнения (1).

Если привести уравнение (1) к виду

$$Y = \frac{266,93 \sqrt{M T}}{\eta_T \cdot 10^8} = \sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*), \quad (3)$$

а затем его прологарифмировать, то

$$\lg Y = \lg \sigma^2 + \lg \Omega^{(2,2)}(T^*). \quad (4)$$

С другой стороны,

$$\lg T^* = - \lg \frac{\varepsilon}{k} + \lg T. \quad (5)$$

По табличным значениям [21] приведенного интеграла столкновения вычерчиваем на миллиметровой бумаге в логарифмических координатах график зависимости  $\Omega^{(2,2)}(T^*)$  от  $T^*$ , а на кальке строим в том же масштабе опорную кривую  $\lg Y, \lg T$ . Затем путем параллель-

\* В дальнейшем нами принято  $f_n = 1$ .

ного переноса координатных систем опытных кривых совмещаем их с теоретической кривой. Результаты представлены на рис. 1, где видно, что в экспериментальном интервале температур в пределах возможной ошибки опытных данных кривые полностью совместить не удастся. Поэтому мы старались обеспечить приемлемое согласование кривых в максимально возможном интервале температур.

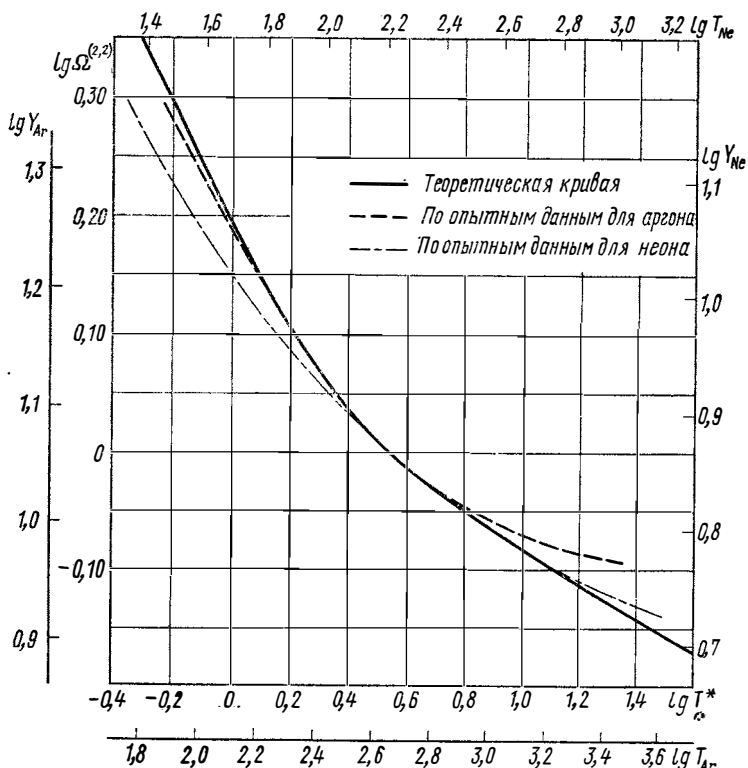


Рис. 1. Совмещение экспериментальных кривых  $Y = \frac{266,93 \sqrt{MT}}{\eta_T \cdot 10^3}$  для неона и аргона с теоретической кривой приведенного интеграла столкновений  $\Omega^{(2,2)}$ .

Теоретическая и экспериментальная кривые для неона почти полностью совпадают в пределах приведенных температур  $T^* = 2,78 - 12,8$  (120—550°K). Наблюдаются значительные отклонения в области низких и высоких температур. Такой же характер отклонения зафиксирован и по данным для аргона, криптона и ксенона. Опытные кривые для двух последних газов на рис. 1 не показаны, поскольку полностью сливаются с кривой для аргона. При желании уменьшить расхождение теоретических и опытных значений вязкости в области низких температур существенно увеличивались расхождения при высоких и умеренных температурах и, наоборот, — лучшее согласование теоретической и опытных кривых в области высоких температур приводило к очень большим расхождениям при низких температурах.

Большие разнозначные отклонения за пределами интервала температур, где кривые хорошо согласуются, могут быть незначительно уменьшены, если применить другую функцию межмолекулярного взаимодействия (например, функцию Кихары), тем не менее снизить расхождения до величин, соизмеримых с возможной эксперименталь-



ной погрешностью, не удается. Для подтверждения сказанного можно сослаться на обстоятельные расчетные работы [22, 23]. Поэтому было признано целесообразным ограничиться определением параметров (табл. 2) лишь для потенциала Леннарда-Джонса 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры потенциала Леннарда-Джонса

Вещество	$\epsilon/k, \text{ }^\circ\text{K}$	$\sigma, \text{ \AA}$	Интервал температур, $^\circ\text{K}$
Неон . . . . .	43,15	2,7450	120—550
Аргон . . . . .	130,00	3,3910	190—650
Криптон . . . . .	193,31	3,5994	300—700
Ксенон . . . . .	261,79	3,9422	350—620

По табличным значениям приведенного интеграла столкновений и представленным в табл. 2 параметрам потенциала 2 вязкость четырех газов может быть рассчитана только при указанных температурах. Однако более удобным является получение аналитических зависимостей, описывающих с точностью эксперимента данные о вязкости от температуры тройных точек до 1300°K (для аргона до 2000°K). С целью получения таких аналитических выражений были рассмотрены функции  $Y = \sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)$ , в которых приведенный интеграл столкновений для неона и аргона отражал экспериментальную зависимость вязкости от температуры. Анализ этих функций и предварительные расчеты показали, что скорректированный интеграл столкновений может быть описан с наперед заданной точностью выражением вида

$$\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*) = \sum_{i=0}^n A_i / (T^*)^i. \quad (6)$$

Коэффициенты  $A_i$  уравнения (6) определялись с помощью электронной цифровой вычислительной машины по стандартной программе.

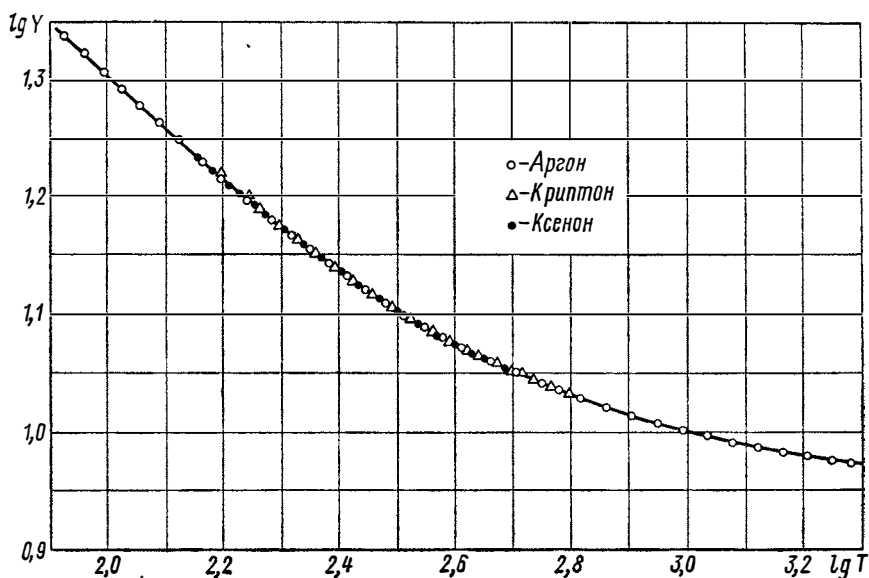


Рис. 2. Обобщенная кривая температурной зависимости вязкости трех газов.

Опорные кривые  $Y/\sigma^2$  для неона и аргона аппроксимировались полиномами, в которых число членов менялось от трех до девяти. При выборе полинома для окончательных расчетов мы исходили из условия, чтобы при наименьшем количестве членов средняя относительная погрешность описания исходных кривых не превышала  $\pm 0,3\%$ . Анализ разностей исходных и расчетных значений показал, что таким требованием при описании кривой для неона удовлетворяет полином пятой степени, а для аргона — полином четвертой степени. Полиномы с большим числом членов, как правило, приводили к незначительному улучшению согласования расчетных и исходных данных и к существенному росту значений самих коэффициентов.

Выше отмечалось, что в логарифмических координатах опорные кривые для трех газов — аргона, криптона и ксенона — почти полностью сливаются (рис. 2). Поэтому применительно к опорным кривым для криптона и ксенона появилась прямая возможность получения для них аналитических выражений путем пересчета коэффициентов полинома, составленного на основании опытных данных о вязкости аргона в интервале температур 83,81—2000°K. Очевидная связь между коэффициентами полиномов для трех газов, у которых опорные кривые в логарифмических координатах совмещаются при параллельном переносе систем координат, найдена с помощью значений параметров, приведенных в табл. 2. Такой способ пересчета коэффициентов не только упрощает получение аналитических выражений для опорных кривых криптона и ксенона, но и позволяет уверенно экстраполировать данные о вязкости этих веществ в область низких и высоких температур. В табл. 3 представлены значения коэффициентов  $A_i$  уравнения (6) для четырех газов.

Таблица 3

Коэффициент  $A_i$  при различных значениях  $i$

$i$	$A_i$ для веществ			
	неона	аргона	криптона	ксенона
0	5,013630	8,803180	9,918459	11,897653
1	13,374926	9,280277	10,456000	12,542459
2	-21,876442	0,759863	0,856131	-1,026969
3	25,709742	-1,088008	-1,225848	-1,470462
4	-14,283153	0,139682	0,157378	0,188783
5	2,949252	—	—	—

По уравнению (1), в котором приведенный интеграл столкновения заменен на соответствующие для каждого вещества полиномы вида (6), были рассчитаны значения вязкости и сопоставлены с подавляющим большинством экспериментальных данных рассмотренных выше работ. Отклонения опытных величин от расчетных приведены на рис. 3, из которого видно, что средние относительные погрешности лежат в пределах  $\pm 0,6\%$ . Хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных позволило рассчитать по уравнению (1) таблицы наиболее вероятных значений вязкости четырех веществ при атмосферном давлении в интервалах температур от тройных точек до 1300° K с шагом 10 град. В табл. 4 представлены рекомендуемые значения вязкости неона, аргона, криптона и ксенона. Возможные погрешности, по нашему мнению, не должны превышать  $\pm 1\%$  в экспериментальном интервале температур и могут достигать несколько больших величин за его пределами.

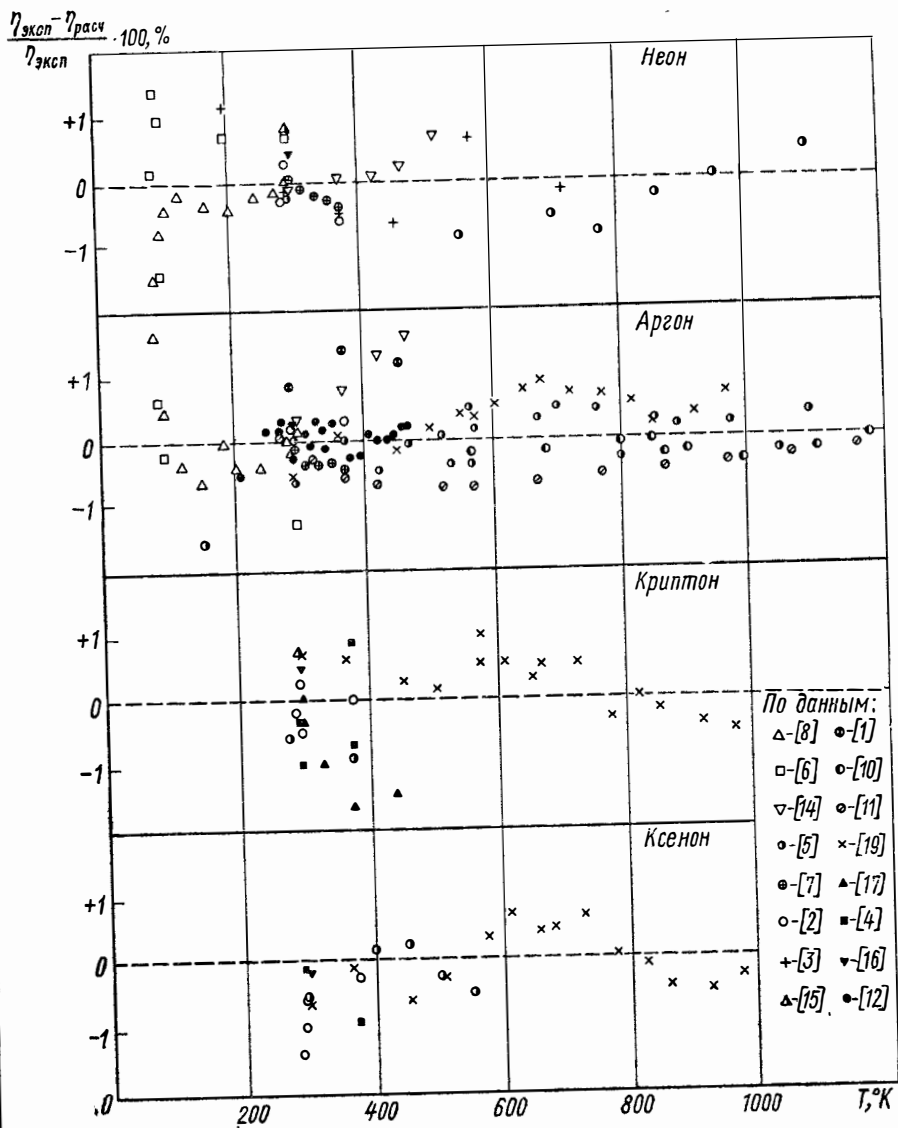


Рис. 3. Отклонения экспериментальных значений вязкости от рассчитанных по уравнениям (1) и (6).

Рекомендуемые значения вязкости четырех инертных веществ  
при атмосферном давлении

T, °K	$\eta_T \cdot 10^6$ , н·сек/м <sup>2</sup> , для веществ				T, °K	$\eta_T \cdot 10^6$ , н·сек/м <sup>2</sup> , для веществ			
	неона	аргона	криптона	ксенона		неона	аргона	криптона	ксенона
24,54	434	—	—	—	600	5003	3813	4488	4294
30	525	—	—	—	610	5055	3857	4544	4352
40	676	—	—	—	620	5107	3900	4600	4410
50	825	—	—	—	630	5158	3943	4656	4467
60	965	—	—	—	640	5209	3985	4711	4524
70	1094	—	—	—	650	5260	4027	4766	4581
80	1216	—	—	—	660	5310	4069	4820	4637
83,81	—	709	—	—	670	5360	4110	4874	4693
90	1330	758	—	—	680	5410	4151	4927	4748
100	1440	837	—	—	690	5459	4152	4980	4803
110	1546	916	—	—	700	5508	4233	5033	4858
115,76	—	—	1040	—	710	5556	4273	5085	4912
120	1648	996	1074	—	720	5604	4313	5137	4966
130	1748	1075	1156	—	730	5652	4352	5188	5020
140	1845	1153	1239	—	740	5699	4391	5239	5073
150	1940	1230	1323	—	750	5746	4430	5290	5126
160	2033	1307	1407	—	760	5793	4469	5340	5179
161,36	—	—	—	1296	770	5839	4507	5390	5231
170	2124	1383	1490	1359	780	5885	4545	5440	5283
180	2213	1458	1574	1433	790	5931	4583	5490	5335
190	2300	1531	1658	1508	800	5976	4621	5539	5386
200	2385	1603	1741	1583	810	6021	4658	5588	5437
210	2469	1674	1823	1658	820	6066	4695	5636	5488
220	2552	1744	1905	1733	830	6111	4732	5684	5538
230	2634	1813	1986	1808	840	6155	4769	5732	5588
240	2714	1881	2066	1883	850	6199	4805	5780	5638
250	2793	1948	2146	1958	860	6243	4841	5827	5688
260	2871	2014	2225	2033	870	6287	4877	5874	5737
270	2947	2079	2303	2107	880	6330	4913	5921	5786
280	3022	2143	2380	2181	890	6373	4948	5967	5835
290	3096	2206	2457	2255	900	6416	4983	6013	5883
300	3169	2268	2533	2328	910	6459	5018	6059	5931
310	3241	2329	2608	2401	920	6501	5053	6104	5979
320	3312	2389	2682	2473	930	6543	5088	6149	6027
330	3382	2449	2755	2545	940	6585	5122	6194	6074
340	3451	2508	2828	2616	950	6626	5156	6239	6121
350	3519	2566	2900	2687	960	6667	5190	6284	6168
360	3586	2623	2971	2757	970	6708	5224	6328	6215
370	3653	2679	3042	2827	980	6749	5258	6372	6261
380	3719	2735	3112	2896	990	6790	5291	6416	6307
390	3784	2790	3181	2965	1000	6830	5324	6459	6353
400	3848	2844	3249	3033	1010	6870	5357	6502	6399
410	3912	2898	3317	3101	1020	6910	5390	6545	6444
420	3975	2951	3384	3168	1030	6950	5423	6588	6489
430	4037	3003	3450	3235	1040	6990	5456	6631	6534
440	4098	3055	3516	3301	1050	7029	5488	6673	6579
450	4159	3106	3581	3367	1060	7068	5520	6715	6623
460	4219	3157	3645	3432	1070	7107	5552	6757	6667
470	4279	3207	3709	3496	1080	7146	5584	6799	6711
480	4338	3256	3772	3560	1090	7185	5616	6841	6755
490	4396	3305	3835	3624	1100	7224	5648	6882	6799
500	4454	3354	3897	3687	1110	7262	5679	6923	6842
510	4511	3402	3958	3750	1120	7300	5710	6964	6885
520	4568	3449	4019	3812	1130	7338	5741	7005	6928
530	4624	3496	4080	3874	1140	7376	5772	7046	6971
540	4679	3543	4140	3935	1150	7413	5803	7086	7014
550	4734	3589	4199	3996	1160	7450	5834	7126	7056
560	4789	3635	4258	4056	1170	7487	5864	7166	7098
570	4843	3680	4316	4116	1180	7524	5894	7206	7140
580	4897	3725	4374	4176	1190	7561	5924	7246	7182
590	4950	3769	4431	4235	1200	7598	5954	7285	7224

T, °K	$\eta_T \cdot 10^8$ , н·сек/м <sup>2</sup> , для веществ				T, °K	$\eta_T \cdot 10^8$ , н·сек/м <sup>2</sup> , для веществ			
	неона	аргона	криптона	ксенона		неона	аргона	криптона	ксенона
1210	7635	5984	7324	7265	1260	7815	6131	7517	7470
1220	7671	6014	7363	7306	1270	7851	6160	7555	7510
1230	7707	6044	7402	7347	1280	7886	6189	7593	7550
1240	7743	6073	7441	7388	1290	7921	6218	7631	7590
1250	7779	6102	7479	7429	1300	7956	6247	7669	7630

## ЛИТЕРАТУРА

- Schultze H. «Annalen der Physik», 5, 140 (1901).
- Rankine A. «Proc. Roy. Soc.» (London), A83, 516 (1910); «Phys. Z.». 11, 497 (1910); 11, 745 (1910).
- Edwards R. «Proc. Roy. Soc.» (London), 119, 578 (1928).
- Nasini A., Rossi C. «Gazz. Chem. Ital.», 58, 433 (1928).
- Trautz M., Baumann. «Annalen der Physik», 2, 733 (1929);  
Trautz M., Kipphan K. «Annalen der Physik», 2, 743 (1929);  
Trautz M., Ludewigs. «Annalen der Physik», 3, 409 (1929);  
Trautz M., Binkele H. «Annalen der Physik», 5, 561 (1930);  
Trautz M., Melster. «Annalen der Physik», 7, 409 (1930);  
Trautz M., Zink R. «Annalen der Physik», 7, 427 (1931);  
Trautz M., Heberling R. «Annalen der Physik», 10, 155 (1931); 20, 118 (1934); Trautz M., Zimmerman H. «Annalen der Physik», 22, 189 (1935).
- Van Itterbeek A., van Paemel O. «Physica», 5, 1009 (1938); «Physica», 7, 273 (1940).
- Wobser R., Müller F. «Kollid-Beih.», 52, 165 (1941).
- Johnston H., Grilly E. «J. Phys. Chem.», 46, 948 (1942).
- Johnston H., Mc Closkey K. «J. Phys. Chem.», 44, 1038 (1938).
- Vasilescu V. «Annalen Phys.» (Paris), 20, 137—176; 292—334 (1945).
- Bonilla C., Wang S., Weiner H. «Trans. ASME», 78, 1285 (1956).
- Rocco O., Halford J. «J. Chem. Phys.», 28, N 6 (1958).
- Partington J. An Advanced Treatise on Physical Chemistry. London, 1949.
- Kestin J., Leidenfrost W. «Physica», 25, 1033 (1959).
- Thornton E. «Proc. Phys. Soc.», 76, 104 (1960); 77, 1166 (1961).
- Kestin J., Whitelew J. «Physica», 29, 335 (1963).
- Clifton D. «J. Chem. Phys.», 38, 1123 (1963).
- Ronin D. «Am. J. Phys.», 33, 835 (1965).
- Rigby M., Smith E. «Trans. Farad. Soc.», 62, 54 (1966).
- Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
- Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИИЛ, 1961.
- Hanley H. NBS Tech. Note, 333, 1966.
- Hanley H., Childs G. NBS Tech. Note, 352, 1967.

### III. УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

УДК 541.11

В. А. Загорученко, А. М. Журавлев

#### ОПОРНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ МЕТАНА

Среди различных исследуемых веществ наиболее обширную группу представляют углеводородные газы. Известно, что составление надежных таблиц термодинамических свойств требует предварительной разработки опорных значений. В соответствии с этим был предпринят анализ имеющихся данных о  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -величинах жидкого и газообразного метана, как одного из наиболее изученных углеводородов. Широкое использование этого вещества в химической промышленности требует большей тщательности в оценке термических величин, чем это можно сделать по разрозненным экспериментальным данным.

Таблица 1

Перечень исследований  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -величин газообразного и жидкого метана

Автор, год опубликования, источник	Пределы измерений		
	$p$ , бар	$T$ , °К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Барелл и Робертсон, 1917 [5]	1,0—40,5	288,2	—
Кейс, Смит и Джуберт, 1922 [12]	—	273,2—473,2	28—125
Кейс и Беркс, 1927 [11]	—	273,2—473,2	25—100
Квальнес и Гедди, 1931 [13]	0—1013,3	203,2—473,2	—
Фрис и Вершойле, 1931 [9]	17,4—218,0	273,2 и 293,2	—
Михельс и Недербрат, 1935 [16]	—	273,2—423,2	13,7—38,0
Михельс и Недербрат, 1936 [17]	—	273,2—423,2	13,7—161,3
Олдс, Ример, Сейдж и Леси, 1943 [19]	0—689,5	294,3—510,9	—
Шэмп, Мэсон, Ричардсон и Альтмэн, 1958 [20]	20,3—233,1	273,2—423,2	—
Павлович и Тимрот, 1958 [4]	9,8—196,1	111,8—333,2	—
Томаес и Ван-Стеенвинкель, 1960 [21]	—	103,4—249,3	—
Мюллер, Леланд и Кобаяши, 1961 [18]	2,8—482,6	144,3—283,2	—
Дуслин*, 1962 [7]	—	273,2—623,2	12—200
Ван-Иттербик, Вербеке и Стайес, 1963 [10]	6,9—316,9	114,5—188,2	—
Добровольский, Беляева и Голубев, 1964 [2]	49,0—490,3	112,2—191,1	—
Деффе, Лиалин и Фикс, 1964 [6]	0—3040,0	323,8—425,0	—
Голубев, Добровольский и Беляева, 1965 [1]	1,0—500,0	110—570	—

\* Данные Дуслина [7] повторно опубликованы в работе [8].

В результате графоаналитической обработки опытных  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -величин, взятых из основных литературных источников, в настоящей работе была получена опорная сетка удельных объемов в пределах давлений

1—1000 бар и температур 100—800°K. Перечень исходных работ приведен в табл. 1. Сюда включены только измерения, выполненные в однофазной области. Исследования, проведенные на линии насыщения, в таблицу не вносились. Пределы параметров указаны главным образом в зависимости от принятого в оригинальных работах метода экспериментирования (по изохорам или по изотермам).

Работы Ольшевского, Ледюка, Амаги, выполненные до 1900 г., в перечень не включены. Многие исследования, например [1, 2, 11, 12, 16, 17], проводились повторно в более широких интервалах параметров. В этих случаях указаны все отмеченные работы. Томаес и Ван-Стеенвинкель определяли второй вириальный коэффициент, в соответствии с этим, в таблице даны только пределы температур.

Для получения опорных значений удельных объемов опытные данные первоначально обрабатывались путем графического согласования по изотермам и изохорам. При этом учитывалась чистота метана в каждом исследовании и принимались во внимание выполненные ранее расчетные работы [14, 15]. Экспериментальные данные пересчитывались в безразмерные координаты  $\sigma = \frac{p v}{R T_{кр}}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$  и  $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$ , затем строились изотермы  $\sigma - \tau = f(\omega)$ .

Значения критических величин были приняты равными:  $p_{кр} = 46,41$  бар;  $T_{кр} = 190,55^\circ\text{K}$ ;  $v_{кр} = 0,006161$  м<sup>3</sup>/кг. Молекулярный вес метана — 16,043, универсальная газовая постоянная — 8,3143 кДж/кмоль.

После сглаживания изотерм  $\sigma - \tau$  снимались значения по изохорам через  $0,05\omega$ . Далее сглаживались изохоры  $\sigma - \tau = f(\tau)$ , при этом учитывались также соответствующие значения в состоянии насыщения.

Взаимное согласование экспериментальных данных позволило получить предварительную сетку величин  $\sigma$  на 50 изохорах, охватывающую 15 изотерм через  $50^\circ\text{K}$ .

Следующий этап согласования заключался в вычислении на изохорах комплексов  $\varphi = \frac{\sigma - \sigma_{кр}}{\tau - 1}$ , где  $\sigma_{кр}$  — значение величины  $\sigma$  на критической изотерме при данном  $\omega$ . Полученные значения  $\varphi$  сглаживались, в свою очередь, по изотермам и изохорам.

После пересчета величин  $\sigma$ ,  $\omega$ ,  $\tau$  в систему  $p, v, T$  было привлечено уравнение состояния [3] для окончательной корректировки данных с учетом производных. При этом были найдены по [3] отклонения  $p_{расч} - p_{оп}$ , которые сглаживались по двум сечениям ( $t = \text{const}$  и  $v = \text{const}$ ). Это построение позволило окончательно откорректировать полученные значения. Найденные в результате согласования опорные значения удельных объемов метана приведены в табл. 2.

В табл. 3—7 даны сравнения опорных величин  $z = \frac{pv}{RT}$  с опытными данными различных авторов.

Мюллер и соавторы [18], изучая объемы системы водород—метан, нашли значения сжимаемости чистого метана. В табл. 3 приведено сопоставление с этими данными. Как видно из таблицы, расхождения между опорными и экспериментальными данными увеличиваются по мере уменьшения температур.

Олдс и сотрудники [19] работали над определением свойств метана в широком интервале температур. Исследованный метан содержал не более 0,001 мольной доли примесей. Результаты опытов приведены авторами также в виде коэффициентов сжимаемости. Табл. 4 показывает, что средние расхождения не превышают 0,3%.

Квальнес и Гедди [13] исследовали сжимаемость метана на девяти изотермах. Из табл. 5 видно, что опытные величины этих авторов хорошо согласуются с опорными данными.

Опорные значения удельных объемов метана, м<sup>3</sup>/кг

p, бар	v при T, °K						
	100	125	150	175	200	225	250
1	0,002271	0,6322	0,7662	0,8986	1,030	1,161	1,292
2	0,002270	0,3078	0,3774	0,4451	0,5118	0,5779	0,6437
5	0,002269	0,002471	0,1437	0,1726	0,2007	0,2280	0,2550
10	0,002267	0,002468	0,06478	0,08168	0,09691	0,1114	0,1254
15	0,002266	0,002464	0,002761	0,05098	0,06219	0,07244	0,08221
20	0,002264	0,002461	0,002753	0,03525	0,04472	0,05294	0,06061
30	0,002260	0,002454	0,002737	0,003372	0,02700	0,03337	0,03898
40	0,002256	0,002448	0,002722	0,003281	0,01777	0,02352	0,02816
50	0,002252	0,002442	0,002708	0,003213	0,01169	0,01754	0,02167
60	0,002249	0,002436	0,002692	0,003159	0,006487	0,01352	0,01735
80	0,002241	0,002424	0,002670	0,003074	0,004169	0,008527	0,01199
100	0,002235	0,002413	0,002647	0,003008	0,003791	0,006028	0,008925
150	0,002218	0,002387	0,002597	0,002890	0,003373	0,004250	0,005587
200	0,002202	0,002363	0,002555	0,002805	0,003186	0,003740	0,004504
300	0,002174	0,002322	0,002488	0,002686	0,002959	0,003360	0,003711
400	0,002148	0,002285	0,002433	0,002602	0,002823	0,003075	0,003363
500	0,002124	0,002254	0,002388	0,002537	0,002725	0,002928	0,003154
600	—	—	—	—	0,002654	0,002820	0,003008
700	—	—	—	—	0,002591	0,002736	0,002899
800	—	—	—	—	0,002539	0,002668	0,002812
900	—	—	—	—	0,002493	0,002610	0,002740
1000	—	—	—	—	0,005454	0,002561	0,002680

Продолжение

p, бар	v при T, °K					
	275	300	325	350	375	400
1	1,422	1,552	1,682	1,812	1,942	2,072
2	0,7093	0,7747	0,8400	0,9053	0,9704	1,036
5	0,2817	0,3083	0,3347	0,3611	0,3874	0,4136
10	0,1392	0,1528	0,1663	0,1797	0,1931	0,2064
15	0,09171	0,1010	0,1102	0,1193	0,1283	0,1373
20	0,06796	0,07512	0,08214	0,08907	0,09593	0,1027
30	0,04422	0,04923	0,05410	0,05887	0,06357	0,06821
40	0,03236	0,03631	0,04010	0,04379	0,04741	0,05096
50	0,02526	0,02857	0,03172	0,03476	0,03773	0,04063
60	0,02054	0,02343	0,02615	0,02876	0,03129	0,03376
80	0,01469	0,01705	0,01923	0,02129	0,02327	0,02519
100	0,01127	0,01329	0,01513	0,01686	0,01850	0,02009
150	0,007096	0,008528	0,009352	0,01109	0,01226	0,01339
200	0,005439	0,006437	0,007422	0,008367	0,009273	0,01014
300	0,004197	0,004737	0,005316	0,005910	0,006503	0,00788
400	0,008689	0,004049	0,004435	0,004842	0,005261	0,005684
500	0,003403	0,003673	0,003960	0,004263	0,004578	0,004901
600	0,003213	0,003430	0,003659	0,003900	0,004149	0,004407
700	0,003073	0,003257	0,003449	0,003649	0,003855	0,004068
800	0,002965	0,003126	0,003292	0,003463	0,003640	0,003821
900	0,002878	0,003021	0,003168	0,003319	0,003474	0,003632
1000	0,002805	0,002936	0,003068	0,003203	0,003341	0,003482



<i>p</i> , бар	<i>z</i> при <i>T</i> , °К					
	450	500	550	600	700	800
1	2,332	2,591	2,851	3,110	3,629	4,147
2	1,166	1,296	1,426	1,555	1,815	2,074
5	0,4660	0,5183	0,5704	0,6225	0,7266	0,8306
10	0,2330	0,2591	0,2854	0,3116	0,3638	0,4160
15	0,1551	0,1728	0,1904	0,2079	0,2429	0,2778
20	0,1162	0,1296	0,1429	0,1561	0,1825	0,2087
30	0,07737	0,08641	0,09538	0,1043	0,1220	0,1396
40	0,05796	0,06484	0,07164	0,07838	0,09175	0,1050
50	0,04632	0,05190	0,05740	0,06284	0,07362	0,08429
60	0,03857	0,04328	0,04791	0,05249	0,06153	0,07047
80	0,02891	0,03253	0,03607	0,03955	0,04642	0,05319
100	0,02314	0,02609	0,02897	0,03180	0,03736	0,04283
150	0,01553	0,01758	0,01957	0,02151	0,02531	0,02902
200	0,01181	0,01339	0,01492	0,01641	0,01931	0,02214
300	0,008222	0,009311	0,01036	0,01139	0,01337	0,01580
400	0,006527	0,007351	0,008153	0,008936	0,01045	0,01192
500	0,005558	0,006214	0,006860	0,007493	0,008723	0,009914
600	0,004938	0,005477	0,006015	0,006545	0,007581	0,008586
700	0,004510	0,004964	0,005421	0,005876	0,006771	0,007642
800	0,004197	0,004587	0,004982	0,005380	0,006166	0,006935
900	0,003959	0,004299	0,004646	0,004997	0,005697	0,006385
1000	0,003772	0,004072	0,004380	0,004693	0,005322	0,005945

Таблица 3

Сравнение опорных значений *z* (строка 1) с экспериментальными [18] (строка 2)

<i>p</i> , бар	<i>z</i> при <i>T</i> , °К			
	199,82	227,57	255,37	283,15
13,79	0,9082	0,9400	0,9587	0,9712
	0,9076	0,9395	0,9581	0,9706
27,58	0,8019	0,8759	0,9170	0,9429
	0,7996	0,8760	0,9162	0,9434
41,37	0,6699	0,8078	0,8750	0,9148
	0,6627	0,8091	0,8751	0,9160
68,95	0,3090	0,6627	0,7930	0,8630
	0,3017	0,6593	0,7908	0,8639
124,11	0,4260	0,5264	0,6794	0,7887
	0,4325	0,5237	0,6725	0,7881
179,26	0,5660	0,6060	0,6860	0,7760
	0,5667	0,6147	0,6844	0,7781
206,84	0,6332	0,6593	0,7170	0,7898
	0,6331	0,6640	0,7150	0,7923
262,00	0,7692	0,7718	0,8003	0,8448
	0,7682	0,7690	0,7992	0,8430
317,16	0,9000	0,8847	0,8932	0,9162
	0,9021	0,8820	0,8913	0,9163
372,32	—	0,9965	0,9886	0,9960
	—	1,0043	0,9879	0,9950
482,64	—	—	—	1,1610
	—	—	—	1,1450
$\delta_{\text{ср}}$ , %	0,61	0,41	0,39	0,36
$\delta_{\text{макс}}$ , %	2,41	0,77	1,03	1,39

Таблица 4

Сравнение опорных значений  $z$  (строка 1) с экспериментальными [19] (строка 2)

$p$ , бар	$z$ при $T$ , °K					
	294,26	327,59	394,26	444,26	477,59	510,93
13,79	0,9751	0,9833	0,9932	0,9972	0,9988	1,0004
	0,9749	0,9833	0,9932	0,9972	0,9989	1,0002
27,58	0,9506	0,9676	0,9869	0,9948	0,9984	1,0010
	0,9503	0,9673	0,9869	0,9948	0,9982	1,0007
55,16	0,9043	0,9388	0,9764	0,9916	0,9982	1,0033
	0,9037	0,9383	0,9766	0,9916	0,9981	1,0028
86,18	0,8592	0,9118	0,9682	0,9903	1,0001	1,0074
	0,8582	0,9119	0,9685	0,9905	1,0000	1,0069
120,66	0,8228	0,8908	0,9637	0,9922	1,0048	1,0140
	0,8222	0,8913	0,9641	0,9927	1,0047	1,0135
172,37	0,8056	0,8805	0,9668	1,0013	1,0166	1,0278
	0,8059	0,8809	0,9671	1,0020	1,0164	1,0272
206,84	0,8169	0,8879	0,9753	1,0117	1,0276	1,0395
	0,8163	0,8886	0,9752	1,0120	1,0273	1,0385
310,26	0,9154	0,9593	1,0270	1,0593	1,0743	1,0851
	0,9191	0,9622	1,0271	1,0587	1,0728	1,0829
413,68	1,0551	1,0704	1,1054	1,1263	1,1358	1,1431
	1,0610	1,0761	1,1069	1,1253	1,1335	1,1402
551,58	1,2584	1,2399	1,2319	1,2325	1,2332	1,2328
	1,2664	1,2480	1,2341	1,2315	1,2307	1,2296
689,48	1,4634	1,4185	1,3692	1,3476	1,3362	1,3290
	1,4713	1,4259	1,3722	1,3490	1,3375	1,3290
$\delta_{\text{ср}}$ , %	0,29	0,19	0,06	0,04	0,05	0,11
$\delta_{\text{макс}}$ , %	0,63	0,64	0,22	0,10	0,20	0,26

Таблица 5

Сравнение опорных значений  $z$  (строка 1) с экспериментальными [13] (строка 2)

$p$ , бар	$z$ при $T$ , °K					
	203,15	223,15	273,15	323,15	373,15	473,15
1,01	0,9941	0,9954	0,9976	0,9988	0,9993	1,0000
	0,9940	0,9952	0,9976	0,9988	0,9993	0,9999
30,40	0,7910	0,8521	0,9282	0,9623	0,9806	0,9978
	0,7928	0,8537	0,9281	0,9623	0,9793	0,9969
60,80	0,4480	0,6797	0,8594	0,9293	0,9649	0,9975
	0,4515	0,6779	0,8590	0,9292	—	0,9966
101,32	0,3789	0,4998	0,7827	0,8949	0,9503	1,0004
	0,3766	0,5000	0,7834	0,8969	—	—
141,86	0,4756	0,5269	0,7427	0,8755	0,9444	1,0073
	0,4752	0,5256	0,7439	0,8776	—	—
202,65	0,6248	0,6438	0,7604	0,8782	0,9525	1,0243
	0,6245	0,6434	0,7613	0,8801	0,9548	1,0227
303,98	0,8667	0,8573	0,8870	0,9482	1,0046	1,0695
	0,8663	0,8578	0,8865	0,9517	1,0066	1,0673
405,30	1,0980	1,0674	1,0436	1,0586	1,0864	1,1301
	1,0980	1,0685	1,0443	1,0632	1,0901	1,1279
607,95	1,5358	1,4720	1,3713	1,3151	1,2901	1,2752
	1,5408	1,4740	1,3676	1,3199	1,2946	1,2745
810,60	1,9606	1,8565	1,6855	1,5803	1,5118	1,4363
	1,9626	1,8618	1,6854	1,5837	1,5147	1,4367
1013,25	2,3688	2,2302	1,9951	1,8433	1,7382	1,6056
	2,3683	2,2331	1,9952	1,8420	1,7347	1,6044
$\delta_{\text{ср}}$ , %	0,15	0,12	0,07	0,20	0,20	0,10
$\delta_{\text{макс}}$ , %	0,78	0,28	0,27	0,43	0,35	0,21

Таблица 6

Сравнение опорных значений  $z$  (строка 1) с экспериментальными [7] (строка 2)

$\rho, \text{ КМОЛЬ/М}^3$	$z$ при $T, ^\circ\text{К}$					
	273,15	323,15	373,15	473,15	573,15	623,15
1	0,9491 0,9492	0,9675 0,9680	0,9806 0,9809	0,9975 0,9974	1,0081 1,0074	1,0120 1,0111
1,5	0,9256 0,9258	0,9533 0,9535	0,9724 0,9727	0,9975 0,9973	1,0132 1,0121	1,0190 1,0176
2	0,9035 0,9038	0,9400 0,9404	0,9652 0,9657	0,9984 0,9981	1,0193 1,0178	1,0271 1,0251
3	0,8638 0,8636	0,9163 0,9172	0,9539 0,9544	1,0029 1,0025	1,0338 1,0316	1,0450 1,0424
4	0,8291 0,8290	0,8982 0,8987	0,9469 0,9474	1,0113 1,0105	1,0521 1,0492	1,0672 1,0636
5	0,7999 0,7996	0,8843 0,8852	0,9443 0,9450	1,0239 1,0228	1,0746 1,0712	1,0937 1,0888
6	0,7760 0,7755	0,8756 0,8763	0,9465 0,9471	1,0412 1,0396	1,1018 1,0973	1,1242 1,1182
7	0,7579 0,7579	0,8721 0,8731	0,9538 0,9547	1,0637 1,0616	1,1340 1,1281	—
8	0,7459 0,7453	0,8742 0,8754	0,9669 0,9673	1,0916 1,0894	—	—
10	0,7407 0,7396	0,8976 0,8990	1,0117 1,0129	—	—	—
12	0,6749 0,6740	0,9504 0,9539	1,0862 1,0903	—	—	—
$\delta_{\text{ср}}, \%$	0,05	0,11	0,09	0,10	0,24	0,28
$\delta_{\text{макс}}, \%$	0,16	0,37	0,38	0,25	0,52	0,55

Таблица 7

Сравнение опорных значений  $z$  с экспериментальными [6]

$p, \text{ бар}$	$z$ при $T, ^\circ\text{К}$					
	323,78		374,49		425,03	
	опорн.	эксп.	опорн.	эксп.	опорн.	эксп.
10,13	0,9872	0,9874	0,9933	0,9933	0,9969	0,9970
20,26	0,9747	0,9750	0,9869	0,9868	0,9940	0,9942
30,40	0,9626	0,9629	0,9808	0,9807	0,9915	0,9917
40,53	0,9511	0,9512	0,9752	0,9752	0,9892	0,9894
50,66	0,9400	0,9402	0,9701	0,9701	0,9873	0,9873
60,80	0,9297	0,9300	0,9652	0,9654	0,9855	0,9856
81,06	0,9110	0,9117	0,9572	0,9575	0,9830	0,9834
101,3	0,8958	0,8968	0,9511	0,9515	0,9821	0,9826
152,0	0,8749	0,8750	0,9459	0,9459	0,9859	0,9858
202,6	0,8799	0,8796	0,9546	0,9544	0,9988	0,9975
253,3	0,908	0,907	0,976	0,975	1,020	1,017
304,0	0,949	0,951	1,007	1,006	1,047	1,044
354,6	1,002	1,004	1,045	1,045	1,079	1,076
405,3	1,058	1,062	1,091	1,089	1,114	1,112
506,6	1,189	1,188	1,188	1,188	1,194	1,193
608,0	1,322	1,319	1,289	1,294	1,279	1,282
709,3	1,442	1,450	1,398	1,404	1,372	1,375
810,6	1,578	1,580	1,511	1,515	1,460	1,470
911,9	1,713	1,710	1,627	1,626	1,564	1,566
1013,2	1,845	1,838	1,733	1,736	1,657	1,662
$\delta_{\text{ср}}, \%$	0,14		0,09		0,15	
$\delta_{\text{макс}}, \%$	0,38		0,39		0,68	

Дуслин [7] исследовал свойства метана при высоких температурах (табл. 6). Средние отклонения полученных нами значений от данных этой работы также не превышают 0,3%.

Одной из последних работ по определению термических свойств метана является исследование [6]. Результаты этой работы (табл. 7) также хорошо согласуются с опорными данными.

Кроме того, выполнено сравнение с опорными данными Михельса и сотрудников [17], Шэмпа и сотрудников [20] в интервале температур 273,2—423,2°K. С этими данными опорные значения  $z$  согласуются в пределах  $\pm 0,1\%$  (при одинаковых  $v$ ).

По жидкому метану использовались работы [1], [10], с которыми опорные значения согласуются в пределах  $\pm 0,3\%$  (при одинаковых  $p$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев И. Ф., Добровольский О. А., Беляева Т. Н., Труды ГИАП, вып. 16, 20 (1965).
2. Добровольский О. А., Беляева Т. Н., Голубев И. Ф. «Газовая промышленность», 1964, № 11.
3. Загорученко В. А. Труды конференции по перспективам развития и внедрения холодильной техники в народное хозяйство СССР. М., Госторгиздат, 1963.
4. Павлович Н. В., Тимрот Д. Л. «Теплоэнергетика», 1958, № 4.
5. Burrell H., Robertson R. Bureau of Mines. Technical Paper N 158, 1917.
6. Deffet L., Lialine L., Ficks F. «Ind. Chem. Belge» 29, 879 (1964).
7. Дуслин Д. Р. Второй симпозиум по теплофизическим свойствам. США, 1962.
8. Douslin D. R., Harrisch R. H., Moore R. T., Mocullough I. P. «J. Chem. Eng. Data» 9, 358 (1964).
9. Freeth F., Verschoyle T. «Proc. Roy. Soc.» (London) A130, 453 (1931).
10. Van Itterbeek A., Verbeke O., Staes K. «Physica», 29, 742 (1963).
11. Keyes F., Burks H. «J. Am. Chem. Soc.», 49, 1403 (1927).
12. Keyes F., Smith L., Joubert D. «J. Mathem. Physics», 1, 191 (1922).
13. Kvalnes H., Gaddy V. «J. Am. Chem. Soc.», 53, 394 (1931).
14. Matschke D., Thodos G. «J. Petrol. Technol.», 21, Oct, 67 (1960).
15. Matthews C., Hurd C. «Am. Inst. Chem. Eng.», 42, 55 (1946).
16. Michels A., Nederbragt G. «Physica», 2, 1000 (1935).
17. Michels A., Nederbragt G. «Physica», 3, 569 (1936).
18. Mueller W., Leland T., Kobayashi R. «AIChE Journal», 7, 267 (1961).
19. Olds R., Reamer H., Sage B., Lacey W. «Ind. Eng. Chem.», 35, 922 (1943).
20. Schamp H., Mason E., Richardson A., Altmen A. «Physics Fluids», 1, 329 (1958).
21. Thomaes G., Van Steenwinkel R. «Nature», 187, N 4733, 229 (1960).

УДК 541.11

*Ю. Р. Чашкин, В. А. Смирнов, А. В. Воронель*

### ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЭТАНА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ МЕТОДОМ КВАЗИСТАТИЧЕСКИХ ТЕРМОГРАММ

Классическая теория критической точки Гиббса—Ван-дер-Ваальса—Ландау требует, чтобы кривая сосуществования жидкость—пар вблизи критической точки имела вид параболы второй степени в координатах  $T$  (температура) —  $v$  (удельный объем) [1]. Феноменологическая теория Азбеля, Воронеля и Гитермана [2], учитывающая особенность теплоемкости  $c_v$  в критической точке, также исходит из квадра-

тичного вида пограничной кривой. В противоположность им статистическая теория Майера [3] предполагает наличие плоского горизонтального участка на вершине кривой сосуществования (вблизи критической точки). Однако все исследователи единодушно сходятся на том, что вдали от критической точки форма пограничной кривой в координатах  $T-v$  близка к кубической.

Настоящее исследование предпринято с целью изучения возможностей предложенного нами метода квазистатических термограмм [4]. Объект исследования — кривая сосуществования вблизи критической точки — привлекает сейчас внимание многих физиков: теоретиков и экспериментаторов, и это делало нашу задачу еще более интересной и насущной.

Вопрос о форме кривой сосуществования является весьма важным в основном по двум причинам. Во-первых, тот или иной вид соотношения  $T$  и  $v$  вдоль кривой сосуществования ведет к различным термодинамическим следствиям. Например, как показано Кричевским и Хазановой [5], значение скачка теплоемкости  $\Delta c_v$  в критической точке принципиально зависит от степени параболы сосуществования: при квадратичной зависимости значение скачка  $\Delta c_v$  в критической точке остается конечным, при более высокой степени скачок обращается в бесконечность. Во-вторых, этот вопрос важен в связи с задачей о применимости модели Изинга к критической точке. В работах, связанных с интерпретацией явлений в критической точке на основе модели Изинга [6, 7], используют формулу Гуггенхейма [8]

$$t \sim \tilde{v}^3, \quad (1)$$

$$\text{где } t = \frac{T_{кр} - T}{T_{кр}}, \quad \tilde{v} = \left( \frac{v - v_{кр}}{v_{кр}} \right).$$

Если кривая сосуществования — парабола второй степени, то это может обозначать неприменимость модели Изинга для изучения критической точки жидкость — пар.

**Краткий обзор экспериментальных работ.** Эмпирическое уравнение Гуггенхейма впоследствии было подтверждено Лорентценом [9], Райсом [10, 11], к этому же выводу приходит Зимм [12]. Все перечисленные работы, однако, не учитывали ряда факторов (наличие гидростатического эффекта, неравновесность измерений и т. д.), что ставит под сомнение достоверность полученных результатов.

Имеется также несколько работ, в которых авторы для определения  $\left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_{T_{кр}}$  пользовались трехкратным дифференцированием данных  $p, v, T$ , что существенно снижает точность результатов. Как известно, для большинства веществ значение производной  $\left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_{T_{кр}}$  весьма мало (порядка  $1 \cdot 10^{-5} \text{ атм} \cdot \text{моль}^3 \cdot \text{см}^{-9}$ ) и лежит в пределах точности вычислений из данных  $p, v, T$ . Авторы вычислений, например [13], принимая нулевое значение этой величины, естественно, получали кубическую зависимость (1).

Вайнбергер и Шнайдер [14] установили, что соотношение Гуггенхейма выполняется вплоть до значений  $\frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{\rho_{к}} \geq 10$ , где  $\rho_{ж}, \rho_{г}$  — плотность вещества соответственно (в жидкой и газовой форме),  $T_{кр} - T \geq 0,030 \text{ град}$ .

Кривую сосуществования шестифтористой серы вблизи критической точки (при  $T_{кр} - T \leq 0,030 \text{ град}$ ,  $\tilde{v} < 0,05$ ) изучали Атак и Шнайдер [15]. Они получили результаты, по нашему мнению, явно свидетельствующие в пользу квадратичности кривой сосуществования в этой области,

однако авторы не сделали такого вывода. По данным этой работы нами построена кривая  $\lg \tilde{v}$  в зависимости от  $\lg t$ , рис. 1 (значения критических параметров  $T_{кр}$  и  $v_{кр}$  взяты из работы [15]). Легко видеть, что зависимость  $\lg \tilde{v}$  от  $\lg t$  весьма близка к линейной с наклоном  $\sim 0,5$ , что говорит о квадратической зависимости

$$t \sim \tilde{v}^2. \quad (2)$$

В последнее время появились новые работы, подтверждающие мнение, что соотношение (1) вдали от критической точки, вблизи же эта зависимость переходит в квадратическую [16—18]. В работе [17] Макаревич и Соколова определили эту область квадратичности кривой сосуществования  $SF_6$  в  $t \leq 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\tilde{v} < 0,1$ .

новые работы, подтверждающие кривой сосуществования выпол-

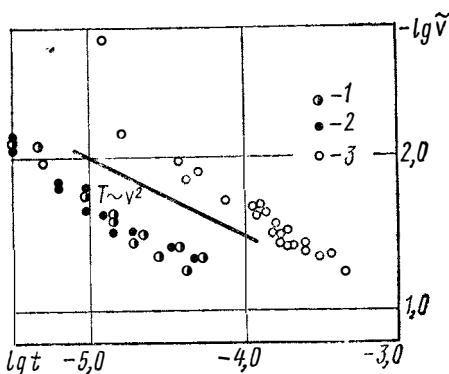


Рис. 1. Пограничная кривая в логарифмическом масштабе:

1—для чистой шестифтористой серы; 2—для шестифтористой серы с примесью воздуха; 3—для хлора [18].

**Методика измерений.** Наиболее распространенным методом экспериментального определения параметров пограничной кривой жидкость—пар является измерение температуры исчезновения мениска, фиксируемого визуально. Этот метод дает хорошие результаты вдали от критической точки. По мере приближения к критической точке исчезает различие между жидкой и паровой фазами, и визуальное определение момента фазового перехода становится все менее достоверным. Кроме того, критическая опалесценция сильно затрудняет наблюдения, поэтому область температур  $T_{кр} \pm 0,005$  град оставалась практически не доступной для исследований. Предложенный нами ранее метод квазистатических термограмм [4] оказался весьма плодотворным при исследовании кривой сосуществования этана и позволил получить, на наш взгляд, надежные данные вплоть до температур, отличающихся от критической на  $\sim 0,0003$  град.

Общеизвестный метод термограмм (при постоянном теплоподводе измеряется температура образца в зависимости от времени) позволяет по характеру термограмм установить наличие фазового перехода в образце. Действительно, зависимость температуры  $T$  от времени  $\tau$  при постоянном теплоподводе есть зависимость температуры от энергии  $E$ . Тогда плоские участки термограмм ( $T = \text{const}$ ) означают выделение или поглощение скрытой теплоты перехода, изломы—скачки производных (теплоемкость), замедления—рост теплоемкости. Однако обычные термограммы неприменимы вблизи критической точки из-за их недостаточной чувствительности и неравновесности. Термограммы должны удовлетворять следующим требованиям: величина теплоподвода в единицу времени меньше исследуемого теплового эффекта (иначе эффект просто не будет обнаружен); скорость нагрева или охлаждения достаточно мала и выполняется соотношение

$$\frac{dT}{d\tau} < \frac{\Delta T}{\tau_B}, \quad (3)$$

где  $\frac{\tau_B}{\Delta T}$  — относительное время релаксации системы (см. например, [19]). Положив, например,  $T_{кр} - T \approx 0,0003$  град, из работы [19] имеем  $\frac{\tau_B}{\Delta T} \sim 10^4$  мин/град, и следовательно, допустимые скорости изменения

температуры в этом случае должны быть  $\frac{dT}{d\tau} < 6 \cdot 10^{-3}$  град/ч. При теплоемкости образца 40 дж/град допустимый тепловой поток составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  дж/сек.

Наши измерения были выполнены на адиабатической калориметрической установке типа КУ-300/70 (рис. 2). Суммарный максимальный паразитный поток тепла в системе по расчету не превышал  $7 \cdot 10^{-5}$  дж/сек. Практически эта величина оказалась почти на порядок

меньше, и для обеспечения нужного температурного хода приходилось искусственно задавать поток тепла порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  дж/сек.

Измерения проводились следующим образом. Калориметр заполнялся этаном до максимальной интересующей нас плотности (приблизительно на 10% превышающей критическую). Установка выводилась в рабочую область температур и достаточно долгое время выдерживалась в адиабатических условиях; затем мы приступали к снятию термограмм.

Нахождение первой точки пограничной кривой сопряжено с некоторыми трудностями, поскольку ее координата по температуре обычно бывает известна с малой точностью. Поэтому первое измерение мы проводили при значительных скоростях изменения температуры. После такого грубого нахождения интересующей нас температурной области дальнейшие измерения проводились при малых равновесных скоростях нагрева или охлаждения (порядка 0,003 град в час). При каждой плотности термограммы снимались несколько раз (от двух до пяти) в обоих направлениях.

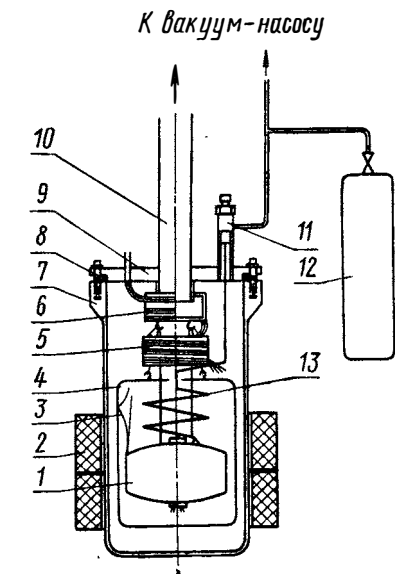


Рис. 2. Схема установки:

1—калориметр; 2—магнитная катушка; 3—термометры; 4—ширма; 5—«горячее» кольцо; 6—холодное кольцо; 7—вакуумная рубашка; 8—уплотнительное кольцо; 9—фланец; 10—вакуумная коммуникация; 11—вентиль; 12—газгольдер; 13—капилляр.

На рис. 3 приведена одна из таких термограмм. Температура  $T_{c \text{ макс}}$  замедления хода соответствует максимуму теплоемкости, излом хода  $T_{ск}$  происходит при пересечении кривой сосуществования, когда

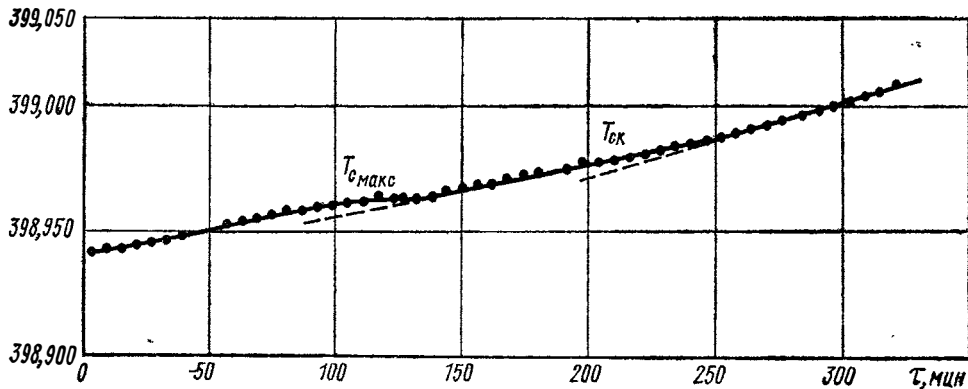


Рис. 3. Типичная термограмма, снятая при работе с установкой КУ-300/70 (значения на оси ординат даны в условных единицах)

теплоемкость уменьшается скачкообразно. Для перехода на другую изохору часть вещества из калориметра выпускали в мерный объем (см. рис. 2) и измеряли количество выпущенного газа.

После завершения серии экспериментов, когда весь интересующий нас интервал плотностей был пройден, весь образец собирали в газ-гольдер для проверки массы последней навески.

**Результаты измерений.** Всего было выполнено три серии измерений. Результаты приведены на рис. 4 и 5 и в таблице. Кроме наших экспериментальных точек, на рис. 5 приведены данные [20] для больших отклонений плотности от критической. Нетрудно видеть, что при  $\tilde{v} < 0,07$  ( $\lg \tilde{v} < 1,2$ ) экспериментальная зависимость  $\lg \tilde{v}$  от  $\lg t$  близка

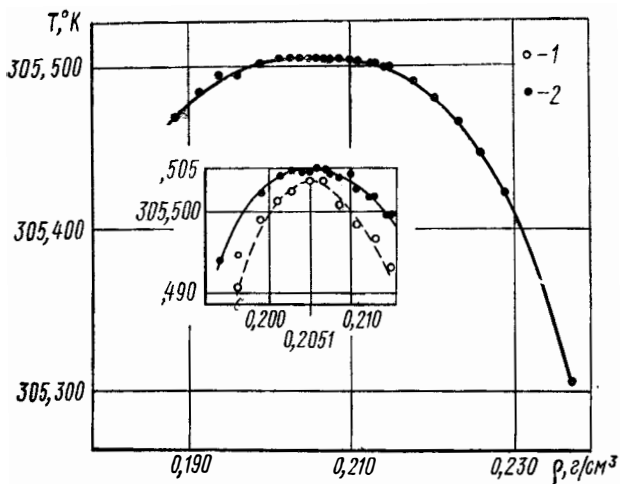


Рис. 4. Кривая сосуществования этана в координатах  $T-Q$ :

1—кривая максимумов теплоемкости; 2—пограничная кривая.

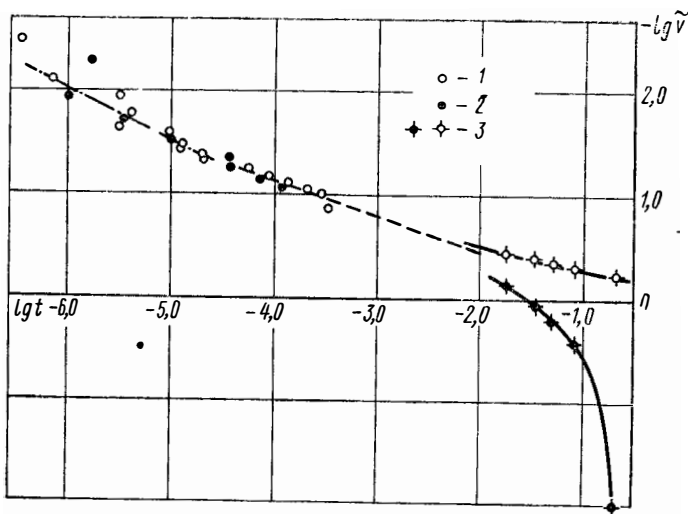


Рис. 5. Пограничная кривая этана в логарифмическом масштабе:

1—при  $\rho > \rho_{кр}$ ; 2—при  $\rho < \rho_{кр}$ ; 3—по данным [20].



к линейной с коэффициентом 0,5 (штрих-пунктирная прямая), что подтверждает соотношение (2). На интервале  $-1,2 < \lg \tilde{v} \leq -0,8$  точки близки к прямой, имеющей наклон  $\sim 0,33$ , и, таким образом, на этом интервале подтверждается соотношение (1). Отклонение данных [20] от пунктирной прямой, соответствующей кубической зависимости, вызвано несимметричностью пограничной кривой при больших  $\tilde{v}$  и  $t$ .

Результаты измерения температур

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{ск}$ , °К	$T_{с\max}$	Температура перехода без перемешивания, $T'_{ск}$ , °К
0,2370	305,3069	—	—
0,2290	305,4220	—	—
0,2262	305,4452	—	—
0,2234	305,4646	—	—
0,2206	305,4790	—	—
0,2179	305,4896	—	—
0,2149	305,4995	305,4929	—
0,2145	305,4994	—	—
0,2129	305,5018	305,4964	305,5057
0,2126	305,5017	—	—
0,2108	305,5026	305,4981	305,5056
0,2100	305,5045	—	—
0,2088	305,5042	305,5007	—
0,2075	305,5046	—	—
0,2068	305,5052	305,5037	—
0,2058	305,5053	—	—
0,2051	305,5049	305,5038	—
0,2040	305,5049	—	—
0,2027	305,5051	305,5024	—
0,2012	305,5044	305,5012	—
0,1990	305,5023	305,4988	—
0,1961	305,4947	305,4905	—
0,1939	305,4938	—	—
0,1916	305,4843	—	—
0,1884	305,4690	—	—

Определенные нами значения критических температуры и плотности этана следующие:

$$T_{кр} = 305,5054^\circ\text{К} \pm 0,01 \text{ град}^*;$$

$$\rho_{кр} = 0,2051 \text{ г/см}^3 \pm 0,3\%.$$

В таблице кроме координат кривой сосуществования приведены измеренные нами значения температур максимумов теплоемкости  $T_{с\max}$  (эти максимумы теплоемкости были обнаружены нами ранее, см. [4], [21]), а также температур переходов  $T_{ск}$  через пограничную кривую при плохом перемешивании вещества. Последние, естественно, имеют лишь иллюстративную ценность, поскольку понятие «плохое перемешивание» не вполне определено: без перемешивания скачка теплоемкости не наблюдается вообще, и температуру перехода в этом случае по термограмме определить невозможно, поэтому приходилось изредка перемешивать вещество.

В заключение—несколько слов о геометрическом месте точек  $T_{с\max}$ . Как это следует из наших экспериментов на этане и аргоне [21], кривая максимумов теплоемкости вполне определена в пространстве  $T$ — $\rho$

\* Точность определения абсолютной температуры зависит от точности первичного прибора—газового термометра и составляет 0,01 град. Точность определения относительной температуры зависит от стабильности и чувствительности датчика (термометра сопротивления) и измерительной аппаратуры и составляет в наших опытах  $\sim 0,0002$  град.

и заключена внутри кривой сосуществования (см. рис. 4), имея с ней лишь одну общую точку при  $t=0$ ,  $v=0$  (критическая точка)\*. Термодинамика знает о существовании одной такой выделенной внутри гетерогенной области кривой — спинодали, имеющей единственную общую точку с кривой сосуществования. Спинодаль, линия предельно достижимых (по изотермам или изобарам) метастабильных состояний, характеризуется выполнением условия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (4)$$

означающего бесконечно большую сжимаемость.

С одной стороны, нет никаких оснований предполагать существование внутри гетерогенной области какой-либо дополнительной термодинамически выделенной кривой. С другой стороны, в пользу отождествления спинодали и кривой максимума теплоемкости можно привести лишь малоубедительные соображения качественного характера: возрастание теплоемкости означает, например, развитие флуктуаций плотности (появление дополнительных степеней свободы), а флуктуации плотности развиваются вместе с ростом сжимаемости. Тем не менее этот вопрос представляется весьма интересным. Эксперименты по сжимаемости, по нашему мнению, могли бы прояснить картину.

В заключение авторы пользуются случаем выразить свою признательность Н. Е. Хазановой и Л. С. Лесневской за предоставленный образец этана, а также М. Ш. Гитерману за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
2. Азбель М. Я., Воронель А. В., Гитерман М. Ш. ЖЭТФ, 46, 673 (1963).
3. Майер Дж, Гепперт-Майер М. Статистическая механика. М., ИИЛ, 1952.
4. Воронель А. В., Горбунова В. Г., Чашкин Ю. Р., Щекочихина В. В. ЖЭТФ, 50, 897 (1966).
5. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е. ЖФХ, 29, 1087 (1955).
6. Lee T. D., Yang C. N. «Phys. Rev.», 87, 410 (1952).
7. Fisher M. E. Crit. Phen. 21. Washington, D. C. 1965.
8. Guggenheim E. A. «J. Chem. Phys.», 13, 253 (1945).
9. Lorentzen H. L. «Acta. Chem. Scand», 7, 1335 (1953).
10. Rice O. K. «J. Chem. Phys.», 23, 164 (1955).
11. Rice O. K. «J. Chem. Phys.», 23, 169 (1955).
12. Zimm B. H. «J. Chem. Phys.», 20, 538 (1952).
13. Habgood H. W., Schneider W. G. «Canad. J. Chem.», 32, 164 (1954).
14. Weinberger M. A., Schneider W. G. «Canad. J. Chem.», 30, 422 (1952).
15. Attack D., Schneider W. G. «J. Phys. Coll. Chem.», 55, 532 (1951).
16. Sherman R. H. «Phys. Rev. Let.», 15, 141 (1965).
17. Макаревич Л. А., Соколова Е. С. ЖЭТФ, Письма в редакцию, 4, 408 (1966).
18. Цеханская Ю. В., Полякова В. А., Козловская Г. М. ЖФХ, 41, 501 (1967).
19. Чашкин Ю. Р., Воронель А. В., Смирнов В. А., Горбунова В. Г. ЖЭТФ, 52, 112 (1967).
20. Воронель А. В., Чашкин Ю. Р. ЖЭТФ, 51, 394 (1966).

\* Несовпадение этих кривых в критической точке исследованного нами этана говорит, по нашему мнению, о присутствии в нем малого количества примесей (см. [4]).

## ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НОРМАЛЬНОГО ГЕКСАНА И ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 10000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$

Для работ, проводимых в области высоких давлений, необходимы значения сжимаемости применяемых в качестве рабочих тел жидкостей. В литературе частично имеются такие сведения, однако они недостаточны по числу исследованных жидкостей и предельному значению создаваемых давлений. Кроме того, имеющиеся данные не точны. Так, наибольшее число определений сжимаемости жидкостей принадлежит Бриджмену, который определял ее методами перемещающегося уплотненного поршня и сильфонного пьезометра. Эти методы вряд ли могут обеспечить погрешность в измерении сжимаемости (по значению плотности) менее чем 2—3%.

Разработанный во ВНИИФТРИ гидростатический метод позволяет определять непосредственно плотность жидкости под давлением, а следовательно, и сжимаемость с более высокой и надежной степенью точности.

Как показали ранее проведенные исследования этого метода [1], его максимальная погрешность при давлении до 10000  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$  не превышает  $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ Г/см}^3$ . Такая большая точность измерения может быть обеспечена в том случае, если вязкость исследуемых жидкостей при заданном давлении и температуре не превышает 0,4 пз.

Гидростатический метод измерения плотности под давлением в основном сводится к определению равновесного положения коромысла гидростатических весов при данном давлении и температуре.

Схема гидростатических весов, примененных авторами при исследовании плотности жидкости под давлением, приводится на рис. 1.

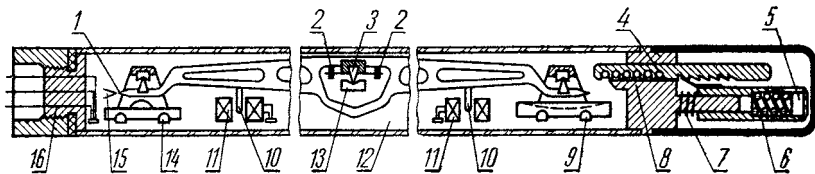


Рис. 1. Схема гидростатических весов.

Латунное никелированное коромысло длиной 200 мм имеет в центре агатовую призму 3, опирающуюся на агатовую подушку 13, врезанную в кронштейн основания весов 12. На концах коромысла врезаны призмы с подвесными чашками 14 и 9, на которые помещают рабочие тела, изготовленные из материалов различной плотности. К концам коромысла прикреплен указатель 1, а к основанию весов — указатель 15. По совмещению указателей 1 и 15 устанавливают равновесие коромысла, необходимое для определения параметров весов. При обычных измерениях плотности жидкости под давлением указатели не применяют.

Примерно в двух третях длины плеча от опоры 3 на коромысле закреплены ферритовые стержни 10, являющиеся сердечниками катушек 11, установленных на основании весов. Провода катушек через специальные уплотнения 16 выведены наружу. Соответственно провода из камеры сжатия выведены через специальные конусные уплотнения.

Для начальной регулировки равновесия весов в исследуемой жидкости при атмосферном давлении предусмотрены грузики 2, изготовленные из одного и того же материала (латуни) одинаковой массы. Дополнительные грузики, уравнивающие коромысло весов под давлением, попадают на чашку с помощью загрузочного приспособления 4, расположенного в правой части весов. Загрузочное устройство имеет стержень, на одном конце которого в отверстия 8 закладываются грузики, а на другом конце имеется храповое зацепление. Дополнительные грузики выполнены в виде стальных шариков одинаковой массы.

При нажатии на толкатель 5 укрепленный на нем поводок перемещает стержень влево на один зубец: один шарик выпадает из гнезда и попадает на правую чашку весов. Для нажатия служит особый вентиль. После воздействия на толкатель пружина 7 возвращает его в первоначальное положение, так что он снова подготовлен к сбрасыванию очередного грузика. Пружина 6, жесткость которой во много раз превосходит жесткость пружины 7, предохраняет толкатель от случайной перегрузки.

Равновесное положение коромысла определяется электронным индикатором, чувствительным элементом которого являются симметричные катушки индуктивности со свободно перемещающимися в них ферритовыми сердечниками, укрепленными на коромысле весов.

Исследуя зависимость плотности жидкости от давления, гидростатические весы, предварительно помещенные в исследуемую жидкость, переносят в камеру сжатия (рис. 2).

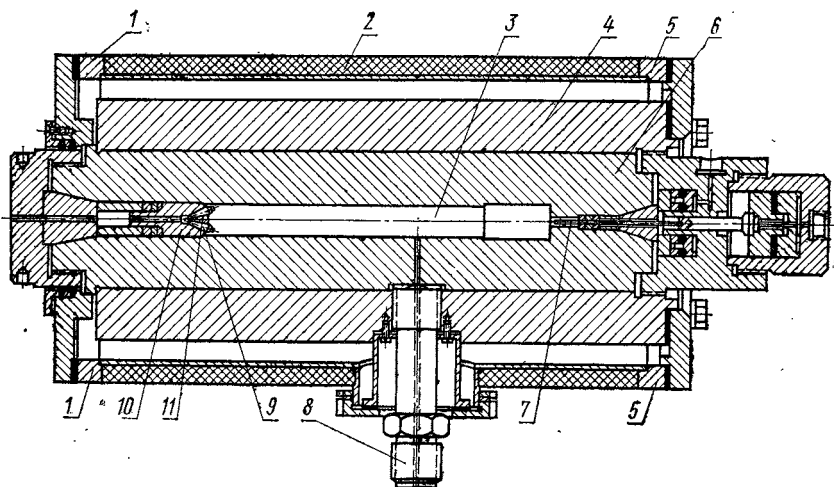


Рис. 2. Схема камеры сжатия.

Камера представляет собой двухслойный стальной цилиндр. Внутренняя часть камеры выполнена из стали 50ХФА, а внешняя 4 из стали 45. Канал 3 цилиндра 6 соединен посредством ниппеля 8 через вентиль высокого давления с мультипликатором.

Гидростатические весы помещают в канал 3 камеры и затем закрывают металлической заглушкой 10. В ней имеются три электроввода 9, к которым и присоединяют провода от катушек весов. В качестве электровводов применены металлические конусы с изоляцией из слюды или окиси железа. В заглушке 10 имеется канал 11, не доходящий до конца заглушки и предназначенный для ввода термопара. Термопара, помещенная в канал, измеряет температуру рабочей жидкости. При этом она защищена от воздействия высокого давления, благодаря чему не требуется вводить поправки на изменение э. д. с. под влиянием давления.

Для нагревания исследуемой жидкости камера сжатия помещена в ванну 2, питаемую через отверстия в кольцах 1 и 5 рабочей жидкостью из термостата с принудительной циркуляцией. Для сбрасывания под давлением на весы уравнивающих шариков служит гидравлический вентиль, расположенный в правой части камеры сжатия. Перемещение иглы 7 этого вентиля приводит в движение толкатель кассеты весов.

Непосредственное определение плотности жидкости под давлением сводится к следующему. Равноплечее коромысло, нагруженное двумя телами различной плотности, а следовательно, и различными объемами, приводится в равновесие в исследуемой жидкости при атмосферном давлении. С изменением плотности жидкости от давления уравновешенное коромысло выйдет из равновесия, и для восстановления его прежнего положения на тело с большим объемом накладывается дополнительный груз, масса которого и служит косвенной мерой происшедшего изменения плотности жидкости от давления.

Численное значение плотности определяется расчетным путем из уравнения

$$\rho_p = \frac{q - M - B \rho_4}{v_3 - \Delta v - A p - B(1 - k_4 p)} \quad (1)$$

где  $\rho_p$  — плотность жидкости под давлением  $p$ , при котором уравниваются весы;

$q$  — масса груза, уравнивающая весы под давлением;

$\Delta v = v_1 - v_2$  — разность объемов тел, уравнивающих весы при атмосферном давлении;

$v_3$  — объем уравнивающих грузов массой  $q$ ;

$M = v_2 \rho_2 - v_1 \rho_1$  — разность масс, уравнивающих весы;

$\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность тел, уравнивающих весы;

$$B = - \frac{M + (v_1 - v_2) \rho_0}{\rho_4 - \rho_0};$$

$\rho_0$  — плотность жидкости при атмосферном давлении;

$\rho_4$  — плотность специальных грузиков (тарников), уравнивающих весы при атмосферном давлении;

$k_4$  — коэффициент объемной сжимаемости тела с плотностью  $\rho_4$ ;

$A p$  — член, учитывающий деформацию объемов уравнивающих тел.

Все величины, входящие в правую часть расчетного уравнения (1), определялись экспериментально, за исключением коэффициентов объемной деформации тел, которые рассчитывались по данным Бриджмена [2].

Давление, соответствующее плотности, рассчитываемой по уравнению (1), измерялось манганиновым манометром. Настоящая работа предусматривала экспериментальное определение плотности нормального гексана и воды гидростатическим методом при давлениях до  $10000 \text{ кг/см}^2$  и температурах 20, 35, 50 и  $65^\circ\text{C}$ . Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 1 и 2. Относительные декременты объема, вычисленные из соотношения

$$C = \frac{\Delta v}{v_0} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_p}, \quad (2)$$

обрабатывались на электронно-вычислительной машине и аппроксимировались эмпирическим уравнением Тэйта вида

$$C = A \ln \left( 1 + \frac{p}{B} \right), \quad (3)$$

где  $C$  — сжимаемость, выраженная через относительные декременты объема;

$A$  и  $B$  — постоянные для данной температуры коэффициенты;

$p$  — давление.

Коэффициенты  $A$  и  $B$  для  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{14}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 1. Значения  $C$  для соединений, рассчитанные по уравнению (3) и экспериментальные даются в табл. 2, 3.

Таблица 1

Коэффициенты Тэйта для нормального гексана и дистиллированной воды

$t, ^\circ\text{C}$	$A$		$B$	
	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{H}_2\text{O}$
20	0,09769	0,12677	675	2720
35	0,09616	0,12917	573	2940
50	0,09504	0,13263	481	3001
65	0,09644	0,12952	437	2826

Таблица 2

Плотность и относительный декремент объема нормального гексана

$\rho, \text{кг/см}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$	$\Delta C, \%$
------------------------	-----------------------	-------------------	-------------------	----------------

$t=20^\circ\text{C}$

1	0,659 <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,00
1165	0,731 <sub>6</sub>	0,098 <sub>1</sub>	0,098 <sub>7</sub>	-0,61
1630	0,749 <sub>6</sub>	0,119 <sub>9</sub>	0,120 <sub>2</sub>	-0,33
3300	0,797 <sub>2</sub>	0,173 <sub>2</sub>	0,172 <sub>9</sub>	0,17
4160	0,815 <sub>6</sub>	0,192 <sub>3</sub>	0,191 <sub>5</sub>	0,42
5125	0,834 <sub>1</sub>	0,210 <sub>1</sub>	0,209 <sub>4</sub>	0,33
5140	0,834 <sub>2</sub>	0,210 <sub>3</sub>	0,209 <sub>5</sub>	0,38
6250	0,852 <sub>6</sub>	0,227 <sub>4</sub>	0,226 <sub>8</sub>	0,26
7725	0,871 <sub>6</sub>	0,243 <sub>9</sub>	0,243 <sub>5</sub>	0,16
9010	0,890 <sub>6</sub>	0,260 <sub>2</sub>	0,259 <sub>8</sub>	0,23

$t=35^\circ\text{C}$

1	0,645 <sub>6</sub>	0,0000	0,0000	0,00
1060	0,717 <sub>8</sub>	0,100 <sub>1</sub>	0,100 <sub>6</sub>	-0,50
1480	0,735 <sub>8</sub>	0,122 <sub>7</sub>	0,122 <sub>3</sub>	0,08
2340	0,764 <sub>8</sub>	0,156 <sub>0</sub>	0,155 <sub>9</sub>	0,06
2975	0,783 <sub>0</sub>	0,175 <sub>8</sub>	0,175 <sub>5</sub>	-0,11
2995	0,783 <sub>1</sub>	0,175 <sub>9</sub>	0,175 <sub>6</sub>	0,23
3740	0,801 <sub>4</sub>	0,194 <sub>2</sub>	0,194 <sub>4</sub>	-0,10
3750	0,801 <sub>4</sub>	0,194 <sub>3</sub>	0,194 <sub>4</sub>	-0,05
4640	0,819 <sub>8</sub>	0,212 <sub>4</sub>	0,212 <sub>5</sub>	-0,05
5670	0,838 <sub>3</sub>	0,229 <sub>7</sub>	0,229 <sub>9</sub>	-0,09
6070	0,844 <sub>6</sub>	0,235 <sub>7</sub>	0,235 <sub>8</sub>	0,04
6850	0,857 <sub>0</sub>	0,246 <sub>2</sub>	0,246 <sub>7</sub>	-0,16
7320	0,863 <sub>4</sub>	0,252 <sub>2</sub>	0,252 <sub>2</sub>	0,00
8840	0,882 <sub>6</sub>	0,269 <sub>2</sub>	0,268 <sub>5</sub>	0,26

$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$	$\Delta C$ , %
$t = 50^\circ\text{C}$				
1	0,631 <sub>5</sub>	0,0000	0,0000	0,00
930	0,703 <sub>6</sub>	0,102 <sub>2</sub>	0,102 <sub>5</sub>	-0,29
1310	0,721 <sub>3</sub>	0,124 <sub>3</sub>	0,124 <sub>5</sub>	-0,16
1755	0,739 <sub>5</sub>	0,146 <sub>0</sub>	0,146 <sub>0</sub>	0,00
2075	0,750 <sub>3</sub>	0,158 <sub>7</sub>	0,158 <sub>3</sub>	0,25
2080	0,750 <sub>3</sub>	0,158 <sub>9</sub>	0,158 <sub>3</sub>	0,38
2295	0,757 <sub>5</sub>	0,166 <sub>5</sub>	0,166 <sub>3</sub>	0,12
2680	0,768 <sub>5</sub>	0,179 <sub>0</sub>	0,178 <sub>3</sub>	0,39
2895	0,775 <sub>5</sub>	0,185 <sub>2</sub>	0,185 <sub>7</sub>	-0,27
3355	0,786 <sub>7</sub>	0,197 <sub>4</sub>	0,197 <sub>3</sub>	0,05
3370	0,786 <sub>8</sub>	0,197 <sub>7</sub>	0,197 <sub>4</sub>	0,15
4170	0,805 <sub>1</sub>	0,215 <sub>6</sub>	0,215 <sub>6</sub>	0,00
4195	0,805 <sub>1</sub>	0,216 <sub>1</sub>	0,215 <sub>6</sub>	0,23
5105	0,823 <sub>2</sub>	0,233 <sub>0</sub>	0,233 <sub>2</sub>	-0,08
6170	0,842 <sub>0</sub>	0,249 <sub>6</sub>	0,250 <sub>0</sub>	-0,16
6180	0,842 <sub>1</sub>	0,249 <sub>8</sub>	0,250 <sub>1</sub>	-0,12
6215	0,842 <sub>1</sub>	0,250 <sub>3</sub>	0,250 <sub>1</sub>	0,08
6610	0,848 <sub>3</sub>	0,255 <sub>7</sub>	0,255 <sub>6</sub>	0,04
7380	0,860 <sub>7</sub>	0,265 <sub>5</sub>	0,266 <sub>3</sub>	-0,30
7450	0,860 <sub>8</sub>	0,266 <sub>3</sub>	0,266 <sub>4</sub>	-0,04
7930	0,867 <sub>3</sub>	0,271 <sub>9</sub>	0,271 <sub>8</sub>	0,04
8755	0,879 <sub>5</sub>	0,280 <sub>5</sub>	0,282 <sub>0</sub>	-0,40
9410	0,886 <sub>2</sub>	0,287 <sub>3</sub>	0,287 <sub>4</sub>	-0,04
$t = 65^\circ\text{C}$				
1	0,617 <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,00
1910	0,735 <sub>9</sub>	0,162 <sub>0</sub>	0,161 <sub>3</sub>	0,43
2070	0,743 <sub>3</sub>	0,168 <sub>5</sub>	0,169 <sub>6</sub>	-0,65
2440	0,754 <sub>1</sub>	0,181 <sub>8</sub>	0,181 <sub>5</sub>	0,16
3065	0,772 <sub>3</sub>	0,200 <sub>6</sub>	0,200 <sub>8</sub>	0,10
3300	0,779 <sub>3</sub>	0,206 <sub>9</sub>	0,208 <sub>0</sub>	-0,53
3795	0,790 <sub>6</sub>	0,219 <sub>0</sub>	0,219 <sub>3</sub>	-0,14
4685	0,809 <sub>0</sub>	0,237 <sub>3</sub>	0,237 <sub>1</sub>	0,08
4890	0,814 <sub>8</sub>	0,241 <sub>2</sub>	0,242 <sub>5</sub>	-0,54
5710	0,827 <sub>5</sub>	0,255 <sub>0</sub>	0,254 <sub>1</sub>	0,35
5920	0,833 <sub>4</sub>	0,258 <sub>3</sub>	0,259 <sub>4</sub>	-0,46
6845	0,846 <sub>1</sub>	0,271 <sub>3</sub>	0,270 <sub>5</sub>	0,29
7115	0,852 <sub>2</sub>	0,274 <sub>8</sub>	0,275 <sub>3</sub>	-0,36
8160	0,864 <sub>4</sub>	0,287 <sub>3</sub>	0,286 <sub>4</sub>	0,31
8475	0,871 <sub>1</sub>	0,290 <sub>8</sub>	0,291 <sub>5</sub>	-0,24
9650	0,883 <sub>8</sub>	0,302 <sub>7</sub>	0,301 <sub>7</sub>	0,33
10070	0,890 <sub>6</sub>	0,306 <sub>7</sub>	0,307 <sub>0</sub>	-0,03

Таблица 3

## Плотность и относительный декремент объема дистиллированной воды

$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$	$\Delta C$ , %
$t = 20^\circ\text{C}$				
0	0,9982	0,0000	0,0000	0,00
840	1,032 <sub>8</sub>	0,034 <sub>1</sub>	0,033 <sub>5</sub>	1,80
1310	1,050 <sub>1</sub>	0,049 <sub>7</sub>	0,049 <sub>4</sub>	0,61
1825	1,067 <sub>4</sub>	0,065 <sub>1</sub>	0,064 <sub>8</sub>	0,46

$p$ , кг/см <sup>2</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{расч}$	$C_{эксп}$	$\Delta C$ , %
2385	1,084 <sub>7</sub>	0,079 <sub>8</sub>	0,079 <sub>7</sub>	0,13
2995	1,102 <sub>0</sub>	0,094 <sub>1</sub>	0,094 <sub>1</sub>	0,00
3530	1,116 <sub>2</sub>	0,105 <sub>4</sub>	0,105 <sub>7</sub>	-0,28
3665	1,119 <sub>3</sub>	0,108 <sub>2</sub>	0,108 <sub>2</sub>	0,00
4245	1,133 <sub>7</sub>	0,119 <sub>2</sub>	0,119 <sub>5</sub>	-0,25
4380	1,136 <sub>7</sub>	0,121 <sub>8</sub>	0,121 <sub>8</sub>	-0,16
5000	1,151 <sub>2</sub>	0,132 <sub>2</sub>	0,132 <sub>9</sub>	-0,53
5170	1,154 <sub>1</sub>	0,135 <sub>0</sub>	0,135 <sub>0</sub>	0,00
5890	1,170 <sub>1</sub>	0,146 <sub>1</sub>	0,146 <sub>9</sub>	-0,54
6020	1,171 <sub>6</sub>	0,147 <sub>9</sub>	0,147 <sub>9</sub>	0,00
6795	1,186 <sub>8</sub>	0,158 <sub>7</sub>	0,158 <sub>9</sub>	-0,12
6810	1,186 <sub>8</sub>	0,159 <sub>0</sub>	0,158 <sub>9</sub>	0,06
7800	1,204 <sub>8</sub>	0,171 <sub>5</sub>	0,171 <sub>3</sub>	0,12
7815	1,204 <sub>8</sub>	0,171 <sub>7</sub>	0,171 <sub>3</sub>	0,23
8900	1,222 <sub>4</sub>	0,184 <sub>1</sub>	0,183 <sub>4</sub>	0,38

 $t=35^{\circ}\text{C}$ 

1	0,9940 <sub>8</sub>	0,0000	0,0000	0,00
1630	1,054 <sub>4</sub>	0,057 <sub>5</sub>	0,057 <sub>2</sub>	0,52
2215	1,071 <sub>9</sub>	0,073 <sub>2</sub>	0,072 <sub>8</sub>	0,83
2805	1,089 <sub>3</sub>	0,087 <sub>3</sub>	0,087 <sub>4</sub>	0,11
3470	1,106 <sub>7</sub>	0,101 <sub>5</sub>	0,101 <sub>8</sub>	-0,29
3705	1,111 <sub>8</sub>	0,106 <sub>2</sub>	0,105 <sub>9</sub>	0,28
4185	1,124 <sub>2</sub>	0,115 <sub>3</sub>	0,115 <sub>8</sub>	-0,43
4455	1,129 <sub>8</sub>	0,120 <sub>1</sub>	0,120 <sub>2</sub>	-0,08
5030	1,141 <sub>8</sub>	0,129 <sub>8</sub>	0,129 <sub>4</sub>	0,31
5250	1,147 <sub>4</sub>	0,133 <sub>3</sub>	0,133 <sub>7</sub>	-0,30
5260	1,147 <sub>4</sub>	0,133 <sub>5</sub>	0,133 <sub>7</sub>	-0,15
6140	1,165 <sub>2</sub>	0,146 <sub>7</sub>	0,146 <sub>8</sub>	-0,07
7085	1,182 <sub>9</sub>	0,159 <sub>8</sub>	0,159 <sub>7</sub>	-0,06
8105	1,200 <sub>8</sub>	0,172 <sub>1</sub>	0,172 <sub>1</sub>	0,00
9225	1,218 <sub>7</sub>	0,184 <sub>8</sub>	0,184 <sub>3</sub>	0,16

 $t=50^{\circ}\text{C}$ 

1	0,9880 <sub>8</sub>	0,0000	0,0000	0,00
1620	1,048 <sub>0</sub>	0,057 <sub>3</sub>	0,057 <sub>2</sub>	0,17
2200	1,065 <sub>4</sub>	0,072 <sub>8</sub>	0,072 <sub>6</sub>	0,27
2820	1,082 <sub>9</sub>	0,087 <sub>9</sub>	0,087 <sub>6</sub>	0,34
3490	1,100 <sub>3</sub>	0,102 <sub>3</sub>	0,102 <sub>0</sub>	0,29
3715	1,106 <sub>1</sub>	0,106 <sub>8</sub>	0,106 <sub>7</sub>	0,09
4220	1,117 <sub>8</sub>	0,116 <sub>4</sub>	0,116 <sub>0</sub>	0,34
4470	1,123 <sub>7</sub>	0,120 <sub>9</sub>	0,120 <sub>7</sub>	0,16
5135	1,139 <sub>5</sub>	0,132 <sub>3</sub>	0,132 <sub>9</sub>	-0,45
5300	1,141 <sub>4</sub>	0,135 <sub>0</sub>	0,134 <sub>3</sub>	0,52
6000	1,157 <sub>2</sub>	0,145 <sub>7</sub>	0,146 <sub>1</sub>	-0,27
6190	1,159 <sub>1</sub>	0,148 <sub>6</sub>	0,147 <sub>6</sub>	0,68
6935	1,175 <sub>0</sub>	0,158 <sub>8</sub>	0,159 <sub>1</sub>	-0,19
7965	1,192 <sub>9</sub>	0,171 <sub>9</sub>	0,171 <sub>7</sub>	0,12
8970	1,210 <sub>7</sub>	0,183 <sub>6</sub>	0,183 <sub>9</sub>	-0,22



$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C_{расч}$	$C_{эксп}$	$\Delta C$ , %
$t=65^\circ\text{C}$				
1	0,98059	0,0000	0,0000	0,00
1573	1,040 <sub>4</sub>	0,057 <sub>3</sub>	0,057 <sub>5</sub>	0,3
2057	1,055 <sub>5</sub>	0,070 <sub>8</sub>	0,071 <sub>0</sub>	0,3
2127	1,057 <sub>8</sub>	0,072 <sub>7</sub>	0,073 <sub>0</sub>	0,4
2684	1,072 <sub>9</sub>	0,086 <sub>5</sub>	0,086 <sub>0</sub>	0,5
2746	1,075 <sub>2</sub>	0,087 <sub>9</sub>	0,088 <sub>0</sub>	0,1
3340	1,090 <sub>4</sub>	0,101 <sub>1</sub>	0,100 <sub>7</sub>	0,4
3414	1,092 <sub>7</sub>	0,102 <sub>6</sub>	0,102 <sub>6</sub>	0,0
4045	1,107 <sub>9</sub>	0,115 <sub>1</sub>	0,114 <sub>9</sub>	0,2
4132	1,110 <sub>2</sub>	0,116 <sub>7</sub>	0,116 <sub>7</sub>	0,0
4835	1,125 <sub>4</sub>	0,129 <sub>2</sub>	0,128 <sub>7</sub>	0,4
5148	1,131 <sub>9</sub>	0,134 <sub>4</sub>	0,133 <sub>7</sub>	0,5
5663	1,143 <sub>0</sub>	0,142 <sub>4</sub>	0,142 <sub>1</sub>	0,3
6023	1,149 <sub>9</sub>	0,147 <sub>8</sub>	0,147 <sub>0</sub>	0,5
6547	1,160 <sub>6</sub>	0,155 <sub>3</sub>	0,155 <sub>1</sub>	0,1
6938	1,167 <sub>4</sub>	0,160 <sub>5</sub>	0,160 <sub>0</sub>	0,3
7975	1,185 <sub>3</sub>	0,173 <sub>7</sub>	0,172 <sub>7</sub>	0,5
9008	1,203 <sub>4</sub>	0,185 <sub>5</sub>	0,185 <sub>2</sub>	0,2

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борзунов В. А., Разумихин В. Н. Исследования в области измерений высоких давлений. «Труды ВНИИФТРИ», вып. 75 (135) 1964.
2. Бриджмен П. Физика высоких давлений. М.—Л., ОНТИ, 1935.

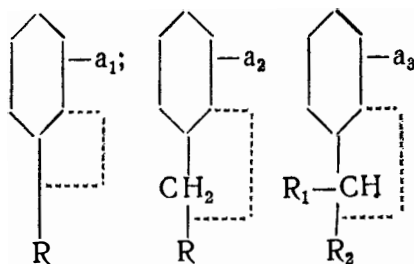
УДК 541.27

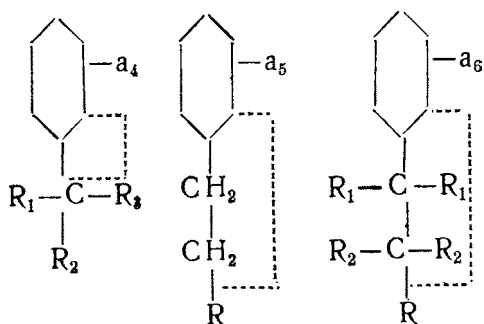
Е. А. Смоленский, Л. В. Кочарова

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ  $C_{11}H_{16}$ 

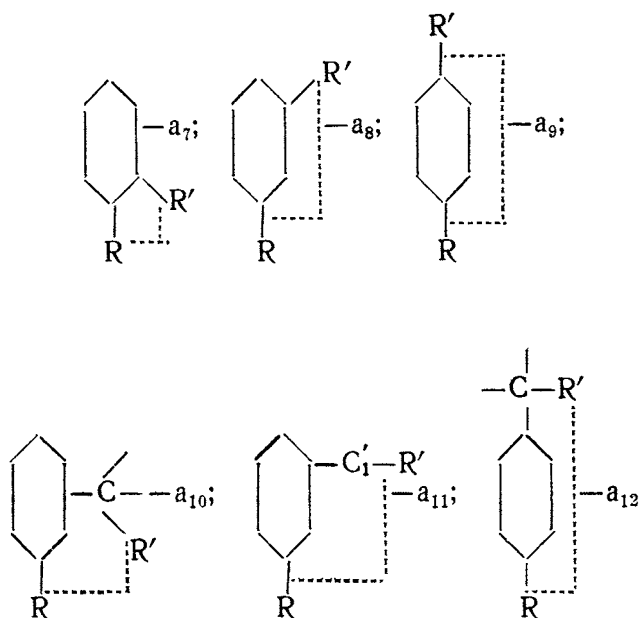
В работе [1] был подробно описан метод учета попарных взаимодействий углерод-углеродных связей для расчета термодинамических свойств нормальных и изомерных парафиновых углеводородов. В настоящей статье метод учета попарных взаимодействий связей применен к расчету энтальпий образования  $\Delta H_f^0$  этого класса соединений.

Модификация метода, кратко изложенная в [2], состоит в следующем. Энергия образования алкильных производных бензола отличается от энергии образования самого бензола и энергий образования замещающих алканов. Это отличие обусловлено энергиями взаимодействия радикалов с бензольным кольцом и энергией взаимодействия между радикалами. Мы учитываем вклады от следующих взаимодействий:





Кроме того, учитываем взаимодействия связей, находящихся друг относительно друга в орто-, мета- и параположениях:



Если  $i$  — число взаимодействий типа  $a_i$ , то мы получаем для расчета энергий образования алкилбензолов формулу

$$\Delta H_f^\circ(C_{n+6}H_{2n+6}) - \Delta H_f^\circ(C_6H_6) = \sum_{R_i} \Delta H_f^\circ(R_iH) + \sum_{i=1}^{12} n_i a_i.$$

Значения коэффициентов, полученные путем обработки методом наименьших квадратов имеющихся экспериментальных данных [2], следующие:  $a_1 = 10,020$ ;  $a_2 = -2,480$ ;  $a_3 = -2,079$ ;  $a_4 = -1,037$ ;  $a_5 = -0,568$ ;  $a_6 = 0,059$ ;  $a_7 = 0,593$ ;  $a_8 = -0,072$ ;  $a_9 = -0,200$ ;  $a_{10} = 0,204$ ;  $a_{11} = 0,202$ ;  $a_{12} = 0,209$  ккал/моль.

В таблице дается сравнение экспериментальных и расчетных значений  $\Delta H_f^\circ$  алкилбензолов (в газообразном состоянии), причем среднее отклонение составляет для 41 соединения 0,12 ккал/моль.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $\Delta H_f^0$  алкилбензолов

Алкилбензол	$\Delta H_f^0$ ккал/моль		Алкилбензол	$\Delta H_f^0$ ккал/моль	
	эксп.	расч.		эксп.	расч.
Метилбензол	11,95	11,95	1-метил-4-изопропил-бензол	-6,90	-6,79
Этилбензол	7,12	7,12	1,2-диметил-3-этил-бензол	-7,11	-7,11
1,2-диметилбензол	4,54	4,67	1,2-диметил-4-этил-бензол	-7,61	-7,89
1,3-диметилбензол	4,12	4,01	1,3-диметил-2-этил-бензол	-7,11	-7,10
1,4-диметилбензол	4,29	3,88	1,3-диметил-4-этил-бензол	-7,91	-7,89
Н-пропилбензол	1,87	1,97	1,3-диметил-5-этил-бензол	-8,50	-8,43
Изопропилбензол	0,94	0,86	1,4-диметил-2-этил-бензол	-7,91	-7,89
1-метил-2-этилбензол	0,29	0,04	1,2,3,4-тетраметил-бензол	-10,02	-10,23
1-метил-3-этилбензол	-0,46	-0,62	1,2,3,5-тетраметил-бензол	-10,71	-10,89
1-метил-4-этилбензол	-0,73	-0,74	1,2,4,5-тетраметил-бензол	-10,82	-11,82
1,2,3-триметилбензол	-2,29	-2,68	Н-пентилбензол	-8,23	-8,21
1,2,4-триметилбензол	-3,33	-3,47	Н-гексилбензол	-13,15	-13,17
1,3,5-триметилбензол	-3,84	-4,00	Н-гептилбензол	-18,08	-18,09
Н-бутилбензол	-3,30	-3,36	Н-октилбензол	-23,00	-23,03
Изобутилбензол	-5,15	-4,67	1,2,3,4,5-пентаметил-бензол	-17,80	-17,25
Втор-бутилбензол	-4,17	-4,41	1,2,3,4,5,6-гексаметил-бензол	-25,26	-24,88
Трет-бутилбензол	-5,42	-5,42			
1,2-диэтилбензол	-4,53	-4,58			
1,3-диэтилбензол	-5,22	-5,25			
1,4-диэтилбензол	-5,32	-5,37			
1-метил-2-пропилбензол	-5,17	-5,10			
1-метил-3-пропилбензол	-5,86	-5,77			
1-метил-4-пропил-бензол	-5,97	-5,91			
1-метил-2-изопропил-бензол	-6,10	-6,01			
1-метил-3-изопропил-бензол	-6,79	-6,68			

Экспериментальные данные для алкилбензолов  $C_{11}H_{16}$  и выше практически отсутствуют. По нашей формуле рассчитаны энергии образования  $\Delta H_f^0$  (в газообразном состоянии) для всех изомеров  $C_{11}H_{16}$ :

$H_f^0$ , ккал/моль	$H_f^0$ , ккал/моль
и-пентилбензол . . . . . - 8,21	1-метил-2-изобутил-бензол . . . . . -11,742
(2-метилбутил) бензол . . . . . - 9,501	1-этил-2-пропилбензол . . . . . - 9,727
изопентилбензол . . . . . -10,128	1-этил-3-пропилбензол . . . . . -10,396
третпентилбензол . . . . . -10,131	1-этил-4-пропилбензол . . . . . -10,510
неопентилбензол . . . . . -12,133	1-этил-2-изопропилбензол . . . . . -10,633
(1,2-диметилпропил) бензол . . . . . -11,120	1-этил-3-изопропилбензол . . . . . -11,304
(1-этилпропил) бензол . . . . . - 9,200	1-этил-4-изопропилбензол . . . . . -11,411
(1-метилбутил) бензол . . . . . - 9,259	1,4-диметил-5-пропил-бензол . . . . . -13,041
1-метил-4-бутилбензол . . . . . -11,219	1,3-диметил-5-пропил-бензол . . . . . -13,580
1-метил-3-бутилбензол . . . . . -11,098	1,3-диметил-6-пропил-бензол . . . . . -13,034
1-метил-2-бутилбензол . . . . . -10,431	1,2-диметил-5-пропил-бензол . . . . . -13,036
1-метил-4-третбутил-бензол . . . . . -13,072	1,2-диметил-6-пропил-бензол . . . . . -12,248
1-метил-3-третбутил-бензол . . . . . -12,958	1,5-диметил-6-пропил-бензол . . . . . -13,745
1-метил-2-третбутил-бензол . . . . . -12,289	1,3-диметил-5-изопропил-бензол . . . . . -14,286
1-метил-4-вторбутил-бензол . . . . . -12,061	1,3-диметил-6-изопропил-бензол . . . . . -13,731
1-метил-3-вторбутил-бензол . . . . . -11,947	1,2-диметил-5-изопропил-бензол . . . . . -13,435
1-метил-2-вторбутил-бензол . . . . . -11,278	1,5-диметил-6-изопропил-бензол . . . . . -13,356
1-метил-4-изобутил-бензол . . . . . -12,533	
1-метил-3-изобутил-бензол . . . . . -12,412	

1,2-диметил-3-изопропил-бензол . . . . .	-12,958	бензол . . . . .	-15,107
1-метил-2,5-диэтилбензол . . . . .	-12,858	1,2,4-триметил-3-этил-бензол . . . . .	-14,445
1-метил-2,4-диэтилбензол . . . . .	-12,312	1,3,5-триметил-6-этил-бензол . . . . .	-15,103
1-метил-2,6-диэтилбензол . . . . .	-11,524	1,2,4-триметил-5-этил-бензол . . . . .	-15,233
1-метил-4,5-диэтилбензол . . . . .	-12,310	1,2,3-триметил-4-этил-бензол . . . . .	-14,440
1-метил-5,5-диэтилбензол . . . . .	-11,522	1,2,3,4,5-пентаметилбензол . . . . .	-17,85
1,3,4-триметил-5-этил-бензол . . . . .	-15,112		
1,2,3-триметил-5-этил-бензол . . . . .	-15,112		

Хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин приводит к уверенности, что результаты расчета будут мало отличаться от истинных величин.

### ЛИТЕРАТУРА

- Сейфер А. Л., Смоленский Е. А., Кочарова Л. В. В сб.: «Теплофизические характеристики веществ» (Серия: «Физические константы и свойства веществ»), вып. 1. М., Изд-во стандартов, 1968.
- Смоленский Е. А., Кочарова Л. В. ЖФХ, 39, 1969.

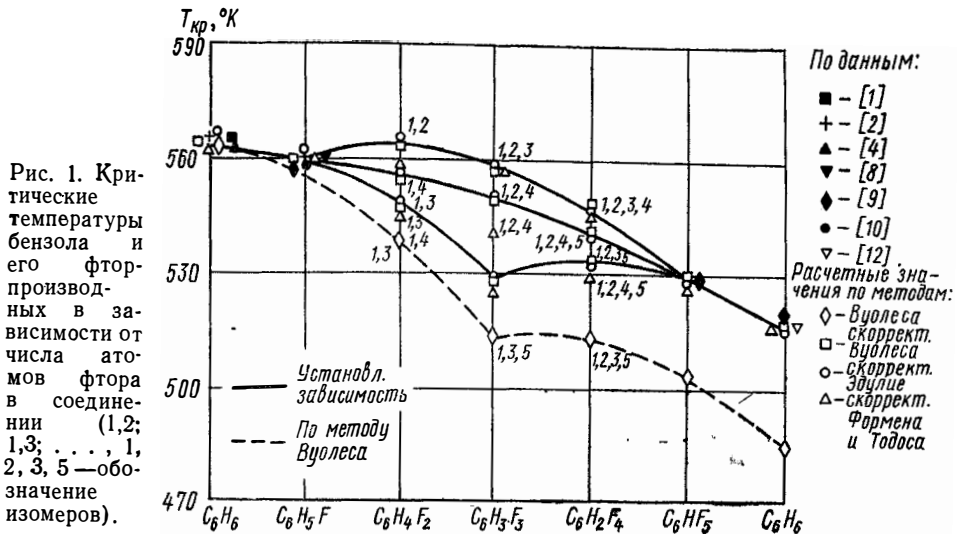
УДК 541.27

П. А. Котляревский, В. Б. Дерман

## КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА И ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ФТОРПРОИЗВОДНЫХ

Целью настоящей работы является определение критической температуры бензола и его фторпроизводных ряда  $C_6H_6-C_6F_6$  на основе обобщения имеющихся экспериментальных данных и анализа методов расчетного определения  $T_{кр}$ .

Ряд  $C_6H_6-C_6F_6$  включает тринадцать веществ: бензол  $C_6H_6$ , фторбензол  $C_6H_5F$ , 1,2-; 1,3-; 1,4-дифторбензолы  $C_6H_4F_2$ , 1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,5-трифторбензолы  $C_6H_3F_3$ , 1,2,3,4-; 1,2,4,5-; 1,2,3,5-тетрафторбензолы  $C_6H_2F_4$ , пентафторбензол  $C_6HF_5$  и гексафторбензол  $C_6F_6$ .



Наиболее изученными являются критические температуры бензола и фторбензола, по которым есть достаточно надежные экспериментальные данные [1—12], хорошо согласующиеся друг с другом (до 0,5%). В литературе имеются также сведения о критической температуре пентафторбензола [9] и гексафторбензола [9, 12]. Авторы указывают точность данных до 0,5%. Имеющиеся экспериментальные данные о  $T_{кр}$  исследуемых веществ показаны на рис. 1. Для остальных веществ по критическим параметрам нет никаких данных.

В отличие от критических температур, температуры кипения  $t_{кип}$  экспериментально исследованы для всех указанных веществ, за исключением 1,2,3-трифторбензола [1,3,6—9,12—32]. Результаты анализа и обобщения данных о  $t_{кип}$  представлены на рис. 2, из которого видно, что в изменении  $t_{кип}$  в зависимости от числа атомов фтора в бензольном кольце наблюдаются определенные закономерности. Точность принятых в настоящей работе значений  $t_{кип}$  находится в пределах погрешности измерений. Значение  $t_{кип}$  1,2,3- $C_6H_3F_3$  принято ориентировочным, исходя из выявленных закономерностей.

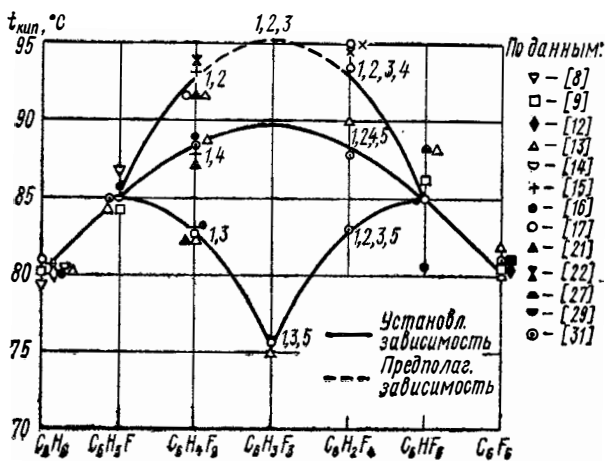


Рис. 2. Температуры кипения бензола и его фторпроизводных в функции от числа атомов фтора в соединении (1,2; 1,3; ... 1,2,3,5 — обозначение изомеров).

Ряд авторов [7, 8, 33—35] основывают расчет  $T_{кр}$  на аддитивных свойствах величины  $\Theta = \frac{T_{кип}}{T_{кр}}$  для молекул различной структуры, предлагая формулы и таблицы для расчета  $\Theta$  по вкладам атомов и групп.

На основании принятых значений  $T_{кип}$  нами были рассчитаны критические температуры ряда веществ четырьмя методами: Риделя, Эдулие, Лидерсена и Воулеса. Эти методы по классификации Бретшнайдера [7] принадлежат ко второй группе методов, позволяющих рассчитать свойства веществ на основании каких-либо экспериментальных данных (в данном случае  $T_{кип}$ ). Принятые значения  $T_{кип}$  и  $T_{кр}$  для ряда  $C_6H_6—C_6F_6$  приведены ниже:

	$T_{кип}$ , °C	$T_{кр}$ , °C
$C_6H_6$	353,25	562,6
$C_6H_5F$	358,15	560,0
1,2- $C_6H_4F_2$	366,15	563,3
1,3- $C_6H_4F_2$	356,05	548,4
1,4- $C_6H_4F_2$	361,55	556,6
1,2,3- $C_6H_3F_3$	368,35*	558,4

\* Значение найдено интерполяцией.

	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{K}$
1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ . . . . .	362,95	550,4
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ . . . . .	348,65	528,8
1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ . . . . .	366,15	547,6
1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ . . . . .	361,75	541,1
1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$ . . . . .	356,15	532,8
$\text{C}_6\text{HF}_5$ . . . . .	358,15	529,15
$\text{C}_6\text{F}_6$ . . . . .	553,45	516,7

Анализ показал, что методы «второй группы» являются весьма надежными для многих соединений, в том числе для соединений бензольных рядов\*.

Согласно методу Риделя величина  $\Theta$  вычисляется как

$$\Theta = 0,574 + \Sigma \Delta \Theta_1, \quad (1)$$

по Эдулие, Лидерсену и Воулесу  $\Theta$  определяется соответственно:

$$\Theta = \frac{\Sigma \Delta \Theta_2}{100}, \quad (2)$$

$$\Theta = 0,567 + \Sigma \Delta \Theta_3 - (\Sigma \Delta \Theta_3)^2, \quad (3)$$

$$\Theta = \Sigma \Delta \Theta_4, \quad (4)$$

где доли  $\Delta \Theta_1$ ,  $\Delta \Theta_2$ ,  $\Delta \Theta_3$ ,  $\Delta \Theta_4$  определяются по перечисленным методам.

Результаты расчета выявили, что метод Риделя для указанных веществ приводит к неверным результатам (расхождения порядка 20%).

Методы Лидерсена, Эдулие и Воулеса дают хорошее совпадение с экспериментальными значениями  $T_{\text{кр}}$  лишь для бензола и фторбензола. Однако по мере увеличения количества атомов фтора в бензольном кольце погрешность определения  $T_{\text{кр}}$  возрастает и для гексафторбензола достигает 7% (30 град) (см. рис. 1, где для иллюстрации приводятся расчетные значения по методу Воулеса).

Подобные расхождения, по-видимому, можно объяснить тем, что при определении вкладов фтора для бензольных соединений авторы использовали экспериментальные данные лишь о фторбензоле. Поэтому, указанные методы нуждаются в корректировке для многозамещенных фторпроизводных бензола. Для этой цели нами были использованы экспериментальные данные о критической температуре гексафторбензола. В предположении, что вклады долей атомов фтора в величину  $\Theta$  изменяются по линейному закону в зависимости от числа атомов фтора, были определены соответствующие значения этих долей для веществ ряда  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} - \text{C}_6\text{F}_6$  (см. таблицу). Проверка по пентафторбензолу показала, что расчетные значения  $T_{\text{кр}}$ , полученные скорректированными методами Воулеса и Эдулие, составляют соответственно 529,02 и 529,49°K, тогда как экспериментальное значение  $T_{\text{кр}} = 529,15 \pm 1^\circ\text{K}$  [9]. Это свидетельствует о надежности значений долей, полученных для исследуемого ряда веществ на основании принятой линейной закономерности.

Для проверки расчетных данных был использован метод Формена и Тодоса [36], поскольку он позволяет определить  $T_{\text{кр}}$  с учетом различия между изомерами. Результаты расчета также подтвердили справедливость предположения о влиянии числа атомов фтора на критические параметры (погрешность  $T_{\text{кр}}$  для  $\text{C}_6\text{F}_6$  составила  $\sim 8\%$ ).

\* К сожалению, воспользоваться другими известными методами, базирующимися на экспериментальных данных о различных теплофизических характеристиках веществ, не представляется возможным из-за отсутствия исходных данных.

Такие расхождения являются значительными. Поэтому аналогично описанному были скорректированы доли вкладов атомов фтора в вандер-ваальсовские константы  $a$  и  $b$  и по ним рассчитаны  $T_{кр}$  для всех соединений (см. рис. 1).

Анализ результатов, полученных различными методами показывает, что для веществ 1,2; 1,2,3-; 1,2,3,4-х и 1,3-; 1,3,5-; 1,2,3,5-х все используемые методы с учетом коррективки дают хорошо согласующиеся результаты (отклонения не превышают 0,6%). Лишь для веществ 1,4-; 1,2,4- и 1,2,4,5-х метод [36] дает несколько отличные результаты. Следует отметить, что метод Формена и Тодоса, принадлежащий по Бретшнайдеру [7] к первой группе, т. е. учитывающий только структурную формулу вещества, обладает существенным недостатком, так как для некоторых изомеров многозамещенных бензольных соединений (например 1,2,4,5- и 1,2,3,5-х) значения  $T_{кр}$  получаются одинаковыми.

Скорректированные аддитивные доли атомов фтора для определения  $T_{кр}$  ряда  $C_6H_5F - C_6F_6$

Вещество	$\Delta\theta_2$	$\Delta\theta_4$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
	по расчетным методам			
	Эдулие	Воулеса	Формена и Тодоса	
$C_6H_5F$	29,75	0,2987	4210	7,2200
$C_6H_4F_2$	29,70	0,2983	4022	7,3345
$C_6H_3F_3$	29,65	0,2979	3833	7,4495
$C_6H_2F_4$	29,60	0,2975	3645	7,5650
$C_6HF_5$	29,55	0,2971	3455	7,6810
$C_6F_6$	29,50	0,2968	3265	7,7963

Окончательные значения  $T_{кр}$  (см. таблицу) приняты из расчетов по скорректированным методам Эдулие и Воулеса, поскольку эти независимые методы основываются на экспериментальных данных о  $T_{кип}$  и дают результаты, хорошо согласующиеся друг с другом, а также со значением  $T_{кр}$ , полученным скорректированным методом Формена и Тодоса. Погрешность принятых значений  $T_{кр}$ , рассчитанных различными методами, не превышает 1%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
2. Kobe K. A., Lynn R. E. «Chem. Rev.», 52, 117 (1953).
3. Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing co., 1956.
4. Connolly J. F., Kandalic G. A. «J. Chem. and Eng. Data», 7, N 1, 137 (1962).
5. Cheng D. C.-H.; Mc Coubrey J. C., Phillips D. G. «Trans. Farad. Soc.», 58, N 2, 224 (1962).
6. Барон Н. М., Квят Э. И., Подгорная Е. А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. М., «Химия», 1965.
7. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М., «Химия», 1966.
8. Рид Р. К., Шервуд Т. К. Свойства газов и жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1964.
9. Patrick C. R., Prosser G. S. «Trans. Farad. Soc.», 60, N 4, 700 (1964).
10. Douslin D. R., Moore R. T., Dawson J. R., Wadlington G. «J. Am. Chem. Soc.», 80, N 9, 2031 (1958).
11. Мелвин Хьюз Э. А. Физическая химия. т. I, II, М., ИИЛ, 1962.
12. Counsell J. F., Greend J. H.-S., Hales Martin. «Trans. Farad. Soc.», 61, N 2, 212 (1965).
13. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М., Госхимиздат, 1961.

14. Каррер П. Курс органической химии. М., Гостехиздат, 1960.
15. Shimann G. Organische Fluorverbindungen, ihrer Bedeutung für die Technik, Steinkopff, Darmstadt, 1951.
16. Справочник химика, т. II, М., Госхимиздат, 1951.
17. Pavlath A. E., Leffler A. J. Aromatic Fluorine compounds. New York, 1964.
18. Jordan T. E. Vapor Pressures of Organic Compounds. Interscience Publishers Ins. New York, 1954.
19. Dreisbach R. R. Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in chemistry, Ser., 15, 1955.
20. Фтор и его производные. Под ред. Дж. Саймонса, т. I, 1953; т. II, 1956.
21. Fukui Ken-ichi, Kitano Hisao, Osaka Taichiro, Inamoto Yoshiaki, Shioji Samon. «J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Ser.», 79, N 9, 1120 (1958).
22. Scott D. W., Messerly J. E., Mc Cullough. 3.P. «J. Chem. Phys.», 38, N 2, 532 (1963).
23. Finger G. C., Oesterling R. E. «J. Am. Chem. Soc.», 78, N 11, 2593 (1956).
24. Florin R. E., Pummer W. J., Wall L. A. «J. Res. Nat. Bur. Standards», 62, N 3, 119 (1959).
25. Pummer W. J., Florin R. E., Wall L. A. «J. Res. Nat. Bur. Standards», 62, N 3, 113 (1959).
26. Nield E., Stephens R., Tatlow J. C. «J. Chem. Soc.», 166, Jan., 1959.
27. Stephens R., Tatlow J. C. «Chemistry and Industry», N 25, 821 (1957).
28. Nield E., Stephens R., Tatlow J. «J. Chem. Soc.», 3800, Oct., 1960.
29. Pummer W. J., Wall L. A. Пат. США, кл. 260—650, № 3046313, опубли. 24.07.62.
30. Desirant Y. «Bull. Soc. Chim. Belges», 67, N 11—12, 676 (1958).
31. Desirant Y. «Bull. Cl. Sec. Acad. Roy. Belgique», 41, N 7, 759 (1955).
32. Goudsell J. A., Stasey M., Tatlow J. C. «Nature», 178, N 4526, (1956).
33. Riedel L. «Z. Electrochem.», 53, 222 (1949).
34. Riedel L. «Chem. Ing. Techn.», 24, 353 (1952); 26, 259 (1954); 28, 419 (1956).
35. Gambill W. R. «Chem. Eng.», 66, N 12, 181 (1959); N 14, 157 (1959).
36. Forman J. Ch., Thodos G. «AIChE Journal», 4, 356 (1958); 6, 206 (1960).

УДК 541.27

*В. П. Онищенко, В. А. Абовский*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЛОВ В ИДЕАЛЬНО-ГАЗОВОМ СОСТОЯНИИ

В настоящей работе на основе анализа исследований различных авторов проведено переотнесение частот колебаний с согласованием их между собой и соответствующими колебаниями в других галогенароматических молекулах. Полученное отнесение обсуждается ниже и приведено в табл. 1.

Колебания, не наблюдаемые в спектрах, отнесены к условным значениям частот (приведены в скобках табл. 1). Они получены с использованием правила неравенства [1], правила сумм и методики приближенного расчета частот Маслова [2]. Данные о структурах исследуемых молекул заимствованы из работ [3, 4].

Термодинамические функции  $H_T^0 - H_0^0$ ,  $s_p^0$ ,  $c_p^0$  рассчитывались в приближении «гармонический осциллятор—жесткий ротатор» [5, 6] для температур 200—1200°K с интервалом в 10 град. Результаты представлены с интервалом в 100 град в табл. 2 и в виде полиномов

$$A(x) = a_0 + a_1x + \dots + a_8x^8 \text{ при } x = 10^{-3^\circ\text{K}},$$

коэффициенты которых содержатся в табл. 3.



## Колебательные спектры фторированных бензолов

$C_6H_6$	$C_6H_5F$	$O-C_6H_4F_2$	$m-C_6H_4F_2$	$p-C_6H_4F_2$	1, 2, 4- $C_6H_3F_3$	1, 3, 5- $C_6H_3F_3$	1, 2, 3, 4- $C_6H_2F_4$	1, 2, 5- $C_6H_2F_4$	$C_6H_2F_4$	$C_6HF_5$	$C_6F_6$
$a_13062$	$a_13101$	$a_13092$	$a_13096$	$a_13084$	$a_13094$	$a_13111$	$a_13090$	$a_13090$	$a_13097$	$a_13105$	$a_11655$
3060	3067	3053	3086	3050	3094	3081	1032	1631	3088	1648	1530
3054	3044	1610	3087	1617	3062	1620	1522	1523	1643	1514	1490
1596	1596	1514	1608	1511	1628	1471	1328	1405	1439	1410	1323
1480	1499	1200	1456	1245	1518	1350	1211	1200	1374	1286	1157
1309	1220	1277	1286	1225	1441	1122	1162	1124	1225	1075	1006
1177	1157	1152	1066	1142	1376	1010	1048	997	748	718	640
1150	1022	1024	1008	1012	1308	993	682	786	700	578	559
1037	1008	762	735	859	1250	578	460	580	487	470	443
992	808	567	524	740	1204	502	325	(450)	(384)	325	315
606	519	295	331	451	1143	326	268	310	280	272	264
$b_23054$	$b_23091$	$b_23070$	$b_23096$	$b_23084$	1098	$b_23111$	$b_23070$	$b_23080$	$b_21643$	$b_21648$	$b_21655$
3047	3058	3060	1621	3077	964	1620	1607	1631	1534	1540	1530
3047	1603	1625	1493	1617	835	1471	1515	1455	1277	1268	1253
1596	1460	1464	1290	1437	781	1400	1402	1240	1196	1182	1157
1480	1323	1294	1265	1285	728	1122	1239	1176	1164	1138	1006
1346	1236	1212	1158	1285	586	1000	988	1050	1125	953	691
1177	1157	1103	1123	1085	503	993	747	641	853	688	443
1037	1066	857	954	635	441	502	489	510	635	436	315
1010	614	547	514	427	341	500	310	334	(375)	304	264
606	405	437	478	350	288	326	291	258	(284)	247	208
$b_11970$	$b_11997$	$b_11929$	$b_11978$	$b_11928$	$a_2932$	$b_11191$	$b_1803$	$b_1840$	$b_1871$	$b_1838$	$b_1714$
849	894	750	853	833	856	845	597	702	869	697	595
676	754	450	770	692	808	665	374	606	669	556	370
405	685	240	672	508	688	595	170	368	461	(310)	249
$a_2985$	500	$a_2982$	458	375	602	253	$a_2922$	(240)	295	217	215
970	242	843	235	163	456	214	(720)	(144)	140	(132)	125
849	$a_2970$	703	$a_2879$	$a_2943$	327	$a_2845$	(540)	$a_2845$	$a_2600$	$a_2(600)$	$a_2595$
703	826	590	599	800	238	665	(420)	645	417	391	370
405	405	197	251	405	161	214	(160)	205	202	171	125

## Термодинамические функции фторированных бензолов

Вещество	Термодинамическая функция	T, °K										
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	1824,02	3434,91	5777,74	8793,81	12363,9	16379,8	20758,5	25437,1	30367,1	35510,0	40834,1
	$S_T^0$ , кал/(моль·град)	57,9653	64,4001	71,0900	77,7946	84,2899	90,4726	96,3146	101,822	107,014	111,914	116,546
	$C_p^0$ , кал/(моль·град)	12,6937	19,7496	26,9812	33,1307	38,0893	42,0925	45,3771	48,1146	50,4221	52,3826	54,0577
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2022,61	3906,79	6542,23	9840,94	13675,8	17936,7	22540,0	27423,3	32539,2	37850,3	43326,8
	$S_T^0$ , кал/(моль·град)	64,8721	72,4084	79,9402	87,2761	94,2547	100,815	106,958	112,706	118,095	123,155	127,919
	$C_p^0$ , кал/(моль·град)	15,1156	22,6602	29,8802	35,8737	40,6394	44,4401	47,5228	50,0656	52,1903	53,9826	55,5052
O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2279,23	4444,29	7365,25	10933,3	15018,3	19510,6	24327,3	29406,5	34701,5	40175,8	45800,9
	$S_T^0$ , кал/(моль·град)	68,4635	77,1348	85,4888	93,4265	100,862	107,779	114,207	120,187	125,764	130,980	135,874
	$C_p^0$ , кал/(моль·град)	17,7313	25,5552	32,6664	38,4708	43,0464	46,6636	49,5680	51,9387	53,9001	55,5399	56,9224
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2226,84	4382,02	7304,08	10877,1	14967,7	19464,9	24285,2	29366,7	34662,9	40137,6	45762,4
	$S_T^0$ , кал/(моль·град)	68,1418	76,7707	85,1274	93,0761	100,522	107,447	113,879	119,862	125,440	130,657	135,550
	$C_p^0$ , кал/(моль·град)	17,5351	25,5282	32,7043	38,5272	43,1002	46,7063	49,5976	51,9562	53,9075	55,5396	56,9164

Вещество	Термодинамическая функция	T, °K										
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2253,83	4423,68	7354,96	10933,0	15026,5	19525,8	24348,0	29431,7	34730,2	40207,4	45834,8
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	66,8985	75,5875	83,9711	91,9311	99,3818	106,310	112,745	118,730	124,311	129,530	134,426
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	17,6990	25,6484	32,7717	38,5638	43,1234	46,7258	49,6178	51,9785	53,9319	55,5654	56,9430
1, 2, 4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2491,51	4967,95	8242,14	12160,8	16576,6	21374,0	26468,8	31799,8	37322,0	43001,1	48224,5
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	71,4603	81,3834	90,7526	99,4733	107,512	114,901	121,700	127,977	133,793	139,205	144,259
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	20,3770	28,9861	36,2302	41,8938	46,2304	49,5794	52,2154	54,3308	56,0562	57,4822	58,6731
1, 3, 5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2485,79	4914,80	8105,53	11929,6	16254,1	20968,8	25990,6	31257,9	36724,4	42354,8	48121,5
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	69,4615	79,1990	88,3296	96,8395	104,712	101,973	118,674	124,876	230,633	135,999	141,016
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	20,1616	28,2851	35,3064	40,9494	45,3555	48,8011	51,5335	53,7357	55,5363	57,0262	58,2713
1, 2, 3, 4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2797,82	5561,89	9073,75	13187,3	16663,1	22726,0	27965,7	33432,2	39080,7	44877,1	50794,9
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	74,8732	85,9673	96,0239	105,181	113,530	121,159	128,153	134,588	140,538	146,061	151,210
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	23,3633	31,6357	38,3589	43,6941	47,8472	51,0779	53,6169	55,6399	57,2736	58,6092	59,7129

Вещество	Термодинамическая функция	T, °K										
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
1, 2, 3, 5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2771,02	5492,85	8983,57	13092,7	17682,5	22942,8	27890,9	33365,6	39021,7	44824,9	50748,9
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	74,9244	85,8451	95,8394	104,986	113,343	120,953	127,987	134,433	140,390	145,920	151,074
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	22,8905	31,3119	38,2469	43,7032	47,9100	51,1594	53,7009	55,7194	57,3462	58,6744	59,7711
1, 2, 4, 5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	2760,62	5503,42	9010,67	13128,7	17722,3	22683,7	27931,2	33404,7	39059,1	44860,4	50782,5
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	73,3562	84,3615	94,4039	103,570	111,934	119,576	126,579	133,024	138,980	144,508	149,660
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	23,0590	31,5171	39,3705	43,7623	47,9315	51,1604	53,6910	55,7040	57,3283	58,6556	59,7523
C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	3088,72	6134,83	9925,91	14301,9	19132,1	24311,5	29760,2	35418,7	41242,8	47199,1	53262,5
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	78,3262	90,5620	101,423	111,166	119,962	127,940	135,212	141,875	148,009	153,685	158,450
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	26,0721	34,4860	41,0746	46,2275	50,2004	53,2552	55,6213	57,4761	58,9500	60,1354	61,1013
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	3429,47	6786,63	10869,2	15509,9	20582,2	25984,7	31639,3	37487,0	43484,5	49599,3	55807,3
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	78,4994	91,9968	103,698	114,033	123,272	131,593	139,140	146,026	152,344	158,171	163,572
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	29,1493	37,5353	43,8497	48,7542	52,5234	55,3982	57,5952	59,2880	60,6074	61,6488	62,4812

Термодинамические функции фторированных бензолов  
и коэффициенты полиномов

Вещество	Термодинамическая функция	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
$C_6H_6$	$h_T^0 - h_O^0,$ кал/моль	-429,015	+17634,8	-91125,7	+424244	-789894	+857303	-558475	+202657	-31548,2
	$s_T^0,$ кал/(моль·град)	+47,9696	+34,5330	+103,350	-142,777	+82,1419	-18,2064	—	—	—
	$c_p^0,$ кал/(моль·град)	+17,4874	-179,544	+1234,17	-3096,03	+4166,83	-3224,99	+1349,41	-236,911	—
$C_6H_5F$	$h_T^0 - h_O^0,$ кал/моль	+168,475	+6657,22	-10447,2	+166889	-290925	+253507	-114303	+21193,2	—
	$s_T^0,$ кал/(моль·град)	+50,1031	+69,9028	+26,7909	-43,2531	+14,5392	—	—	—	—
	$c_p^0,$ кал/(моль·град)	+13,2691	-107,506	+959,337	-2447,21	+3318,92	-2569,67	+1072,80	-187,746	—
$C_6H_4F_2$	$h_T^0 - h_O^0,$ кал/моль	-150,336	+10518,6	-23664,6	+235210	-472335	+521004	-339531	+122612	-18962,6
	$s_T^0,$ кал/(моль·град)	+48,8977	+117,973	-186,946	+648,658	-1381,83	+1707,35	-1233,88	+486,642	-81,1015
	$c_p^0,$ кал/(моль·град)	+11,2999	-59,9269	+789,872	-2195,11	+3265,93	-2911,29	+1551,62	-454,341	+55,8442

Вещество	Термодинамическая функция	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
$C_6H_4F_2$	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	-74,1898	+9149,89	-18154,3	+222809	-454214	+503354	-328516	+118648	-18339,6
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+49,4314	+107,479	-135,285	+506,376	-1139,16	+1445,16	-1059,17	+421,142	-70,5364
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+9,76974	-46,4752	+73,7449	-2070,73	+3071,84	-2712,57	+1423,78	-407,613	+48,4568
$C_6H_4F_2$	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	-61,4836	+8912,58	-14964,7	+210793	-430497	+475786	-309447	+111362	-17153,4
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+47,8680	+109,973	-140,140	+505,741	-1120,77	+1411,60	-1030,06	+408,326	-68,2340
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+9,12692	-34,0231	+663,600	-1847,71	+2674,23	-2274,50	+1129,85	-297,359	+30,7174
1, 2, 4- $C_6H_3F_3$	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+71,7306	+5898,08	+11942,8	+151348	-351706	+408611	-273644	+100543	-15742,5
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+49,9362	+116,949	-78,0186	+256,116	-646,016	+878,420	-670,513	+273,531	-46,6117
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+7,18972	+3,90277	+582,577	-1856,95	+2984,79	-2851,32	+1638,14	-524,226	+71,9464

Вещество	Термодинамическая функция	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
1, 3, 5- -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	-55,4766	+7295,16	+9037,12	+138933	-303318	+335334	-214938	+75893,6	-11457,8
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+46,9868	+132,132	-162,215	+469,377	-964,576	+1175,90	-841,767	+329,262	-54,4678
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+6,43844	+30,2091	+345,786	-988,173	+1252,21	-800,068	+192,734	+37,0789	-20,6748
1, 2, 3, 4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+77,1032	+3174,35	+53991,5	-898,195	-52274,8	+57757,5	-28639,2	+6181,12	-288,642
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+48,1282	+156,452	-155,220	+285,063	-477,848	+524,434	-348,772	+128,476	-20,1758
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+0,13998	+153,087	-281,234	+727,551	-1594,36	+2155,19	-1689,13	+710,557	-124,524
1, 2, 3, 5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+36,8947	+4888,94	+37577,1	+59009,8	-172414	+199,335	-128054	+44695,1	-6633,85
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+49,0273	+151,107	-156,848	+349,544	-666,671	+793,674	-561,544	+217,932	-35,8317
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+4,00887	+87,6424	+103,648	-443,612	+515,902	-191,520	-103,712	+113,121	-28,1327

Вещество	Термодинамическая функция	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
1, 2, 4, 5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+127,788	+2831,15	+51557,9	+14598,2	-89060,3	+105097	-63647,8	+20210,6	-2655,52
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+47,5571	+146,647	-117,266	+204,296	-372,777	+438,979	-306,644	+117,101	-18,9134
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	+0,86626	+132,231	-135,410	+244,280	-677,569	+1099,38	-957,312	+429,275	-78,4185
C <sub>6</sub> HF <sub>5</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+86,5744	+1895,87	+77432,6	-70627,2	+69133,2	-74099,0	+58763,3	-26194,7	+4852,26
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+47,6589	+182,944	-192,303	+284,994	-382,142	+355,500	-206,604	+67,3718	-9,41000
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	-1,86216	+211,007	-560,420	+1454,98	-2752,94	+3312,96	-2399,43	+955,650	-161,002
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	$h_T^0 - h_0^0$ , кал/моль	+69,8909	+629,538	+105737	-163455	+241308	-269183	+192145	-76822,2	+13054,8
	$s_T^0$ , кал/(моль·град)	+42,9334	+218,779	-261,002	+341,502	-342,070	+211,989	-63,1752	+0,38219	+3,00525
	$c_p^0$ , кал/(моль·град)	-5,25727	+299,650	-1039,30	+2826,53	-5119,61	+5855,32	-4067,73	+1568,85	-257,841



## ОТНЕСЕНИЕ ЧАСТОТ

**Бензол:** симметрия  $D_{6h}$ ;  $I = I_A I_B I_C \cdot 10^{-112} = 0,0644 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Отнесения в колебательном спектре бензола до последнего времени считались окончательными, за исключением запрещенных частот типов  $B_{2u}$  и  $A_{2g}$ , которые дискутировались. Детальное исследование линии второго порядка [7] позволяет однозначно отнести эти колебания к значениям  $1309$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Это дало нам возможность вычислить более полные значения термодинамических функций чем полученные ранее [8].

**Гексафторбензол:** симметрия  $D_{6h}$ ;  $I = 10,978 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Фторзамещение в бензоле приводит к появлению фундаментальных полос в области «отпечатков пальцев», что создает значительные трудности в отнесении самых низких частот. В частности, самые низкие частоты неплоских колебаний Стилл [1] относит к значению  $175 \text{ см}^{-1}$ . Его же расчет силовых констант [9] дает для этого колебания значение  $121 \text{ см}^{-1}$ . Аналогичный расчет Нонненмахера [10] приводит к значению частоты  $119 \text{ см}^{-1}$ . Нами для этих колебаний принято значение  $125 \text{ см}^{-1}$ , полученное колориметрически [11].

**Фторбензол:** симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 0,233 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Наиболее полно исследован Скоттом [12], отнесение которого пересмотрено Стиллом [13]. Нами принята интерпретация Стилла.

**Ортодифторбензол:** симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 0,619 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Колебательные спектры этого соединения исследованы в работах [14—16]. Пятая самая высокая частота класса  $a_1$  имеет значения  $1399 \text{ см}^{-1}$  [16],  $1313 \text{ см}^{-1}$  [14],  $1200 \text{ см}^{-1}$  [15]. Расчет силовых констант приводит к значению  $1224 \text{ см}^{-1}$  [15], что говорит в пользу последнего отнесения. Но поскольку соответствующее колебание в  $1, 2, 3, 4\text{-C}_6\text{H}_2\text{F}_4$  отнесено [16] к полосе  $1211 \text{ см}^{-1}$ , эти отнесения вызывают сомнение.

Пятая самая высокая частота класса  $b_2$  относится к значениям  $1348 \text{ см}^{-1}$  [16],  $1294 \text{ см}^{-1}$  [14];  $1252 \text{ см}^{-1}$  [15]. Расчет силовых констант, дающий значение  $1280 \text{ см}^{-1}$  [15], подтверждает отнесение этого колебания скорее к частоте  $1294 \text{ см}^{-1}$ , нежели к частоте  $1252 \text{ см}^{-1}$ . Различные отнесения [14—16] имеют частоты  $450 \text{ см}^{-1}$ ;  $437 \text{ см}^{-1}$ ;  $597 \text{ см}^{-1}$ ;  $547 \text{ см}^{-1}$ ;  $590 \text{ см}^{-1}$  (классы  $a_2$  и  $b_1$ ).

Особо следует отметить интерпретацию самых низких частот неплоских колебаний. В классе  $a_2$   $196 \text{ см}^{-1}$  [14],  $240 \text{ см}^{-1}$  [15]; в классе  $b_1$   $195 \text{ см}^{-1}$  [16],  $197 \text{ см}^{-1}$  [15],  $298 \text{ см}^{-1}$  [14]. Расчет силовых констант [10] этих классов колебаний приводит к значениям  $176 \text{ см}^{-1}$  в классе  $a_2$  и  $254 \text{ см}^{-1}$  в классе  $b_1$ , что позволяет сделать однозначное отнесение колебаний (см. табл. 1).  $\sum_1^{30} v_i^2 = 63,60 \cdot 10^6$ .

**Метадифторбензол:** симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 0,785 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Колебание  $A_{2g}$  (класс  $b_2$ ) Фергюссон [17] и Варзани [18] относят к полосе  $1339 \text{ см}^{-1}$ , но с позиций правила неравенства это вызывает сомнение. Более того, это колебание характерно для дизамещений в кольцах:  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCI}$   $1287 \text{ см}^{-1}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCI}$   $1288 \text{ см}^{-1}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$   $1294 \text{ см}^{-1}$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$   $1295 \text{ см}^{-1}$  и в  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$  следует ожидать частоту  $1290 \text{ см}^{-1}$ .

Самое низкое колебание класса  $a_2$  в работе [14] отнесено к значению  $271 \text{ см}^{-1}$ , в работах [17, 18] — к  $251 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что расчет силовых констант [10] приводит к значению  $231 \text{ см}^{-1}$ , которое авторами относится к наблюдаемой полосе при  $248 \text{ см}^{-1}$ , мы приняли частоту  $251 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCI}$  это колебание относится [18] к частоте  $245 \text{ см}^{-1}$ .  $\sum_1^{30} v_i^2 = 63,97 \cdot 10^6$ .

**Парадифторбензол:** симметрия  $D_{2h}$ ,  $I = 0,655 \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ . Наиболее полно исследовался в работах [9, 14, 16, 18], однако имеется ряд неточно-

стей в отнесениях этих авторов. Самая высокая частота класса  $b_1$  составляет в работах [18]  $887 \text{ см}^{-1}$ , в работах [9, 14, 16]  $928 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что в  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{FCI}$  это колебание имеет характеристичную частоту  $936 \text{ см}^{-1}$ , более правильным можно считать второе отнесение. Вызывает сомнение значение  $186 \text{ см}^{-1}$  [9, 16] для самой низкой частоты класса  $b_1$ . Наблюдаемая полоса при  $163 \text{ см}^{-1}$  [14] и расчетное значение частоты этого колебания, равное  $168 \text{ см}^{-1}$  [9], являются более правильными.

$$\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 63,58 \cdot 10^6,$$

*1,2,3-трифторбензол:* симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 1,478 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Спектральное исследование никем не проводилось.

*1,2,4-трифторбензол:* симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 1,711 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Принято отнесение, данное в работе [19].  $\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 51,96 \cdot 10^6$ .

*1,3,5-трифторбензол:* симметрия  $D_{3h}$ ,  $I = 2,267 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Принято отнесение Стилла [16] со значениями неактивных частот, предложенных в работе [20];  $\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 54,26 \cdot 10^6$ .

*1,2,3,4-тетрафторбензол:* симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 3,174 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Исследование колебательного спектра проведено только в работе [16]. Единственное сомнение вызывает отнесение второй самой низкой частоты класса  $b_2$  к значению  $310 \text{ см}^{-1}$ , учитывая, что соответствующее колебание в  $\text{C}_6\text{F}_6$  составляет  $315 \text{ см}^{-1}$ . ненаблюдаемые колебания класса  $a_2$  отнесены нами к условным значениям частот  $\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 43,85 \cdot 10^6$ .

*1,2,3,5-тетрафторбензол:* симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 3,842 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Следуя правилу неравенства, две самые низкие частоты класса  $b_1$  должны лежать в интервалах  $249-215 \text{ см}^{-1}$  и  $163-125 \text{ см}^{-1}$ . Последнюю низкую частоту в [16] относят к значению  $186 \text{ см}^{-1}$ . Нами она отнесена к условным значениям  $240 \text{ см}^{-1}$  и  $144 \text{ см}^{-1}$ . Аналогично отнесены две ненаблюдаемые частоты класса  $a_1$ ;  $\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 43,54 \cdot 10^6$ .

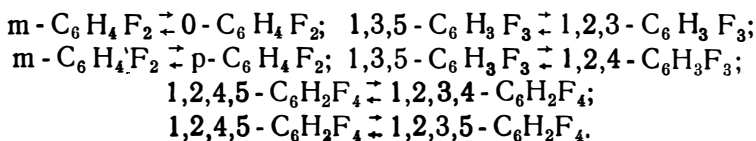
*1,2,4,5-тетрафторбензол:* симметрия  $D_{2h}$ ,  $I' = 3,637 \text{ э}^3 \cdot \text{см}^6$ . Результаты спектрального исследования представлены в работе [17], переотнесение с расчетом силовых констант дано в литературе [9, 21]. Вызывает сомнение отнесение самой низкой частоты класса  $a_2$  к  $140 \text{ см}^{-1}$  и исключение из списка фундаментальных частот  $202 \text{ см}^{-1}$ . Следуя правилу неравенства, полосы  $202 \text{ см}^{-1}$ ,  $140 \text{ см}^{-1}$  интерпретированы нами как самые низкие в классах  $a_2$  и  $b_1$  соответственно.

$$\sum_{1}^{30} \nu^2_i = 43,77 \cdot 10^6.$$

*Пентафторбензол:* симметрия  $C_{2v}$ ,  $I = 6,499$ . Принято отнесение [21], ненаблюдаемые колебания отнесены к условным значениям частот.

## РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Для полного исследования термодинамических функций в связи с наличием реакции изомеризации в ди-, три-, тетрафторбензолах представляет интерес рассчитать мольные доли изомеров положения в их смеси. Расчет производился методами теории химического равновесия для реакции



Значения равновесных мольных долей изомеров положения

Равновесные мольные доли изомеров положения	T, °K										
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$x_0$	0,00005	0,00102	0,00432	0,01016	0,01785	0,02658	0,03571	0,04479	0,05356	0,06186	0,06960
$x_m$	0,74955	0,62838	0,55952	0,51555	0,48459	0,46126	0,44285	0,42784	0,41531	0,40464	0,39540
$x_p$	0,25039	0,37060	0,43616	0,47428	0,49756	0,51215	0,52144	0,52737	0,53112	0,53350	0,53500
$x_{1,2,3}$	0,00002	0,00059	0,00295	0,00769	0,01447	0,02262	0,03151	0,04065	0,04972	0,05852	0,06693
$x_{1,2,4}$	0,00350	0,01603	0,03291	0,04904	0,06252	0,07320	0,08151	0,08796	0,09298	0,09691	0,10002
$x_{1,3,5}$	0,99648	0,98338	0,96414	0,94327	0,92301	0,90417	0,88608	0,87139	0,85730	0,84457	0,83306
$x_{1, 2, 4, 5}$	0,76978	0,74097	0,72084	0,70580	0,69473	0,68690	0,68179	0,67895	0,67793	0,67843	0,68017
$x_{1, 2, 3, 5}$	0,22888	0,25078	0,25901	0,25989	0,25640	0,25012	0,24189	0,23225	0,22162	0,21020	0,19824
$x_{1, 2, 3, 4}$	0,00134	0,00825	0,02015	0,03431	0,04887	0,06298	0,07631	0,08880	0,10045	0,11136	0,12159

В литературе [22] имеются экспериментальные данные о стандартных теплотах образования только для  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ , о-, м-, р- $C_6H_4F_2$ ;  $C_6F_6$ , поэтому возникла необходимость расчета теплот образования три- и тетрафторбензолов. Следует ожидать, что различие теплот образования изомеров обусловлено в основном различием энергии диполь-дипольного отталкивания связей  $C-F$ , в силу большой электроотрицательности атома F. Однако анализ силовых констант фторированных бензолов указывает [23] на усиление связи  $C-F$  в  $C_6F_6$  по сравнению с другими молекулами. Действительно, энергия связи  $C-F$  в  $C_6H_5F$  составляет 132,0 ккал/моль, а в  $C_6F_6$  145,0 ккал/моль [24]. Таким образом, если использовать инкремент вклада фторзамещения в теплоту образования фторбензола для расчета теплот образования при последующих замещениях фтором, мы заранее должны ожидать заниженный результат по сравнению с экспериментальным значением теплоты образования по крайней мере для  $C_6H_5F$  и  $C_6F_6$ . Такой расчет приводит к  $\Delta h^{\circ}_{298,15}(C_6F_6) = -258,0$  ккал/моль, эксперимент дает значение  $-220,4$  ккал/моль; энергия диполь-дипольного отталкивания, согласно расчету [25], равна для  $C_6F_6$  22 ккал/моль.

С другой стороны, анализ теплот образования для других замещений в бензоле показал, что такое завышение истинного значения теплоты образования по сравнению с расчетным, не объяснимое полностью диполь-дипольным отталкиванием, наступает только при полном замещении в кольце, что, видимо, обусловлено резким изменением энергии связей при полном замещении. В частности, инкременты теплот образования при метильном замещении в бензоле равны  $\sim 7,00$  ккал/моль для  $C_6H_5$  ( $CH_3$ ),  $C_6H_2$  ( $CH_3$ )<sub>4</sub>, а в  $C_6$  ( $CH_3$ )<sub>6</sub> он гораздо меньше. Таким образом, и в изомерах фторзамещений следует ожидать внутримолекулярного отталкивания, которое обуславливает основное отличие их теплот образования. Используя расчеты энергии диполь-дипольного взаимодействия, проведенные автором [25], мы определили теплоты образования три- и тетрафторбензолов:

$\Delta h^{\circ}_{298,15}$	теплота образования, ккал/моль
1,2,3- $C_6H_3F_3$ . . . . .	-112,98
1,2,4- $C_6H_3F_3$ . . . . .	-115,08
1,3,5- $C_6H_3F_3$ . . . . .	-116,88
1,2,3,4- $C_6H_2F_4$ . . . . .	-155,280
1,2,3,5- $C_6H_2F_4$ . . . . .	-157,280
1,2,4,5- $C_6H_2F_4$ . . . . .	-157,480

Уточнение значений теплот образования требует, видимо, более точного расчета энергии взаимодействия в молекулах, расчета методами молекулярных орбит влияния замещения в кольце на суммарную энергию связей.

Слабое различие вкладов колебаний в термодинамические функции изомеров положения позволило в целях определения составов рассчитать термодинамические функции 1,2,3- $C_6H_3F_3$  по колебательному спектру 1,3,5- $C_6H_3F_3$ . Результаты расчетов приведены в табл. 4. Все расчеты выполнены на электронно-вычислительной машине «Урал-2».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Steele D., Whiffen D. «Trans. Farad. Soc.», 55, N 3 (1959).
2. Маслов П. Г., Маслов Ю. П. «Оптика и спектроскопия», 3, № 1, 1957.
3. Sutton, «Tables of Interatomic Distances»; Chem. Soc. London; Spec. Publ., 1958.
4. Almennigen A., Bastiansen. a. o. «Acta Chem. Scand.», 18, N 9 (1964).
5. Волькенштейн М. В. и др. Колебания молекул. ГИТТЛ, т. I, III, 1949.
6. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. ГИТТЛ, 1956.

7. Сушинский М. М., Мухдахметов. «Оптика и спектроскопия», 16, № 2, 1964.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
9. Steele D., Whiffen D. «Trans. Farad. Soc.», 56, N 1, 8—12 (1960).
10. Nonnenmacher G., Mecke R. «Spectrochim. Acta», 17 (1961).
11. Counsell J. F. a. o. «Trans. Farad. Soc.», 61, N 2, 212 (1965).
12. Scott D. W. a. o. «J. Am. Chem. Soc.», 78, 21, 5, 5457 (1956).
13. Steele D. a. o. «J. Chem. Phys.», 33, N 4, 1242 (1960).
14. Green, Kynaston a. o. «J. Chem. Soc.», N 1, 473 (1963).
15. Scott D. W. a. o. «J. Chem. Phys.», 38, N 2, 532 (1963).
16. Steele D. «Spectrochim. Acta», 18, N 7, 915 (1962).
17. Ferguson E. E. a. o. «J. Chem. Phys.», 21, N 9, 1457—1470 (1953).
18. Varsanyi G. «Advances Moles. Spectroscopy», v. 2, 939—953 (1962).
19. Ferguson E. E. a. o. «J. Chem. Phys.», 21, N 10, 1727 (1953).
20. Ferguson E. E. a. o. «J. Chem. Phys.», 21, N 5, 886 (1953).
21. Steele D., Whiffen D. «Spectrochim. Acta», v. 16, 368—375 (1960).
22. Good W. D., Scott D. W. «Pure and Appl. Chem.», 2, 77—82 (1961).
23. Delbouille L. «J. Chem. Phys.», 25, 1, 182 (1956).
24. Dibeler, a. o. «J. Chem. Phys.», 26, N 2, 304—305 (1957).
25. Cox J. D., a. o. «Trans. Farad. Soc.» 60, N 4, 653 (1964).

УДК 541.11

*И. И. Перельштейн*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЖИМАЕМОСТИ ФРЕОНА-12

Фреон-12 является важнейшим холодильным агентом. Первое экспериментальное исследование сжимаемости фреона-12 было выполнено в 1931 г. [1]. Однако область измерений ограничивалась давлением 20 бар, а погрешность измерения удельных объемов составляла 2—3%.

В 1955 г. двумя группами американских исследователей [2, 3] было предпринято повторное экспериментальное определение термических свойств фреона-12 в широкой области параметров состояния. В работах [2, 3] так же, как и в работе [1], описаны измерения, проведенные по методике пьезометра постоянного объема, но с применением более точной измерительной аппаратуры.

Как было отмечено Цойманом [4], разброс опытных точек [2] в изохорических и изотермических сечениях достигает 3%. Между тем эти данные были использованы при составлении уравнения состояния, по которому рассчитывали новейшие таблицы термодинамических свойств фреона-12 [5].

Проведенный нами анализ работы [3] показал, что полученные авторами опытные данные внутренне согласованы. Поскольку лишь результаты работы [3] являлись надежными, возникла необходимость в дополнительном экспериментальном исследовании фреона-12. При этом целесообразно было провести измерения по методике, отличной от примененной в работе [3].

В 1964—1965 гг. во ВНИИХИ по методике пьезометра переменного объема были измерены удельные объемы перегретого пара фреона-12 в области положительных температур до 198°C и давлений до 85 бар. Преимущество выбранной нами методики по сравнению с методикой пьезометра постоянного объема заключается в том, что опытные данные представляются одновременно по изохорам и изотермам. Это позволяет легко проконтролировать внутреннюю согласованность и увязку опытных данных.

В октябре 1966 г. опубликованы измеренные в области температур от 0 до 150°C данные Михельса с сотрудниками [6]. Сопоставление данных о сжимаемости, полученных нами и представленных в работе [6], показывает, что они согласуются в среднем до 0,12%, за исключением критической области, где расхождения достигают 0,2%.

**Схема экспериментальной установки.** Для исследования сжимаемости фреона-12 применена значительно усовершенствованная по сравнению с описанной в литературе [7, 8] установка (рис. 1).

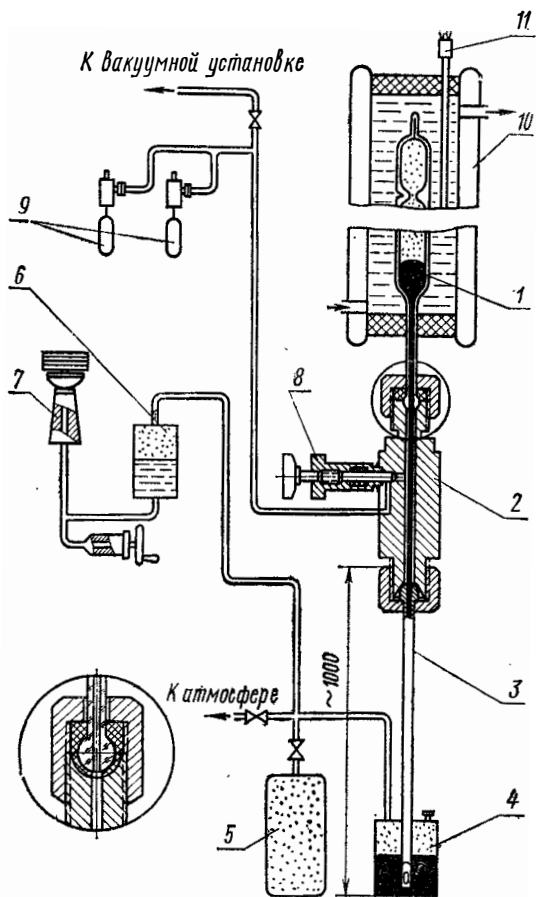


Рис. 1. Схема пьезометрической установки переменного объема.

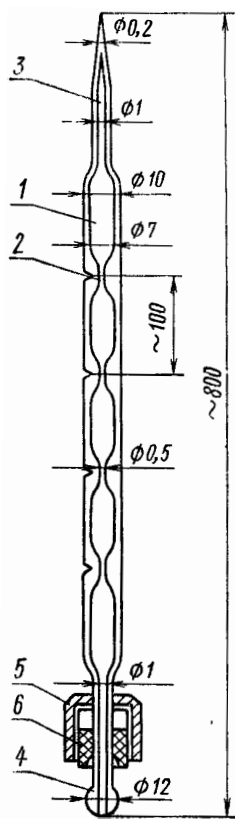


Рис. 2. Схема пьезометра.

Стеклянный пьезометр 1 монтируют в камере сжатия 2, к одной стороне которой через трубку 3 длиной 1 м подсоединяется бак 4, заполненный на две третьих объема ртутью. Конiec трубки 3 с боковыми отверстиями в ней располагается в нижней части бака и таким образом погружен в ртуть.

Давление в пьезометре создают через ртуть с помощью сжатого азота в баллоне 5. Одновременно давление сжатого азота через разделительный масляный бак 6 передается на образцовый поршневой манометр МП-60 класса точности 0,05 7. Другой стороной камера сжатия через игольчатый вентиль 8 соединена с вакуумной установкой, а также с баллончиками 9, заполненными исследуемым веществом.

Пьезометр по всей длине располагают в стеклянной трубе 10 диаметром 30 мм, через которую из термостата прокачивается термостатирующая жидкость (этиловый спирт, вода, глицерин). Так как стек-

лянная труба 10 имеет вакуумную оболочку, изменение температуры вдоль трубы не превышает 0,005 град. В трубе 10 на уровне средней части пьезометра, занятой исследуемым веществом, помещают платиновый термометр сопротивления 11.

Для фиксации положения мениска ртути в капилляре применен сконструированный нами катетометр с предельным значением шкалы по вертикали 700 мм. Сравнение выполненного катетометра с заводским прецизионным показывает, что его степень точности не ниже 0,03 мм. Крепят катетометр непосредственно к камере сжатия.

Пьезометр (рис. 2) выполнен из молибденового стекла и представляет собой пять расширений 1. Объем каждого расширения примерно 5 см<sup>3</sup>. Расширения соединены перетяжками 2 с нанесенными на них рисками, с помощью которых фиксируют объемы, занимаемые ртутью при калибровке и исследуемым веществом в опытах. К верхнему расширению припаян капилляр 3, верхний конец которого оттянут. К нижнему концу пьезометра припаян стеклянный шарик 4, предназначенный для герметичного крепления пьезометра в камере сжатия. Перед подпайкой шарика к капиллярной части пьезометра прикрепляют накидную гайку 5 с фторопластовым уплотнением 6.

Для термостатирования в интервале температур от -50 до 200°C с точностью до 0,01 град применена простая схема, показанная на рис. 3. Через змеевик основного термостата 1, в котором необходимо поддерживать постоянную температуру, из вспомогательного термостата 2 циркулирует термостатирующая жидкость. Температуру жидкости регулируют ртутным контактным термометром 3, причем контактный термометр и нагреватель основного термостата 1 отключены. Таким образом устанавливают температуру выше комнатной.

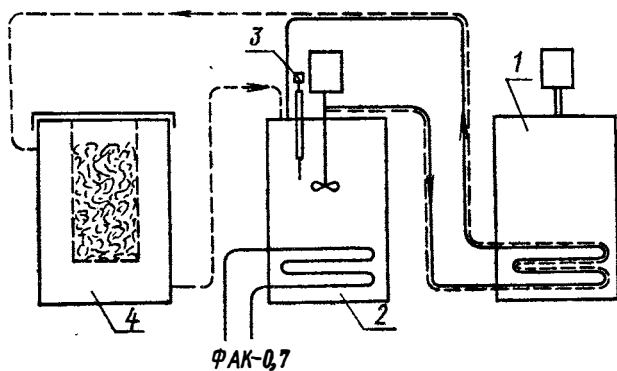


Рис. 3. Схема термостатирования.

Для получения стабильных температур от комнатной до -20°C термостат 2 охлаждают холодильной машиной ФАК-0,7, а при более низких температурах (до -50°C) — также и сухим льдом, загружаемым в хладостат 4 (пунктирная линия на рис. 3).

**Измерения основных величин.** Для измерения температуры используют градуированные Комитетом стандартов образцовые платиновые термометры сопротивления. Сопротивление термометров в опытах измеряют компенсационным методом с применением потенциометра ПМС-48 класса точности по группе А. Перед началом опытов определяют сопротивление термометра в точке таяния льда на компенсационной измерительной установке, на которой в дальнейшем проводят измерения. Отклонения не превышают 0,003 град, что свидетельствует о надежности измерительной схемы и самого термометра.





Для контроля сумму  $p_{рт} + p_d$  определяют и при вскрытом пьезометре, т. е. соединенном с атмосферой. В этом случае в состоянии равновесия

$$p_{рт} + p_d = p_{ман} + p_m.$$

Полученные двумя способами значения  $p_{рт} + p_d$  в пределах точности манометров согласуются между собой.

Расположение камеры сжатия на высоте одного метра относительно ртутного бачка позволяет с помощью поршневых манометров измерять давление вещества в пьезометре, меньшее одной атмосферы.

Объем расширений пьезометра определяется калибровкой по ртути на специальной установке, описанной в работе [8].

Количество вещества в пьезометре определяют непосредственным взвешиванием на аналитических весах АДВ-200 дополнительного баллончика до и после заполнения пьезометра.

**Порядок проведения опытов.** Сначала проводят многократную объемную калибровку пьезометра, т. е. определяют объемы расширений. Тщательно откалиброванный пьезометр монтируют в камере сжатия.

Из предназначенной для заполнения промежуточного бачка ртути откачивают воздух, периодически встряхивая при этом ртуть. После заполнения дегазированной ртутью промежуточного бачка вакуумируют пьезометр до  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст., поднимают ртуть и тем самым создают затвор, отсоединяющий в опытах исследуемое вещество от сжатого газа.

Далее экспериментально определяют при различных температурах сумму гидростатического давления ртути и капиллярной депрессии. Затем приступают к заполнению пьезометра точно измеренным количеством вещества (рис. 5). Из питательного баллона (на рис. 5 не показан) через разъем 1 подают в баллончик 2 несколько граммов вещества и разъем 1 заглушают. Путем многократной перегонки вещества из баллончика 2 в баллончик 3 и обратно с одновременным замораживанием и откачкой вещество от растворенного в нем воздуха. Окончательно очищенное вещество конденсируют в баллончик 2.

Затем из баллончика 2 конденсируют в баллончик 3 необходимое для заполнения пьезометра количество вещества. Для этого несколько раз перепускают из баллончика 2 сухой насыщенный пар при комнатной температуре в коммуникации 4 и конденсируют его в баллончик 3. Поскольку

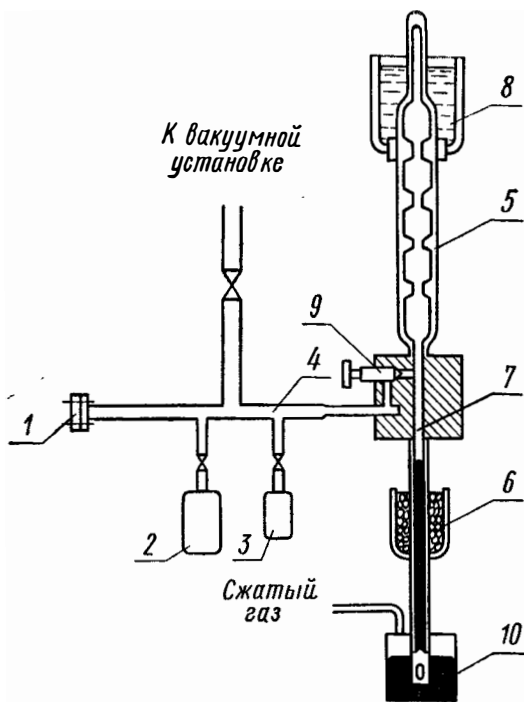


Рис. 5. Схема заполнения пьезометра исследуемым веществом.

количество пара при каждом перепуске известно, то дозировка возможна без потери вещества.

Заполненный заданным количеством вещества баллончик 3 отсоединяют и взвешивают на весах. Для получения стабильных результатов баллончик 3 взвешивается несколько раз в течение суток. Затем его подсоединяют к заполнительной установке и приступают к перепуску вещества из него в пьезометр 5.

Для этого из предварительно промытого фреоном пьезометра 5 откачивают воздух и с помощью сухого льда, загружаемого в сосуд Дьюара 6, замораживают ртуть в трубке 7. В расположенный в верхней части пьезометра сосуд Дьюара 8 заливается жидкий азот и при открытом вентиле 9 вещество из баллончика 3 устремляется в пьезометр. Когда все вещество собрано в пьезометре, вентиль 9 закрывают. При замороженном в пьезометре веществе отепляют ртуть в трубке 7 и постепенно создают давление, пока ртуть не появится в нижней видимой части пьезометра.

После этого испаряют жидкий азот в сосуде 8. При этом температура вещества и его давление возрастают. Одновременно увеличивают давление газа в промежуточной бачке 10, поддерживая мениск ртути в пределах пьезометра. Когда пьезометр полностью принимает комнатную температуру, давление вещества становится равным давлению насыщения. Количество неконденсатов оценивается визуально при полной конденсации вещества. Так как верхняя часть пьезометра выполнена в виде капилляра диаметром 0,2 мм, количество неконденсатов можно оценить достаточно точно.

Остатки вещества в заполнительной линии конденсируют обратно в баллончик 3 и взвешивают его. Зная вес заполнительного баллончика до и после заполнения, можно точно рассчитать количество вещества в пьезометре. Прodelывая описание операции после опытов в обратном порядке, можно проконтролировать найденный ранее вес вещества в пьезометре.

Далее приступают к экспериментам. Каждую точку снимают после установления термодинамического равновесия, которое в случае перегретого пара наступает через одну-две минуты. Для достижения состояния сухого насыщенного пара требуется значительно больше времени. Это состояние фиксируют по появлению первой капли конденсата, имеющей вид тончайшей риски над мениском ртути. С помощью телескопического микроскопа с 30-кратным увеличением можно очень отчетливо установить ее появление при сжатии и исчезновение при расширении. При этом расхождение по давлениям, соответствующее сжатию и расширению газа, не превышает 0,1 %.

В каждой точке измеряют поршневым манометром избыточное давление в камере сжатия, барометрическое давление, высоту столба масла в бачке, ток и падение напряжения на концах платинового термометра сопротивления. В опытах мениск ртути устанавливают в перетяжках пьезометра. На основании этих измерений находят пять изохор.

После проведения опытов вскрывают верхний суженный конец пьезометра для контрольной калибровки. Проведенная трехкратная калибровка не обнаружила каких-либо остаточных деформаций пьезометра.

Итак, на рассмотренной установке с достаточно высокой степенью точности измеряют давление насыщения, удельный объем сухого насыщенного и перегретого пара в интервале температур от  $-35$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  и давлений от 0,5 до  $100 \text{ кг/см}^2$ , представляя непосредственно

при этом опытные данные о сжимаемости в виде сетки изотерм и изохор. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Опытные данные о сжимаемости

1-я серия измерений					
t, °C	z при $\rho$ , г/см <sup>3</sup>				
	0,03890	0,04898	0,06552	0,09695	0,1889
67,47	0,8921	0,8649	0,8208	0,7396	—
78,295	0,8994	0,8740	0,8332	0,7579	—
98,42	0,9111	0,8890	0,8520	0,7871	0,6135
118,32	0,9210	0,9011	0,8690	0,8112	0,6587
134,41	0,9278	0,9098	0,8809	0,8281	0,6899
150,21	0,9339	0,9175	0,8910	0,8428	0,7169
160,35	0,9376	0,9220	0,8970	0,8515	0,7328
175,67	0,9427	0,9284	0,9055	0,8637	0,7547
197,85	0,9493	0,9365	0,9162	0,8796	0,7835

Продолжение

2-я серия измерений					
t, °C	z при $\rho$ , г/см <sup>3</sup>				
	0,1312	0,1650	0,2206	0,3264	0,6363
88,15	0,6996	0,6321	—	—	—
98,16	0,7178	0,6548	0,5595	—	—
112,03	0,7417	0,6834	0,5969	0,4602	0,24516
112,49	0,7420	0,6842	0,5979	0,4616	—
118,575	0,7515	0,6964	0,6132	0,4830	0,27461
134,57	0,7734	0,7234	0,6486	0,5305	—
160,18	0,8041	0,7614	0,6974	0,5967	0,44833

На описанной установке сравнительно просто могут быть измерены и критические параметры. Критическую температуру определяют путем постепенного приближения к ней по изотермам [8]. Критическое давление измеряют одновременно с определением критической температуры при изотермическом сжатии и расширении, а также по методу Альтшуля [8].

**Результаты опытов, их анализ.** В соответствии с методикой [9] полученные нами и приведенные в работе [3] опытные данные описаны уравнением состояния

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi,$$

где  $\sigma = \frac{p v}{R T_{кр}}$ ;  $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ —функции  $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$ ;  $\psi$ —функция  $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ .

Предварительно опытные данные были сглажены в координатах  $\frac{\sigma - \tau}{\omega}$ ,  $\omega$  по изотермам.

Графическим способом определены второй и третий вириальные коэффициенты, приведенные ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$B$	$C$	$t, ^\circ\text{C}$	$B$	$C$
112 . . . . .	-1,1409	0,4489	145 . . . . .	-1,0162	0,4039
115 . . . . .	-1,1278	0,4439	150 . . . . .	-0,998	0,3972
120 . . . . .	-1,1078	0,4364	155 . . . . .	-0,979	0,3900
125 . . . . .	-1,0885	0,4293	160 . . . . .	-0,961	0,3825
130 . . . . .	-1,0706	0,4230	165 . . . . .	-0,944	0,3750
135 . . . . .	-1,0525	0,4166	170 . . . . .	-0,927	0,3671
140 . . . . .	-1,0347	0,4104			

Снятые со сглаженных графиков значения второго и третьего вириальных коэффициентов (табл. 2) закладывались в уравнения базовых изотерм: критической (112,00°C), 130 и 155°C. В качестве исходного принято уравнение

$$\sigma = \tau + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 + E\omega^4.$$

Коэффициенты  $D$  и  $E$  (см. табл. 2) рассчитывали по значениям  $\sigma - \tau - B_{сгд}\omega - C_{сгд}\omega^2$  и  $\omega$ , снятым с графика.

Таблица 2

Коэффициенты уравнений базовых изотерм

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau$	$B$	$C$	$D$	$E$
112	1,000	-1,14093	0,4489	0,01932	-0,028424
130	1,0467	-1,07061	0,422985	0,019455	-0,028126
155	1,1116	-0,979188	0,389998	0,014710	-0,021014

По уравнениям базовых изотерм определены элементарные функции  $\alpha_0, \alpha_1$  и  $\beta$  при значениях  $l=1, 2, 3, 4$  температурной функции  $\psi = 1/\tau^l$ . Исходя из условия, что значение  $\beta$  при  $\omega=1$  должно быть минимально, принято  $l=4$ . Окончательно:

$$\alpha_0 = -2,110380\omega + 0,746074\omega^2 + 0,436271\omega^3 - 0,60400\omega^4;$$

$$\alpha_1 = 1 + 1,086724\omega - 0,353535\omega^2 - 0,325148\omega^3 + 0,451826\omega^4;$$

$$\beta = -0,117273\omega + 0,05636025\omega^2 - 0,0918033\omega^3 + 0,124660\omega^4;$$

$$\psi = 1/\tau^4.$$

При  $t_{кр}=112^\circ\text{C}$ ,  $p_{кр}=41,96 \text{ кг/см}^2$ ,  $\rho_{кр}=0,52 \text{ г/см}^3$ .

Составленное уравнение состояния, характеризующее важную для холодильной техники область докритических плотностей до температуры  $+160^\circ\text{C}$  с высокой точностью (до 0,2%), соответствует опытным данным, полученным нами и авторами работы [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Buffington R. M., Gilkey W. K. «Ind. Eng. Chem.», v. 23, No 3 (1931).
2. McHarness R. C., Eiseman B. J., Martin J. J. «Refr. Eng.», v. 63, No 9 (1955).

3. Kells L. F., Orfeo S. F., Mears W. H. «Refr. Eng.», v. 63, No 9 (1955).
4. Цойман Г. И. ИФЖ, 1963, № 7.
5. Properties of Commonly—Used Refrigerants, ARI, 1957.
6. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., Prins Chr. Klun-  
dert L. «J. Chem Eng. Data», v. 11, No 4 (1966).
7. Перельштейн И. И. ИФЖ, 1962, № 12.
8. Перельштейн И. И. Методы экспериментального исследования термоди-  
намических свойств холодильных агентов. М., Госторгиздат, 1963.
9. Перельштейн И. И. «Холодильная техника», 1966, № 9.

УДК 541.11

*З. И. Геллер, Р. К. Никульшин, Н. И. Пятницкая*

## ВЯЗКОСТЬ БРОМИРОВАННЫХ ФРЕОНОВ

Бромированные фреоны, такие как ф-113В2 (CFC1Br—CF<sub>2</sub>Br), ф-114В2 (CF<sub>2</sub>ClBr—CF<sub>2</sub>Br), ф-12В1 (CF<sub>2</sub>ClBr), ф-12В2 (CF<sub>2</sub>Br), ф-13В1 (CF<sub>3</sub>Br), относятся к числу наименее изученных веществ и только в последние годы в литературе стали появляться некоторые экспериментальные данные об их теплофизических свойствах.

Для пополнения немногочисленных данных о вязкости бромированных фреонов [1, 2] и расширения диапазона изменения параметров нами было проведено экспериментальное определение вязкости бромированных фреонов в жидкой фазе на линии насыщения в диапазоне температур от +50 до —80°С. Измерения проводились на двух типах вискозиметров: капиллярном с капилляром  $d = 0,3$  мм и  $l = 130$  мм и вискозиметре с падающим цилиндром. Подробно оба вискозиметра описаны в работе [3].

Таблица 1

Сопоставление данных о вязкости бромированных фреонов

T, °К	$\eta \cdot 10^3, \text{ н-сек/м}^2$								
	ф-13В1		ф-12В1		ф-12В2		ф-114В2		ф-113В2
	[3]	[2]	[1]	[2]	[3]	[2]	[3]	[2]	[3]
313	—	—	—	—	—	—	0,620	—	1,163
303	—	—	—	—	—	—	0,680	—	1,322
293	—	—	—	—	0,513	—	0,762	0,753	—
283	—	—	—	—	0,566	—	—	—	1,793
273	—	—	—	0,397	—	0,618	—	0,980	—
263	0,255	—	0,463	—	0,697	—	1,145	—	2,616
253	0,284	—	0,496	0,485	0,779	0,760	1,339	1,310	3,175
243	0,318	—	0,593	—	0,880	—	1,604	—	—
233	0,354	—	0,634	0,661	1,003	0,960	1,922	1,820	—
223	0,393	—	0,762	—	1,152	—	2,351	—	—
218	—	0,374	—	—	—	—	—	—	—
213	0,453	0,403	1,005	0,927	1,346	1,270	2,973	—	—
218	—	0,456	—	—	—	—	—	—	—
203	0,519	0,475	—	—	1,594	—	—	—	—
193	0,610	—	—	—	—	—	—	—	—

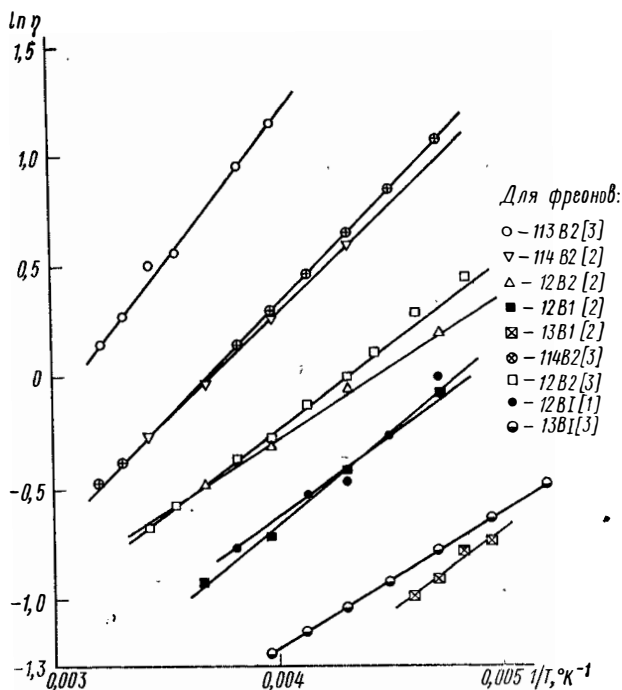
Полученные экспериментальные данные, а также данные других авторов приведены в табл. 1. Как можно заключить по таблице, расхождения достигают по ф-13В1 — 12,5%, ф-12В1 — 8,5%, ф-12В2 — 6%,

ф-114В2 — 5,6%. Результаты графической обработки имеющегося материала по формуле

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где  $A, B$  — константы, приведены на рисунке.

Из рисунка видно, что данные всех авторов удовлетворительно спрямляются в указанных координатах, вследствие чего сделать выводы в пользу каких-либо данных не представилось возможным.



Зависимость логарифма вязкости от величины обратной температуры.

Для увязки данных и выделения наиболее вероятных из них углы наклона  $B$ , полученные в экспериментальных точках методом наименьших квадратов, соотносились известными методами [4] с критической температурой. Это позволило определить вероятные численные значения  $B$  с точностью  $\pm 1\%$ , а затем по формуле (1) — и значения  $A$ , при этом за центр поворота прямых, изображенных на рисунке, принимались координаты точек их пересечения.

Полученные таким методом значения постоянных  $A$  и  $B$  уравнения (1) приведены ниже:

	$A$	$B$
ф-13В1 . . . . .	-3,86	649,2
ф-12В1 . . . . .	-4,12	863,5
ф-12В2 . . . . .	-3,06	706,3
ф-114В2 . . . . .	-3,76	1021,9
ф-113В2 . . . . .	-4,03	1310,0

Рассчитанные по значениям постоянных  $A$  и  $B$  сглаженные экспериментальные данные помещены в табл. 2.

T, °K	$\eta \cdot 10^3, \text{н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$				
	ф-13В1	ф-12В1	ф-12В2	ф-114В2	ф-113В2
193	0,612	—	1,815	—	—
195	0,591	—	1,748	—	—
197	0,571	—	1,685	—	—
199	0,553	—	1,625	—	—
201	0,535	—	1,569	—	—
203	0,518	—	1,516	—	—
205	0,502	—	1,465	—	—
207	0,487	—	1,417	—	—
209	0,473	—	1,371	—	—
211	0,458	—	1,328	—	—
213	0,446	0,906	1,287	2,833	—
215	0,433	0,901	1,248	2,710	—
217	0,422	0,869	1,211	2,593	—
219	0,410	0,839	1,175	2,484	—
221	0,399	0,808	1,142	2,381	—
223	0,389	0,781	1,109	2,285	—
225	0,379	0,754	1,079	2,193	—
227	0,370	0,729	1,049	2,108	—
229	0,360	0,705	1,021	2,027	—
231	0,352	0,683	0,994	1,949	—
233	0,343	0,661	0,968	1,877	—
235	0,335	0,640	0,944	1,808	—
237	0,328	0,621	0,920	1,743	—
239	0,320	0,602	0,897	1,681	—
241	0,313	0,584	0,876	1,622	—
243	0,306	0,567	0,855	1,567	3,889
245	0,299	0,551	0,835	1,514	3,721
247	0,293	0,536	0,815	1,463	3,563
249	0,287	0,521	0,797	1,416	3,415
251	0,281	0,507	0,779	1,370	3,275
253	0,275	0,493	0,762	1,327	3,142
255	0,270	0,480	0,746	1,285	3,017
257	0,265	0,468	0,730	1,246	2,899
259	0,260	0,456	0,714	1,208	2,787
261	0,255	0,444	0,699	1,173	2,681
263	0,250	0,433	0,685	1,138	2,581
265	—	—	0,671	1,105	2,486
267	—	—	0,658	1,074	2,395
269	—	—	0,645	1,044	2,309
271	—	—	0,633	2,015	2,228
273	—	—	0,621	0,987	2,150
275	—	—	0,609	0,961	2,077
277	—	—	0,598	0,935	2,006
279	—	—	0,587	0,911	1,940
281	—	—	0,577	0,887	1,876
283	—	—	0,567	0,865	1,815
285	—	—	0,557	0,843	1,757
287	—	—	0,547	0,822	1,702
289	—	—	0,538	0,802	1,649
291	—	—	0,529	0,783	1,598
293	—	—	0,520	0,764	1,550
295	—	—	0,512	0,747	1,503
297	—	—	0,504	0,729	1,459
299	—	—	0,496	0,713	1,417
301	—	—	0,488	0,697	1,376
303	—	—	0,481	0,681	1,337
305	—	—	0,473	0,666	1,300
307	—	—	0,466	0,652	1,264
309	—	—	0,459	0,638	1,229
311	—	—	0,453	0,625	1,196
313	—	—	0,446	0,612	1,165

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kinser R. Viscosity of Several Fluorinated Hydrocarbons in the Liquid Phase. M. S. Thesis, Purdue University, 1965.
2. Lillios N. The Viscosity of Several Liquid Refrigerants at Atmospheric Pressure. M. S. Thesis, Purdue University, 1957.
3. Никольшин Р. К. «Холодильная техника», 1966, № 11.
4. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.

УДК 541.11

*А. А. Тарзиманов, В. Е. Маширов*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПАРОВ $n$ -АЛКАНОВ, СПИРТОВ И КИСЛОТ

Современные теории о теплопроводности сложных органических соединений пока не позволяют получить достаточно надежные данные. В связи с этим особое значение имеют экспериментальные исследования.

Из-за весьма большого разнообразия органических соединений и сложности проведения экспериментов естественно возникает вопрос о рациональном выборе объектов исследования. Наибольший интерес, очевидно, представляют те вещества, у которых состав и структура закономерно изменяются по ряду. Такими качествами, как известно, обладают члены гомологических рядов, отличающиеся друг от друга по составу только числом групп  $\text{CH}_2$ .

Действительно, проведенные в Казанском химико-технологическом институте измерения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  органических соединений, относящихся к нескольким гомологическим рядам, позволили установить некоторые закономерности в изменении теплопроводности веществ в жидком состоянии [1].

Представляет интерес измерение  $\lambda$  паров этих соединений, в частности, при давлениях, близких к атмосферному. В качестве объектов исследований были выбраны три гомологических ряда:

нормальные предельные углеводороды или  $n$ -алканы — неполярные вещества, с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ;

нормальные предельные одноатомные спирты — полярные вещества, с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ;

нормальные предельные одноосновные кислоты — сильнополярные вещества, с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ .

При измерениях была поставлена задача охватить по возможности широкий предел изменения молекулярных весов и более подробно исследовать те соединения, для которых можно было ожидать аномальное изменение  $\lambda$ .

Определению теплопроводности  $n$ -алканов посвящен ряд работ [2—13], однако они относятся в основном к низшим членам ряда.  $n$ -алканы, содержащие более восьми атомов углерода в молекуле, в газообразном состоянии вообще не исследовались. Поэтому нами были проведены измерения высших  $n$ -алканов: гептана  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , ундекана  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ , тетрадекана  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ , гексадекана  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  и октадекана  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ . Теплопроводность веществ с числом атомов углерода в молекуле  $n > 18$  не удалось измерить, так как при температурах выше температур кипения  $t_{\text{кип}}$  при атмосферном давлении они разлагаются.



По теплопроводности *n*-спиртов имеются опытные данные [6, 8, 10, 14, 15] до амилового спирта ( $n \leq 5$ ) в основном в ограниченном интервале температур (до 130°C). Причем в единственной работе, когда исследовались все спирты от метилового до амилового [15], давление во время опытов, судя по графику, не превышало 120 мм рт. ст., т. е. было малым из-за сильной зависимости  $\lambda$  от давления вблизи  $t_{\text{кип}}$ .

Поэтому в нашей работе была измерена теплопроводность паров следующих *n*-спиртов: метилового  $\text{CH}_3\text{OH}$ , этилового  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , пропилового  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , бутилового  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , гептилового  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$  и децилового  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ .

Практически нет экспериментальных данных и о теплопроводности паров нормальных предельных одноосновных кислот. Поскольку эти вещества склонны к образованию комплексов типа  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2)_2$ , исследование  $\lambda$  этого класса органических соединений представляет особый интерес. Нами проведено измерение теплопроводности паров уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , пропионовой  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ , масляной  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ , капроновой  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ , каприловой  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$  и ундекановой  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$  кислот.

Исследование теплопроводности спиртов и кислот с большим молекулярным весом ( $n > 11$ ) не представлялось возможным из-за термической нестойкости их при температурах выше нормальной температуры кипения.

Измерения проведены на установке по методу нагретой проволоки. Измерительная трубка, как и все детали установки, изготовлены из молибденового стекла. Трубка имела следующие основные размеры: длина измерительного участка 133,0 мм; диаметр центральной проволоки 0,100 мм; внутренний и наружный диаметры капилляра соответственно 3,163 и 4,40 мм; эксцентриситет 0,07 мм.

Внутренний термометр сопротивления — нагретая проволока — центровалась с помощью коротких цилиндриков. Для натяжения центральной проволоки был использован грузик из платины весом 3,9 г. Измерительная трубка помещалась внутри стеклянного баллона, в котором можно было поддерживать любое давление паров соединений вплоть до 1 атм. Давление в опытах менялось от 20 мм рт. ст. до атмосферного и измерялось ртутным манометром. Температура во время измерений поддерживалась постоянной с помощью трех электрических проволочных нагревателей, намотанных на медный термостат.

При всех исследованных температурах внутренний термометр сопротивления градуировался по наружному, который, в свою очередь предварительно был проградуирован по образцовому термометру сопротивления. Для измерения сопротивлений применялась обычная потенциометрическая схема.

Для каждой температуры измерения проводились при одном или двух значениях тока нагревателя, при этом перепад температуры в слое газа  $\Delta t_r$  был в пределах 3—33°C. В условиях наших экспериментов произведение критериев  $\text{Gr} \cdot \text{Pr}$  было значительно меньше 1000, и поэтому возникновение конвекции исключалось.

При вычислении значения  $\lambda$  вводились поправки на излучение, отвод тепла с концов нагретой проволоки, перепад температуры в стенке капилляра, изменение геометрических размеров с повышением температуры и влияние эксцентриситета. Суммарная поправка не превышала 4—6%. Возможная ошибка в наших опытах составляла 1,5%, а разброс точек около усредняющих кривых не более 1%.

Предварительно для контроля были измерены теплопроводности воздуха в интервале 20—420°C и воды при комнатной температуре. Эти измерения дали хорошее согласование с результатами других исследователей.

Для исследования применялись «химически чистые» и «чистые» реактивы. Особое внимание было обращено на чистоту уксусной кислоты, метилового и этилового спиртов. Уксусная кислота была марки «высшей очистки В-3», а метиловый и этиловый спирты подвергались специальной обработке в химической лаборатории, где удалялась вода и другие примеси. После такой обработки метиловый и этиловый спирты содержали 99,97% основного продукта. Поскольку эти спирты и уксусная кислота сильно поглощают влагу, при заполнении ими установки принимались особые меры предосторожности.

В таблице приведены результаты наших опытов, охватывающие диапазон температур 67—481°C при различных давлениях ( $p \leq 1 \text{ атм}$ ). При этом минимальная температура опытов определялась температурой кипения веществ.

На основе наблюдений во время опытов и анализа полученных данных можно установить, что при атмосферном давлении при температурах более 350—370°C высшие алканы ( $n > 10$ ), спирты и кислоты ( $n > 7$ ) заметно разлагаются. Разложение определялось по ряду признаков: по изменению  $\Delta t_r$  со временем при неизменной подводимой мощности, по изменению остаточного давления после окончания опытов, по уменьшению  $\Delta t_r$  при снижении давления.

Изменение  $\Delta t_r$  при снижении давления в случае разложения н-тетрадекана при  $t = 381,5^\circ\text{C}$  приводится ниже (подводимая к нагревателю мощность оставалась постоянной):

$p, \text{ мм рт. ст.}$	$\Delta t_r, ^\circ\text{C}$
741	14,44
352	14,22
202	13,88
64	9,59

Если после достижения температур, превышающих температуру разложения вещества, повторно измерить  $\lambda$  при сравнительно невысоких температурах, то результаты оказываются заметно завышенными. Последнее обстоятельство также может служить для оценки термостойкости органических соединений. Из исследованных нами соединений наименее термостойкими оказались кислоты.

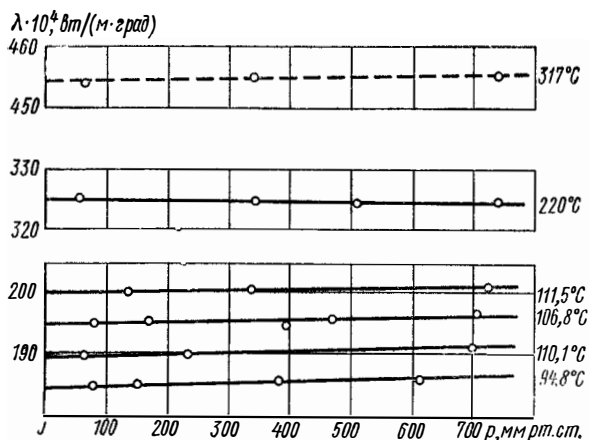


Рис. 1. Зависимость  $\lambda$  н-гептана от давления по изотермам при различных температурах.

При измерениях теплопроводности газов при низких давлениях ( $p \leq 1 \text{ атм}$ ) необходимо учитывать возможность возникновения температурного скачка на границе газ—твердое тело (проволока). Из тео-

рии известно, что величина скачка зависит от давления, температуры, физических свойств газа, геометрических размеров прибора и коэффициента аккомодации. Причем с ростом молекулярного веса исследуемого газа скачок уменьшается, а с увеличением температуры растет. Изучение температурного скачка усложняется еще тем обстоятельством, что величина коэффициента теплопроводности некоторых органических соединений, особенно при температурах, близких к  $t_{\text{кип}}$ , заметно изменяется при  $p \leq 1$  атм.

На рис. 1 представлены опытные данные о теплопроводности н-гептана по изотермам в зависимости от давления. Из рисунка видно, что с ростом температуры наклон изотерм уменьшается, т. е. зависимость  $\lambda$  от  $p$  ослабевает, а при  $t = 220^\circ\text{C}$  теплопроводность гептана в диапазоне 54—741 мм рт. ст. практически не зависит от давления. При более высокой температуре ( $t = 317^\circ\text{C}$ ) снова как бы наблюдается рост  $\lambda$  с увеличением давления, но этот рост связан с влиянием температурного скачка. Поэтому верхняя изотерма как условная проведена пунктирной линией. По наклону изотермы  $t = 317^\circ\text{C}$  видно, что величина температурного скачка очень мала, а при более низких температурах она будет еще меньше. Следовательно, можно утверждать, что при  $t \leq 220^\circ\text{C}$  влиянием температурного скачка ( $p > 100$  мм рт. ст.) для гептана можно пренебречь. Это тем более справедливо для н-алканов с бóльшим молекулярным весом.

Влияние скачка при температурах выше  $317^\circ\text{C}$  не удалось исследовать из-за термического разложения соединений при пониженных давлениях.

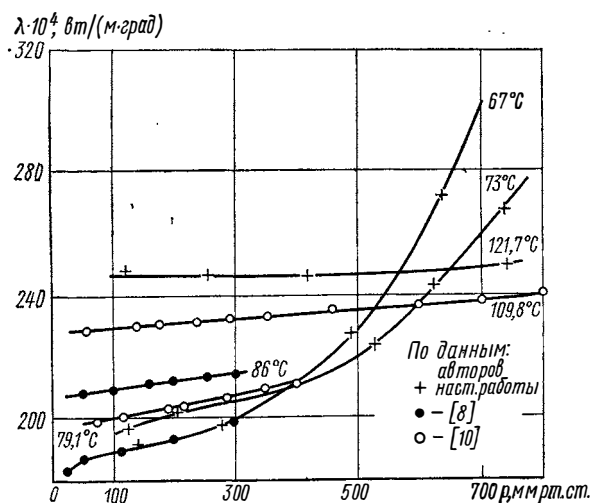


Рис. 2. Зависимость  $\lambda$  метилового спирта до давления по изотермам при различных температурах.

Аналогичная картина наблюдается в опытах с метиловым и пропиловым спиртами (см. таблицу). Из рис. 2, где представлена зависимость  $\lambda$  метилового спирта от давления по изотермам, видно, что при температурах, близких к  $t_{\text{кип}}$  (изотермы 67 и  $73^\circ\text{C}$ ), происходит быстрый рост теплопроводности с увеличением давления. С увеличением температуры этот эффект уменьшается и при  $t = 121,7^\circ\text{C}$  практически не зависит от  $p$ . Отсюда следует, что при  $t \leq 122^\circ\text{C}$  в диапазоне  $p = 100$ —740 мм рт. ст. влияние температурного скачка должно быть пренебрежимо мало.

Можно предположить, что и при исследовании кислот картина зависимости  $\lambda$  от  $p$  заметно не искажается возникновением температурного скачка.

Остановимся несколько подробнее на зависимости  $\lambda$  от  $p$  при давлениях, близких к атмосферному. Обычно полагают, что эта зависимость очень слабая, и поэтому значение теплопроводности газов, например при 0,5 атм (или при еще меньшем давлении) и 1 атм, одно и то же. Для неполярных веществ, как например *n*-алканы, это близко к действительности (рис. 1). В случае полярных соединений, особенно при температурах, близких к  $t_{\text{кип}}$ , наблюдается значительное изменение коэффициента теплопроводности с ростом давления. Так, при увеличении давления от 139 до 639 мм рт. ст. при  $t = 67^\circ\text{C}$   $\lambda$  метилового спирта ( $t_{\text{кип}} = 64,5^\circ\text{C}$ ) возрастает на 42% (рис. 2). С ростом температуры (или с удалением от кривой насыщения) зависимость  $\lambda$  от давления (при  $p \leq 1$  атм) резко ослабевает, и при  $t \approx 120^\circ\text{C}$  этот эффект уже очень мал. Пренебрежение зависимостью  $\lambda$  от  $p$  в области, близкой к кривой насыщения, может привести к значительным ошибкам. Сравнение табличных данных по метиловому спирту [16], основанных на опытах Шушпанова при давлениях до 100—120 мм рт. ст. [15], с нашими, полученными при  $t = 71,9^\circ\text{C}$  и  $p = 741$  мм рт. ст., показывает, что данные [16] занижены на 28%.

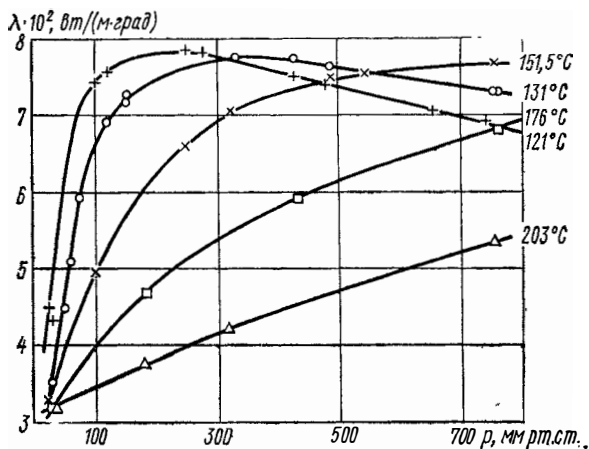


Рис. 3. Зависимость  $\lambda$  уксусной кислоты от давления по изотермам при различных температурах.

Еще более сильная зависимость  $\lambda$  от  $p$  наблюдается у уксусной кислоты. Как видно из рис. 3, теплопроводность уксусной кислоты при  $t < 150^\circ\text{C}$  в диапазоне  $p = 20\text{—}750$  мм рт. ст. вначале увеличивается примерно в 2,5 раза, а затем несколько уменьшается, т. е. проходит через максимум. Причем значение максимума  $\lambda$  для трех изотерм (121; 131 и  $151,5^\circ\text{C}$ ) практически одинаковое. При более высоких температурах также наблюдается значительный рост  $\lambda$  с изменением давления, хотя и в несколько меньшей степени. Эти изотермы, вероятно, проходят через максимум при давлениях более 1 атм.

Аналогичная картина изменения  $\lambda$  с изменением давления при различных температурах наблюдалась во время измерения  $\lambda$  паров фтористого водорода [17]. При увеличении давления от 20 до 500 мм рт. ст. величина теплопроводности фтористого водорода изменялась в 30 раз, проходя через максимум. Франк и Шпальтгофф объясняли такое anomальное поведение HF наличием в парах наряду с мономером HF комплексов  $(\text{HF})_6$ , концентрация которых меняется с изменением  $t$  и  $p$ .

При этом тепло переносилось не только теплопроводностью, а в основном за счет химической реакции при возникающем градиенте концентрации комплексов в слое газа.

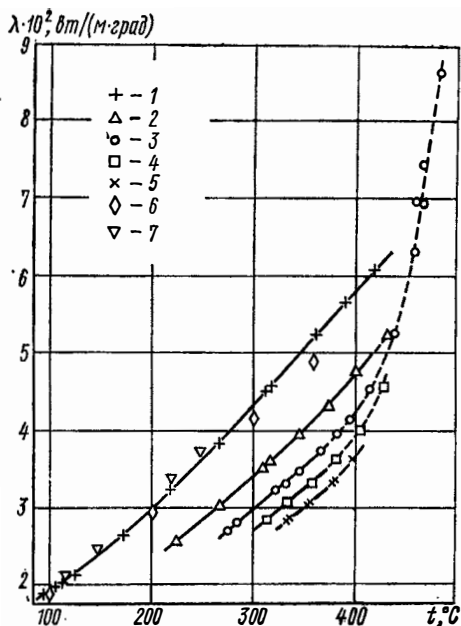


Рис. 4. Изменение  $\lambda$  н-алканов с изменением температуры при  $p=1$  атм:

1—гептан; 2—ундекан; 3—тетрадекан; 4—гексадекан; 5—октадекан; 6—гептан [3]; 7—гептан [6].

В опытах со спиртами и особенно с кислотами (рис. 5,6) вблизи  $t_{\text{кип}}$  наблюдается аномальное изменение  $\lambda$  с изменением  $t$ . Оно объясняется, по всей видимости, присутствием в парах спиртов и кислот наряду с мономерами комплексов типа  $(C_nH_{2n+1}COOH)_m$  и  $(C_nH_{2n+1}OH)_2$ .

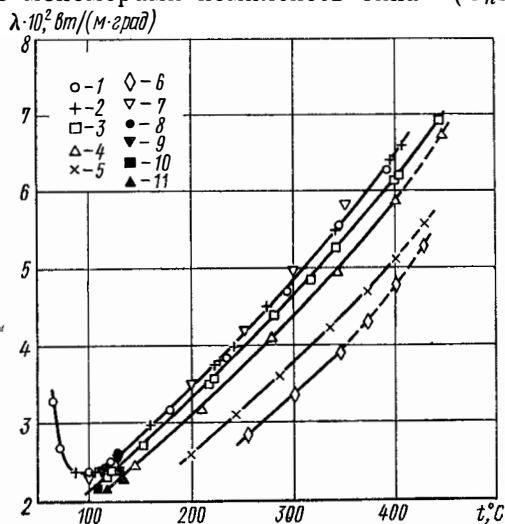


Рис. 5. Изменение  $\lambda$  спиртов с изменением температуры при  $p=1$  атм:

1— $CH_3OH$ ; 2— $C_2H_5OH$ ; 3— $C_3H_7OH$ ; 4— $C_4H_9OH$ ; 5— $C_7H_{15}OH$ ; 6— $C_{10}H_{21}OH$ ; 7— $C_2H_5OH$  [14]; 8— $CH_3OH$  [15]; 9— $C_2H_5OH$  [15]; 10— $C_3H_7OH$  [15]; 11— $C_4H_9OH$  [15].

На рис. 4—6 представлены экспериментальные данные об н-алканах, спиртах и кислотах при  $p=1$  атм. Для температур, при которых начинается заметное разложение, кривые проведены пунктиром.

Как видно из рисунков, с ростом молекулярного веса  $M$  при всех температурах для гомологических рядов наблюдается уменьшение теплопроводности, что согласуется с молекулярно-кинетической теорией газов.

Анализ экспериментальных значений  $\lambda$ , приводимых в таблице и на рис. 4, а также данных о низших н-алканах, взятых из справочника [16], показывает, что с увеличением молекулярного веса соединения зависимость  $\lambda$  от  $t$  становится более заметной. Например, при изменении температуры от 220 до 380°C теплопроводность этана увеличивается в 1,6, гептана — в 1,66, а ундекана — в 1,71 раза.

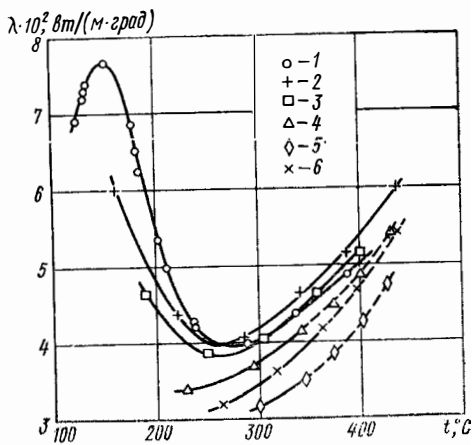


Рис. 6. Изменение  $\lambda$  кислот с изменением температуры при  $p=750$  мм рт. ст.:

1— $CH_3COOH$ ; 2— $C_2H_5COOH$ ; 3— $C_3H_7COOH$ ; 4— $C_5H_{11}COOH$ ; 5— $C_{10}H_{21}COOH$ ; 6— $C_7H_{15}COOH$ .

В работе [18] получено общее выражение для теплопроводности химически реагирующей газовой смеси и в качестве примера теоретически рассчитана теплопроводность фтористого водорода с учетом реакции  $(\text{HF})_6 = 6\text{HF} - Q$ , где  $Q$  — теплота реакции. Как указывается в этой работе, теплопроводность реагирующей смеси газов может быть представлена выражением  $\lambda_c = \lambda_f + \lambda_R$ , в котором  $\lambda_f$  — теплопроводность равновесной газовой смеси, химически «замороженной», а  $\lambda_R$  — теплопроводность за счет химической реакции. В то время, как  $\lambda_f$  с увеличением температуры возрастает, изменение  $\lambda_R$  зависит от ряда факторов, в том числе и от градиента концентрации. Наблюдаемый максимум на кривой  $\lambda = f(t)$  для уксусной кислоты (рис. 6) при  $p = 750$  мм рт. ст. объясняется, по всей вероятности, изменением градиента концентрации димеров в паре. Как показали предварительные расчеты, с ростом температуры до  $150^\circ\text{C}$  градиент концентрации увеличивается, а затем при более высоких температурах начинает падать. Такое сложное изменение  $\lambda$  с ростом  $t$  наблюдается вплоть до  $300^\circ\text{C}$ . С увеличением молекулярного веса кислот этот эффект уменьшается, но остается заметен даже при  $n = 10$ .

Аномальное изменение  $\lambda$  метилового и этилового спиртов вблизи  $t_{\text{кип}}$  (до  $120^\circ\text{C}$ ) также, вероятно, объясняется наличием комплексов, концентрация которых меньше, чем в кислотах (отсюда и эффект меньше).

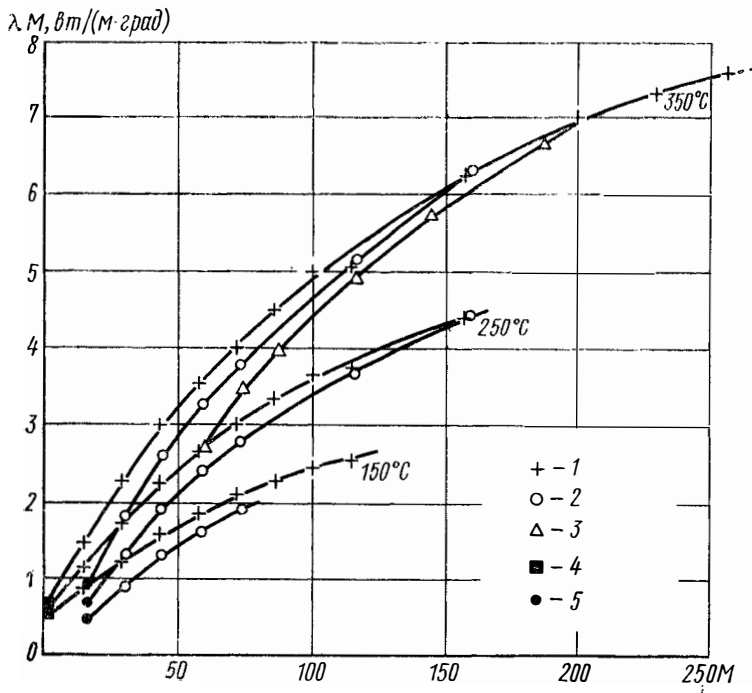


Рис. 7. Зависимость  $\lambda M$  от молекулярного веса по изотермам: 1—н-алканы; 2—спирты; 3—кислоты; 4—водород; 5—вода.

Полученные экспериментальные данные о  $\lambda$  паров органических соединений позволяют сделать вывод и об изменении теплопроводности веществ при одинаковом молекулярном весе в зависимости от строения. На рис. 7 представлены зависимости  $\lambda M$  от  $M$  по изотермам для паров н-алканов, спиртов и кислот, исследованных в нашей работе, а также взятых из справочника [16]. Для кислот приводится лишь одна изотерма ( $t = 350^\circ\text{C}$ ), при которой отсутствует ассоциация молекул и

теплопроводность не искажается химической реакцией. Из рис. 7 видно, что для всех трех гомологических рядов наблюдается увеличение  $\lambda M$  с ростом  $M$ . Отличие теплопроводности низших спиртов и кислот от *n*-алканов того же молекулярного веса, вероятно, объясняется разной полярностью этих типов соединений. *n*-алканы — неполярные соединения, в то время как спирты и особенно кислоты являются сильно полярными. По мере увеличения  $M$  влияние групп  $\text{OH}$  и  $\text{COOH}$  на  $\lambda$  уменьшается, и при  $M \geq 150$  теплопроводность высших спиртов и кислот становится практически такой же, как и у *n*-алканов. Интересно отметить, что на рис. 7 в начале кривой для *n*-алканов нанесено  $\lambda M$  водорода, а для спиртов —  $\lambda M$  воды. Предположение о линейном изменении  $\lambda M$  с ростом молекулярного веса соединений с добавлением группы  $\text{CH}_2$ , сделанное в работе [15], не подтвердилось (см. рис. 7).

На рисунках 2, 4 и 5, кроме наших данных о  $\lambda$ , приводятся экспериментальные значения других исследователей. Сравнение экспериментальных данных о *n*-гептане показывает, что результаты Голубева, Назиева [3], которые применяли метод регулярного режима, имеют несколько заниженный температурный ход, и при  $t > 300^\circ\text{C}$  расхождения между данными [3] и нашими достигают до 4—6%. Результаты, приведенные в работе [6], на 1—2% выше наших во всем интервале температур, т. е. вполне удовлетворительно согласуются в пределах точности экспериментов.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные Ламберта [8] и Вайнса [10] по изотермам, которые хорошо согласуются с нашими (изотерма  $66^\circ\text{C}$  Ламберта совпадает с нашей  $67^\circ\text{C}$ ). На рис. 5 приводятся экспериментальные значения  $\lambda$  из работ [14, 15]. При  $t > 120^\circ\text{C}$ , когда  $\lambda$  практически не зависит от  $p$ , согласие хорошее, и только при  $t = 350^\circ\text{C}$  данные Керженцева на 3% выше наших.

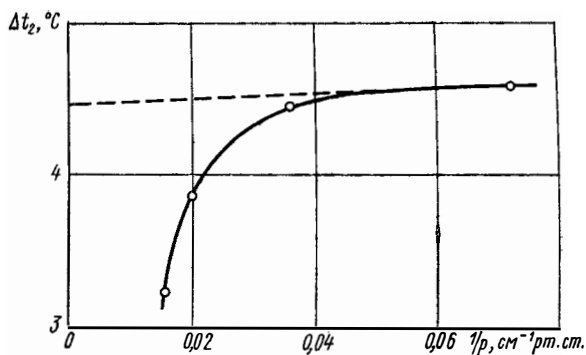


Рис. 8. Изменение перепада температуры в слое газа  $\Delta t$  с изменением давления при  $t = 67^\circ\text{C}$  и неизменной подводимой мощности.

Более подробно нужно остановиться на результатах Шушпанова [15]. Автором [15] теплопроводность спиртов измерялась при  $p \leq 120 \text{ мм рт. ст.}$  и  $t \leq 130^\circ\text{C}$ . В этой области температур наблюдается, как указывалось выше, сильная зависимость  $\lambda$  от  $p$ , которую нельзя объяснить влиянием температурного скачка. В качестве примера на рис. 8. представлена наша изотерма ( $t = 67^\circ\text{C}$ ) для  $\text{CH}_3\text{OH}$  в координатах  $\Delta t_r - 1/p$ . Из рис. 8 видно, что перепады  $\Delta t_r$  при 1 атм и  $\Delta t$ , получающийся при экстраполяции на  $1/p = 0$  (пунктирная линия), сильно отличаются друг от друга. Использование  $\Delta t$  при расчете теплопроводности приводит к заметному занижению  $\lambda$ . Причем это расхождение

**Экспериментальные значения теплопроводности паров органических соединений**

<i>p</i> мм рт. ст.	$\Delta t_p, ^\circ\text{C}$	<i>t</i> , $^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)	<i>p</i> мм рт. ст.	$\Delta t_p, ^\circ\text{C}$	<i>t</i> , $^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)
<b>Н-гептан</b>				<b>Н-тетрадекан</b>			
612	3,36	94,8	185,9	741	14,44	381,5	397,7*
382	3,37	94,8	185,5	733	14,84	393,0	413,4*
153	3,38	94,8	184,9	733	13,64	413,2	453,5*
80	3,39	94,8	184,3	733	11,92	433,6	521,9*
700	3,31	100,1	191,3	733	9,92	457,0	631,8*
233	3,33	100,1	190,1	733	14,77	462,2	745,9*
65	3,34	100,1	189,6	733	3,49	455,0	693,1*
704	4,81	106,4	197,0	733	12,72	481,2	867,0*
470	4,85	106,4	195,8	726	8,57	463,5	692,2*
392	4,88	106,4	194,8				
167	4,88	106,4	195,0				
79	4,89	106,4	194,7				
726	4,78	111,5	201,2	720	21,49	333,9	234,2
337	4,80	111,5	200,5	720	20,28	354,4	304,9
137	4,81	111,5	200,0	720	19,02	374,5	327,6*
741	25,18	123,9	211,8	720	17,46	393,6	359,9*
741	21,08	170,9	264,9	720	22,77	336,2	287,4
741	17,97	218,0	323,6	720	21,37	356,5	308,6
741	15,55	265,4	386,2	720	19,88	376,5	333,6*
741	13,62	312,4	452,5	720	18,47	394,2	361,3*
741	12,06	361,8	522,1				
741	11,26	389,8	564,8				
741	10,55	419,0	607,7				
741	3,89	414,7	604,4	708	24,63	104,0	236,2
741	17,58	219,5	324,7	743	20,84	163,4	298,5
511	17,74	219,9	324,2	744	17,18	227,0	380,7
341	17,73	220,4	324,7	745	13,37	276,6	449,8
54	17,73	220,4	324,7	745	11,71	339,9	548,8
743	13,38	317,0	455,4	745	10,24	393,5	641,8
340	13,46	317,1	452,4	746	8,46	451,1	791,5*
64	13,55	317,2	449,3	745	21,29	124,6	255,0
				745	15,17	240,6	399,9
				745	11,71	340,4	548,4
				746	9,97	405,4	659,6
				746	5,20	88,7	235,3
				746	22,73	101,4	235,6
				746	19,30	161,7	296,5
				747	16,02	221,7	376,5
<b>Н-ундекан</b>				<b>Этиловый спирт</b>			
740	20,45	224,4	255,3	708	24,63	104,0	236,2
740	17,83	266,1	301,4	743	20,84	163,4	298,5
740	15,46	312,6	356,3	744	17,18	227,0	380,7
740	17,43	313,7	358,8	745	13,37	276,6	449,8
740	8,37	308,2	351,4	745	11,71	339,9	548,8
740	16,04	343,4	394,3	745	10,24	393,5	641,8
740	14,84	371,4	430,9	746	8,46	451,1	791,5*
740	13,55	399,9	475,6*	745	21,29	124,6	255,0
740	12,45	428,8	521,7*	745	15,17	240,6	399,9
				745	11,71	340,4	548,4
				746	9,97	405,4	659,6
				746	5,20	88,7	235,3
				746	22,73	101,4	235,6
				746	19,30	161,7	296,5
				747	16,02	221,7	376,5
<b>Н-гексадекан</b>				<b>Н-пропиловый спирт</b>			
729	19,92	311,3	283,4	430	23,68	116,0	229,7
729	18,64	333,3	307,6	745	20,93	151,9	271,9
729	17,40	356,7	333,4	310	21,18	153,1	269,1
729	16,03	380,4	364,5*	158	21,24	153,5	267,9
729	14,60	402,2	404,8*	743	17,20	215,1	350,1
729	12,99	424,8	460,4*	747	14,27	280,2	441,0
				747	12,30	339,8	525,9
				747	10,76	399,9	615,2
				747	9,66	443,1	691,5*
				731	22,20	120,8	239,9
				732	16,12	222,1	364,5
				732	12,78	315,1	486,0
				732	10,33	402,6	623,0
<b>Н-тетрадекан</b>				<b>Метилловый спирт</b>			
719	19,78	275,8	270,6	741	3,35	71,9	267,5
719	32,40	283,7	278,6	531	4,00	72,6	223,4
692	28,44	329,1	328,2	302	4,41	73,0	202,3
686	17,44	322,3	321,4	645	3,68	73,0	243,6
733	17,33	345,4	347,2	163	4,54	73,0	197,0
733	16,20	367,2	375,3				



$\rho$ мм рт. ст.	$\Delta t_r, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)	$\rho$ мм рт. ст.	$\Delta t_r, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)
Метилловый спирт				Уксусная кислота			
639	3,25	66,4	272,1	326	4,47	130,0	775,5
494	3,87	66,8	228,0	154	4,78	130,0	723,9
277	4,45	67,4	197,8	59	6,78	132,2	509,4
139	4,59	67,4	192,2	29	9,38	133,9	367,7
743	21,28	121,5	250,3	754	4,64	151,3	766,9
414	21,67	121,7	246,0	732	4,90	121,5	692,0
256	21,81	121,7	247,0	474	4,58	121,5	740,5
122	21,74	121,7	247,8	32	11,48	206,0	318,6
741	22,11	100,5	234,9	271	4,36	121,5	779,8
742	18,01	178,6	314,0	122	4,49	121,5	756,2
743	15,36	232,3	384,8	29	7,81	123,6	434,0
743	13,07	293,9	470,3	753	4,62	150,3	766,2
744	11,67	341,1	552,7	478	4,72	150,5	749,4
744	10,28	389,2	628,1	318	5,01	150,8	705,5
Н-бутиловый спирт				98	7,13	152,5	495,0
741	22,97	142,2	244,0	23	10,71	155,0	328,5
741	18,62	208,5	320,1	648	4,77	121,0	705,5
741	15,30	276,0	408,6	422	4,49	121,0	751,0
741	12,95	341,8	494,8	246	4,30	121,0	784,7
741	11,24	399,6	588,9	102	4,54	121,5	742,6
741	9,94	445,7	676,0	23	7,44	123,4	452,1
Н-гептиловый спирт				423	4,40	131,0	776,8
740	23,03	199,1	259,2	265	4,44	131,1	766,9
740	20,01	243,0	308,6	119	4,96	131,2	688,9
740	17,61	288,2	361,3	753	4,58	151,5	767,9
740	15,45	335,0	421,0	541	4,64	151,8	757,7
740	14,08	373,0	469,2	245	5,32	152,5	660,3
740	13,01	402,3	511,7	753	5,28	176,4	685,1
740	12,10	428,9	554,2*	425	6,12	176,9	590,3
Н-дециловый спирт				183	7,72	178,0	467,3
740	22,06	253,0	281,2	27	11,28	180,4	318,4
740	18,94	300,5	336,8	754	6,90	203,0	534,9
740	16,54	344,0	393,2	316	8,72	204,4	423,5
740	15,24	372,4	431,1*	176	9,91	205,4	372,2
740	13,84	401,5	479,6*	750	10,14	195,4	570,6
740	12,66	429,0	528,3*	750	13,73	233,3	432,8
Уксусная кислота				750	15,30	273,6	397,5
749	7,64	134,0	737,7	750	14,70	322,2	423,5
749	9,13	182,6	649,9	Пропионовая кислота			
750	14,68	237,4	421,0	740	9,53	164,1	595,9
750	15,82	285,9	401,0	740	13,68	220,6	437,6
750	14,48	237,0	424,5	740	15,30	285,7	406,8
750	9,48	185,0	624,1	740	13,71	343,0	465,6
750	7,61	134,4	737,2	740	12,59	388,4	515,9
750	4,85	132,0	729,6	740	11,01	435,4	598,3
317	4,59	132,0	769,6	Масляная кислота			
154	4,93	132,0	715,8	747	12,27	182,5	465,2
78	5,96	132,4	591,2	747	15,86	249,4	379,8
49	7,79	133,5	452,1	747	15,32	304,6	404,8
750	12,01	209,9	500,2	747	13,75	357,1	460,0
753	15,75	287,7	399,2	747	12,46	400,3	513,8
752	14,74	337,6	435,7	747	11,39	433,8	567,1*
752	13,39	387,6	486,0	Капроновая кислота			
752	10,51	436,3	619,7*	742	17,68	228,1	337,2
752	4,73	130,0	730,8	742	16,93	294,4	367,6
484	4,53	130,0	764,5	742	15,36	342,6	414,0
				742	14,27	371,3	449,3*
				742	13,31	400,7	487,8*
				742	12,16	429,7	538,6*

$p$ , мм рт. ст.	$\Delta t_r$ , °C	$t$ , °C	$\lambda \cdot 10^4$ вт/(м·град)	$p$ , мм рт. ст.	$\Delta t_r$ , °C	$t$ , °C	$\lambda \cdot 10^4$ вт/(м·град)
Каприловая кислота				Ундекановая кислота			
740	19,08	264,6	315,4	740	19,34	298,1	316,7
740	17,29	315,5	359,9	740	17,84	345,0	351,9*
740	15,30	364,2	415,7*	740	16,54	371,8	383,6*
740	13,71	398,1	467,6*	740	15,07	401,6	424,1*
740	11,96	435,7	541,9*	740	13,57	426,6	474,6*

\* Знак \* показывает, что при данных значениях  $\lambda$  заметно разложение.

увеличивается с приближением к кривой насыщения. Поскольку наклон пунктирной линии (рис. 8) сравнительно небольшой, а опыты [15] проводились при  $p=20-120$  мм рт. ст., то табличные данные Шушпанова о спиртах нужно рассматривать как значения  $\lambda$ , взятые при  $p \approx 120$  мм рт. ст. При этих условиях теплопроводность метилового спирта [15], хорошо согласуется с результатами настоящей работы. Табличные данные о  $\lambda$  метилового спирта Ламберта [8] и Вайнса [10] экстраполированы на  $p=0$  и поэтому на рис. 5 не приведены.

Сравнение полученных результатов с данными других исследователей показало хорошее согласие при условии учета влияния давления и температурного скачка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г., Тарзиманов А. А. Изв. вузов, «Нефть и газ», № 9, 1963; № 1, 1964.
2. Moser E. Diss., 1913.
3. Голубев Н. Ф., Назиев Я. М. Изв. АН Азерб. ССР, сер. физ.-мат. наук, № 5, 1961; Труды энерг. ин-та АН Азерб. ССР, т. 15, 84, 1961.
4. Geier H., Schäfer K. Wärmetechnik, Bd. 10, n 4, 70 (1961).
5. Cheung H., Bromley L., Milke C. R. AIChE J., v. 8, 221 (1962).
6. Зайцева Л. С. Труды МАИ, вып. 132, 1961; вып. 51, 1955.
7. Lenoir J. M., Comings E. W., Junk W. A., Leng D. E. CEP, v. 49, n. 10, 539 (1953); v. 49, n. 12, 2042 (1957).
8. Lambert J. D., Staines E. N., Woods S. D. «Proc. Roy. Soc.», v. A200, N 1061 (1950); v. A231, N 1185 (1955).
9. Keyes F. G. «Trans of ASME», v. 76, n. 5 (1954).
10. Vines A. G., Bennett L. A. «J. Chem. Phys.», v. 22, n. 3, 360 (1954); «Austr. J. of Chem.», v. 6, n. 1 (1953).
11. Smith W. J., Durbin L. D., Kabayshi R. «J. Chem. Eng. Data», v. 5, n. 3, 316 (1960).
12. Grammer F. A., Comings E. W. «J. Chem. Eng. Data», v. 5, n. 4 (1960).
13. Vilim O. Collect. «Czech., Chem. Comm.», v. 25, n. 4, 993 (1960).
14. Керженцев В. В. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1951.
15. Шушпанов П. И. ЖЭТФ, т. 9, вып. 7, 1939; т. 10, вып. 6, 1940.
16. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
17. Franck E. U., Spalhoff W. «Naturwiss.», 22, 580 (1953).
18. Butler J. N., Brokaw R. S. «J. of Chem. Phys.», v. 26, n. 6, 1636 (1957).

УДК 541.11

Г. Х. Мухамедзянов

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

В современной промышленности в качестве реагентов и растворителей применяется большое количество разнообразных жидких органических соединений, по преобладающему большинству которых мы не

располагаем теплофизическими характеристиками. Особенно бедны данные о коэффициенте теплопроводности  $\lambda$  из-за отсутствия надежных методов расчета и сложности измерения этой величины.

В этих условиях исследование теплопроводности отдельных жидкостей даже в достаточно широком диапазоне температур не может существенным образом изменить положение. Поэтому представляется рациональным получить интерполяционные уравнения для расчета коэффициентов теплопроводности различных классов органических соединений на основе измерения  $\lambda$  доступного количества представителей каждого гомологического ряда.

Для исследования нами было выбрано пять гомологических рядов органических жидкостей, которые приведены ниже:

	охваченные пределы изменения $n$	количество измеренных соединений
предельные углеводороды $C_nH_{2n+2}$ . . .	6—24	12
нормальные спирты $C_nH_{2n+1}OH$ . . .	1—18	8
предельные одноосновные кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ . . . . .	3—18	9
сложные эфиры предельных одноосновных кислот $C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1}$ . . .	2—22	21
простые эфиры $C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1}$ . . .	8—16	7

Измерения проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур 0—200°C.

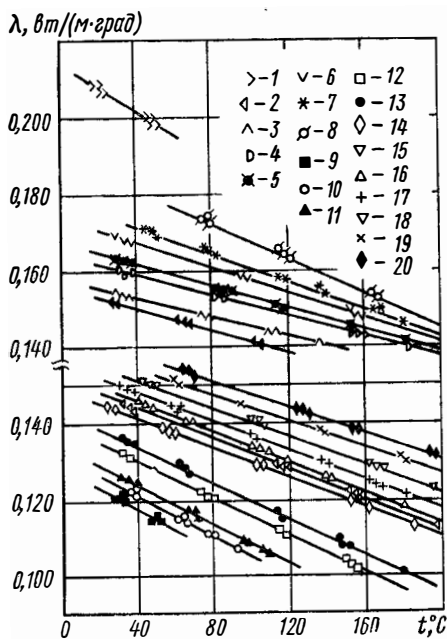


Рис. 1. Результаты измерений  $\lambda$  предельных углеводородов и нормальных спиртов:

1—метилловый спирт; 2—н-бутиловый спирт; 3—н-гексильовый спирт; 4—н-нониловый спирт; 5—н-дециловый спирт; 6—н-додециловый спирт; 7—н-тетрадециловый спирт; 8—н-октадециловый спирт; 9—н-гексан; 10—н-гептан; 11—н-октан; 12—н-декан; 13—н-ундекан; 14—н-тетрадекан; 15—н-пентадекан; 16—н-гексадекан; 17—н-гептадекан; 18—н-нонадекан; 19—н-докозан; 20—н-тетракозан.

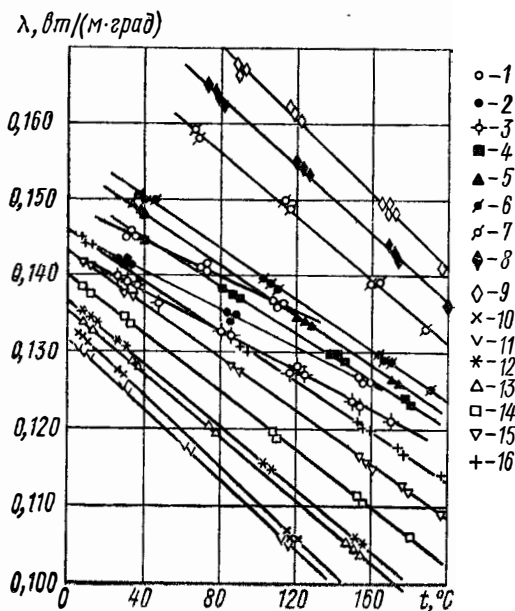


Рис. 2. Результаты измерений  $\lambda$  предельных одноосновных кислот и простых эфиров:

1—пропионовая кислота; 2—н-масляная кислота; 3—н-валериановая кислота; 4—н-каприловая кислота; 5—н-пеларгоновая кислота; 6—н-каприновая кислота; 7—н-миристиновая кислота; 8—пальмитиновая кислота; 9—стеариновая кислота; 10—дибутиловый эфир; 11—гексилэтиловый эфир; 12—диамилловый эфир; 13—октилэтиловый эфир; 14—дигексильовый эфир; 15—дигептиловый эфир; 16—диокиловый эфир.

Для опытов были использованы «химически чистые» реактивы. Чистота их контролировалась значениями коэффициентов преломления  $n^{20}$  и плотности  $\rho_4^{20}$ . При этом допускалось, что возможные незначительные примеси изомеров или соседних представителей этого же гомологического ряда не могут оказать заметного влияния на величину  $\lambda$ .

Особое внимание уделялось чистоте спиртов. Все они были безводными, кроме метилового. Наши измерения проводились с 99,5-процентным спиртом ( $\rho_4^{20} = 0,7934$ ;  $n^{20} = 1,3296$ ).

Для исследований был применен наиболее разработанный метод нагретой нити. При этом учитывались все возможные поправки, в результате чего погрешность определения коэффициентов теплопроводности не превышала  $\pm 1,5\%$ . Контрольные измерения воды, бензола и воздуха, теплопроводность которых исследована наиболее тщательно, дали расхождения, не выходящие за пределы  $\pm 1,0\%$ .

Результаты опытов приведены на рис. 1—3, часть из них была опубликована ранее [1, 2]. Отметим, что по сложным эфирам на рис. 3 приведены лишь данные для метиловых и бутиловых эфиров предельных одноосновных кислот.

Коэффициенты теплопроводности отдельных соединений рассматриваемых гомологических рядов изучались рядом авторов. Эти исследования, как правило, ограничивались низкомолекулярными соединениями и охватывали малый диапазон температур. Кроме того, измерения проводились разными методами и имели различную точность. Поэтому для сравнения результатов наших измерений  $\lambda_{30}$  (табл. 1) были использованы значения коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{30}^*$ , полученные в результате усреднения экспериментальных данных других авторов. Здесь же приведена степень достоверности  $\lambda_{30}^*$  при температуре  $t = 30^\circ\text{C}$  по данным [3].

Как показывает табл. 1, отклонения большинства наших данных от соответствующих средних значений коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{30}^*$  не превышают 1,2%. Несколько большие отклонения были получены для метилового спирта.

Так, при  $t = 30^\circ\text{C}$ , в отличие от наших данных, измерения Варгафтика [7] дали более высокие (+2,0%), а Риделя [8] — несколько заниженные значения (−2,0%). Это, по-видимому, связано с содержанием воды в спирте. Данные Варгафтика были получены для 99-процентного спирта, Риделя — для 99,7-процентного. Наши измерения, как было отмечено выше, проводились с 99,5-процентным спиртом.

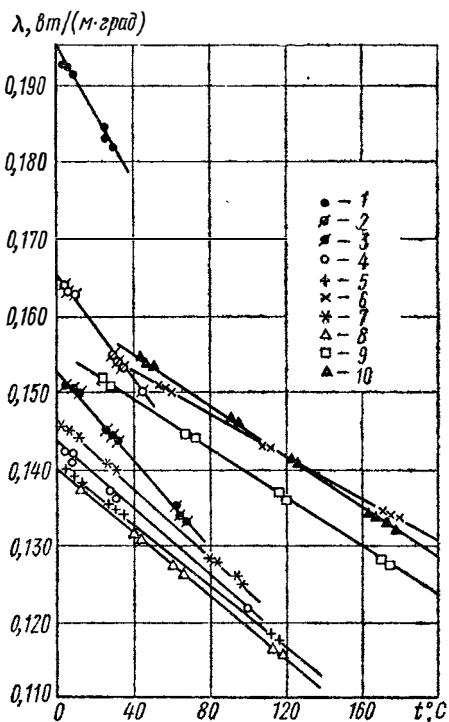


Рис. 3. Результаты измерений  $\lambda$  сложных эфиров:

1—метил. эфир муравьиной кислоты; 2—метил. эфир уксусной кислоты; 3—метил. эфир пропионовой кислоты; 4—метил. эфир валериановой кислоты; 5—метил. эфир капроновой кислоты; 6—метил. эфир стеариновой кислоты; 7—н-бутил. эфир муравьиной кислоты; 8—н-бутил. эфир пропионовой кислоты; 9—н-бутил. эфир пальмитиновой кислоты; 10—н-бутил. эфир стеариновой кислоты.

## Сравнение данных о коэффициенте теплопроводности

Соединение, источник	$\lambda_{30}^*$ , вт/(м·град)	Степень достоверности $\lambda_{30}^*$ в [%]	$\lambda_{30}$ , вт/(м·град)	$\frac{\lambda_{30}^* - \lambda_{30}}{\lambda} \cdot 100$ , %
Этиловый эфир уксусной кислоты [3, 4, 5, 6]	0,1436	1,5	0,1432	+0,3
Пропиловый эфир муравьиной кислоты [3, 5]	0,1454	1,7	0,1436	+1,2
Метиловый спирт [3, 4, 5, 6, 7, 8]	0,2000	0,5	0,2039	-2,0
Бутиловый спирт [3, 7, 8]	0,1512	0,3	0,1523	-0,7

Из предельных углеводородов нормального строения известны исследования н-гексана, н-гептана, н-октана. В работе [1] сравнивались результаты измерений н-гептана, проведенных нами и другими авторами. Было показано, что наши данные о  $\lambda$  хорошо согласуются с данными Филиппова [3], Фронтасьева и Гусакова [9]. Результаты Бриггса [10], полученные методом коаксиальных цилиндров, несколько занижены. Несколько завышены данные Голубева и Назиева [11], использовавших метод регулярного режима. Следует отметить, что результаты, полученные в последнее время этим методом Гусейновым [12] для н-гептана, н-октана и других предельных углеводородов, хорошо согласуются с нашими.

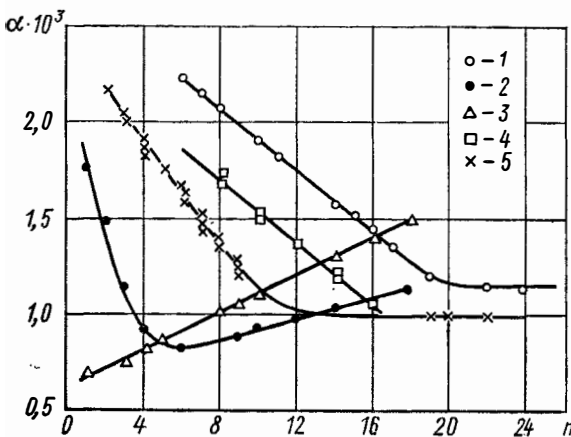


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента теплопроводности от числа атомов углерода в молекуле вещества  $n$ :

1—предельные углеводороды; 2—нормальные спирты; 3—предельные одноосновные кислоты; 4—простые эфиры; 5—сложные эфиры карбоновых кислот.

ла атомов углерода  $n$  в молекуле. Для ассоциированных жидкостей (спирты, кислоты) наблюдается возрастание  $\alpha$  с увеличением  $n$ , за исключением низших представителей гомологического ряда спиртов, где отмечено резкое уменьшение  $\alpha$  до нормального бутилового спирта.

Для всех сложных ( $C_n H_{2n+1} COOC_n H_{2n+1}$ ), а также простых ( $C_n H_{2n+1} OC_n H_{2n+1}$ ) эфиров с одинаковым числом атомов углерода в молекуле, вне зависимости от его распределения в углеводородных радикалах, мы не фиксировали заметного изменения  $\alpha$ .

Зависимости  $\lambda = f(t)$ , приведенные на рис. 1—3, показывают, что для всех исследованных классов органических жидкостей коэффициенты теплопроводности уменьшаются с повышением температуры.

При рассмотрении кривых  $\alpha = f(n)$ , представленных на рис. 4, можно видеть, что характер изменения температурного коэффициента  $\alpha$  для неассоциированных и ассоциированных веществ различен. Для всех неассоциированных жидкостей (предельные углеводороды, простые и сложные эфиры)  $\alpha$  уменьшается с повышением числа

Полученные значения коэффициентов теплопроводности в широких пределах изменения  $n$  и  $t$  позволили рассмотреть возможность применения различных уравнений для описания  $\lambda = f(n, t)$ .

Нам представляется, что более точные результаты по температурной зависимости можно получить, пользуясь уравнением Варгафтика [7]

$$\lambda = \frac{1}{\varepsilon} B \rho^{\varepsilon/3} \quad (1)$$

и выражением [13]

$$\bar{U}_{\text{отн}} = f \left( \frac{s_1 - s}{R} \right). \quad (2)$$

Уравнение (1) позволяет определить  $\lambda = f(t)$ , если известна  $\rho = f(t)$ .

Сравнения наших измерений коэффициентов теплопроводности 15 неассоциированных жидкостей ( $\varepsilon = 1$ ) по уравнению (1) дали хороший результат.

Максимальные отклонения составили  $\pm 3,8\%$  [14]. Однако применение уравнения (1) для определения  $\lambda = f(t)$  для ассоциированных жидкостей ( $\varepsilon > 1$ ) ограничено из-за отсутствия данных о  $\varepsilon$ , учитывающего степень ассоциации.

В результате обработки результатов наших измерений и измерений других авторов на основе зависимости (2) были получены следующие уравнения: для расчета  $\lambda$  неассоциированных жидкостей

$$\lambda = \lambda_{s_1} \left[ 1,75 - 0,75 \frac{s}{s_1} \right] \quad (3)$$

и ассоциированных жидкостей:

$$\lambda = \lambda_{s_1} \left[ 1,375 - 0,375 \frac{s}{s_1} \right], \quad (4)$$

где  $\lambda$ ,  $\lambda_{s_1}$  — коэффициенты теплопроводности при состоянии системы, соответствующем энтропии  $s$  и по возможности близким значениям энтропии  $s_1$ .

Таблица 2

Сопоставление опытных и вычисленных по уравнениям (3) и (4) данных о коэффициенте теплопроводности

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{опытн}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	$\frac{\lambda_{\text{расч}} - \lambda_{\text{опытн}}}{\lambda_{\text{опытн}}} \cdot 100 \%$
		<i>вт/(м·град)</i>		
Н-декан $\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$	40	0,1305	0,1300	-0,4
	80	0,1209	0,1209	—
	160	0,1020	0,1028	0,8
Н-тетракозан $\text{nC}_{24}\text{H}_{50}$	80	0,1506	0,1506	—
	160	0,1373	0,1372	-0,1
	260	0,1206	0,1300	-0,5
Н-октадециловый спирт $\text{nC}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	80	0,1725	0,1728	0,1
	120	0,1649	0,1663	0,8
	200	0,1497	0,1517	1,4
Н-масляная кислота $\text{nC}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0	0,1454	0,1450	-0,2
	80	0,1356	0,1355	—
	160	0,1260	0,1270	0,8
Этиловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0	0,1520	0,1518	-0,1
	40	0,1402	0,1408	0,4
	60	0,1346	0,1356	0,7

Следует отметить, что при обобщениях были взяты вещества в широких пределах изменения молекулярного веса. Так, для предельных углеводородов  $nC_nH_{2n+2}$  число атомов углерода в молекуле вещества  $n$  изменялось от 6 до 24, для нормальных спиртов —  $n=1-18$ .

В табл. 2 для примера приведены сопоставления опытных и рассчитанных по уравнениям (3) и (4) данных для отдельных представителей рассмотренных классов соединений. Из табл. 2 следует, что отклонения расчетных данных от экспериментальных невелики и не превышают ошибки эксперимента.

Однако указанные зависимости мы не могли применить для обобщения результатов измерений  $\lambda$  высших членов гомологических рядов предельных одноосновных кислот, сложных и простых эфиров из-за отсутствия данных о теплоемкостях. Вследствие этого рассмотрена возможность обобщения опытных данных на основе применения метода соответственных состояний.

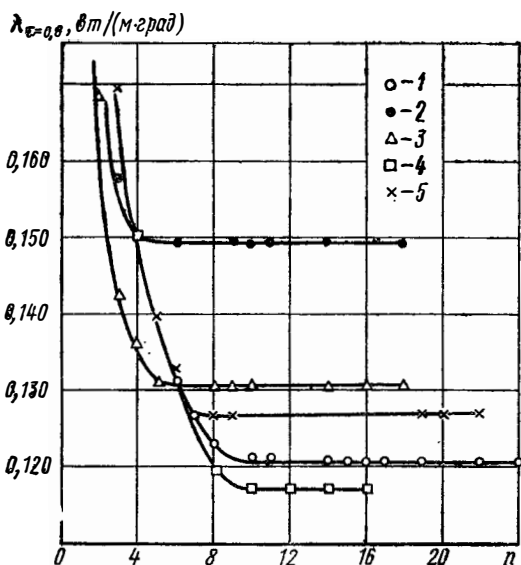


Рис. 5. Зависимость  $\lambda_{\tau=0.8}$  от числа атомов углерода в молекуле вещества  $n$ :

1—предельные углеводороды; 2—нормальные спирты; 3—предельные одноосновные кислоты; 4—простые эфиры; 5—сложные эфиры карбоновых кислот.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента теплопроводности при приведенной температуре  $\tau = \frac{T}{T_{\text{кип}}} = 0,8$  от числа атомов углерода в молекуле  $n$ . Приведенная температура была выбрана равной 0,8 для того, чтобы охватить все имеющиеся опытные данные. Кроме того, для исследованных нами ассоциированных жидкостей при  $\tau = 0,8$  коэффициенты теплопроводности лежат в диапазоне температур, значительно удаленных от точки плавления, где степень ассоциации мало изменяется с изменением температуры.

Из последнего рисунка видно, что для всех низших членов гомологических рядов наблюдается уменьшение  $\lambda_{\tau}$  с возрастанием  $n$ , а все предельные углеводороды с  $n \geq 10$ , нормальные спирты и одноосновные кислоты с  $n \geq 5$ , сложные эфиры с  $n \geq 7$ , простые эфиры с  $n \geq 9$  имеют неизменные значения  $\lambda_{\tau=0.8}$ .

Постоянство  $\lambda_{\tau} = f(n)$  для неассоциированных жидкостей наблюдалось во всем интервале изменения  $\tau$ . Это позволило при обобщении опытных данных в координатах  $\frac{\lambda}{\lambda_{\tau=1}}$  и  $\tau = \frac{T}{T_{\text{кип}}}$  получить для расчета коэффициентов теплопроводности неассоциированных жидкостей уравнение вида

$$\lambda = A + B(1 - \tau). \quad (5)$$

Значения постоянных  $A$  и  $B$  и область применения уравнения (5) приведены ниже:

гомологический ряд	$A$	$B$
предельные углеводороды с $n \geq 10$ . . . . .	0,0984	0,109
сложные эфиры с $n \geq 7$ . . . . .	0,1102	0,083
простые эфиры с $n \geq 9$ . . . . .	0,0984	0,092

В углеводородных радикалах сложных эфиров  $C_nH_{2n}COOC_nH_{2n+1}$  атомы углерода могут распределяться по-разному. Нами было установлено [2], что сложные эфиры различных одноосновных кислот при равном числе атомов углерода в молекуле имеют одинаковые значения коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{\tau}$ . То же наблюдается и у простых эфиров. Полученная закономерность (5) значительно упрощает расчет  $\lambda$  рассматриваемых классов неассоциированных жидкостей. Для этого достаточно располагать лишь температурами кипения.

Таблица 3

Сопоставление опытных и вычисленных по уравнению (5) данных о коэффициенте теплопроводности

Соединение	$t, ^\circ C$	$\lambda_{\text{опытн}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	$\frac{\lambda_{\text{расч}} - \lambda_{\text{опытн}}}{\lambda_{\text{опытн}}} \cdot 100 \%$
		вт/(м·град)		
Н-декан $n-C_{10}H_{22}$	40	0,1305	0,1310	+0,4
	80	0,1209	0,1214	+0,4
	120	0,1114	0,1115	+0,1
	160	0,1020	0,1019	-0,1
Н-тетракозан $n-C_{24}H_{50}$	80	0,1506	0,1498	-0,5
	120	0,1440	0,1431	-0,6
	160	0,1373	0,1370	-0,2
	200	0,1306	0,1306	—

В табл. 3 дано сопоставление опытных и вычисленных по уравнению (5) коэффициентов теплопроводности н-декана и н-тетракозана.

Ниже приведено сравнение рассчитанных по уравнениям (3—5) данных о  $\lambda_{30}$  со значениями коэффициента теплопроводности  $\lambda_{30}^*$ , полученными в результате усреднения опытных величин различных авторов, при  $t=30^\circ C$ :

	этиловый спирт [3—8,15]	н-пропиловый спирт [3, 5, 8]
$\lambda_{30}^*$ вт/(м·град) . . . . .	0,1663	0,1570
степень достоверности $\lambda_{30}^*$ , % [3] . . . . .	0,3	0,5
$\lambda_{30}$ , вт/(м·град) . . . . .	0,1664	0,1567
$\frac{\lambda_{30}^* - \lambda_{30}}{\lambda_{30}} \cdot 100, \%$ . . . . .	-0,1	+0,2

Сравнение показывает, что расчетные значения  $\lambda$  хорошо совпадают с наиболее достоверными значениями коэффициентов теплопроводности.

В табл. 4—8 приводятся сглаженные значения  $\lambda$ , полученные нами в результате усреднения экспериментальных данных, а для неисследованных жидкостей — рассчитанных по уравнениям (3—5).

Применение уравнения (5) для расчета низших членов рассматриваемых рядов оказывается менее рациональным, так как требует введения поправок, учитывающих влияние  $n$ , а для ассоциированных жидкостей — поправок, учитывающих влияние ассоциации молекул. Таким образом, уравнения (3—5) позволяют рассчитывать  $\lambda$  органических жидкостей во всем интервале жидкого состояния.

Проведенные исследования позволяют также выяснить влияние функциональных групп на величину  $\lambda$ . Замещение атома водорода в гомологическом ряду предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  на



**Коэффициенты теплопроводности предельных углеводородов  $n-C_nH_{2n+2}$**

Углеводород	$\lambda \cdot 10^4$								
	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
Н-гексан $C_6H_{14}$ . . . . .	1482	1431	1381	1331	1285	1246	1184	1122	—
Н-гептан $C_7H_{16}$ . . . . .	1525	1473	1419	1370	1323	1277	1221	1165	1109
Н-октан $C_8H_{18}$ . . . . .	—	—	1451	1399	1346	1296	1243	1190	1138
Н-нонан* $C_9H_{20}$ . . . . .	—	—	1465	1414	1364	1315	1264	1213	1162
Н-декан $C_{10}H_{22}$ . . . . .	—	—	—	1446	1399	1351	1305	1257	1209
Н-ундекан $C_{11}H_{24}$ . . . . .	—	—	—	1475	1430	1384	1338	1293	1247
Н-додекан* $C_{12}H_{26}$ . . . . .	—	—	—	—	1463	1420	1377	1333	1288
Н-тридекан* $C_{13}H_{28}$ . . . . .	—	—	—	—	1483	1442	1401	1359	1317
Н-тетрадекан $C_{14}H_{30}$ . . . . .	—	—	—	—	—	1455	1420	1384	1342
Н-пентадекан $C_{15}H_{32}$ . . . . .	—	—	—	—	—	1475	1435	1395	1356
Н-гексадекан $C_{16}H_{34}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1454	1419	1380
Н-гептадекан $C_{17}H_{36}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1478	1437	1398
Н-октадекан $C_{18}H_{38}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1493	1456	1419
Н-нонадекан $C_{19}H_{40}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1507	1470	1433
Н-эйкозан $C_{20}H_{42}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1522	1486	1450
Н-генейкозан $C_{21}H_{44}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1493	1458
Н-доказан $C_{22}H_{46}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1510	1476
Н-трикозан $C_{23}H_{48}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1526	1492
Н-тетракозан $C_{24}H_{50}$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1540	1506

\* Знаком \* обозначены соединения, для которых в табл. 4—6 приведены расчетные значения.

**Коэффициенты теплопроводности нормальных спиртов  $n-C_nH_{2n+1}OH$**

Спирт	$\lambda \cdot 10^4$								
	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
Метилловый $CH_3OH$ . . . . .	2329	2276	2223	2170	2117	2064	2011	1958	—
Этиловый $CH_3CH_2OH$ . . . . .	2000	1940	1878	1812	1748	1688	1638	1588	—
Н-пропиловый* $CH_3CH_2CH_2OH$ . . . . .	1752	1718	1684	1650	1616	1584	1549	1514	—
Н-бутиловый $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ . . . . .	1688	1658	1628	1598	1568	1538	1508	1478	—
Н-амиловый* $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$ . . . . .	—	1658	1631	1604	1577	1550	1523	1496	—
Н-гексиловый $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$ . . . . .	—	—	1628	1603	1577	1551	1525	1499	—
Н-гептиловый* $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	1629	1603	1577	1551	1525	—
Н-октиловый* $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	1629	1602	1575	1548	—
Н-нониловый $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	1652	1624	1596	1568	—
Н-дециловый $CH_3(CH_2)_8CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	1651	1620	1589	—
Н-ундециловый* $CH_3(CH_2)_9CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	1677	1646	1615	—
Н-додециловый $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1672	1640	—
Н-тридециловый* $CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1686	1653	—
Н-тетрадециловый $CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	1708	1674	—
Н-пентадециловый* $CH_3(CH_2)_{13}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1692	—
Н-гексадециловый* $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1712	—
Н-гептадециловый* $CH_3(CH_2)_{15}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1736	—
Н-октадециловый $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$ . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	1763	—

Таблица 4

 $\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м · град)

при $t$ , °C													
100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1053	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1086	1034	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1111	1061	1010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1162	1114	1066	1020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	1154	1107	1061	1014	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1243	1199	1154	1109	1064	1019	—	—	—	—	—	—	—	—
1275	1232	1189	1146	1104	1061	1018	—	—	—	—	—	—	—
1300	1258	1216	1175	1134	1093	1051	1009	—	—	—	—	—	—
1317	1279	1240	1200	1161	1122	1083	1043	1001	—	—	—	—	—
1341	1302	1264	1225	1187	1148	1110	1072	1034	0996	—	—	—	—
1360	1323	1286	1249	1212	1175	1138	1101	1064	1026	0989	—	—	—
1382	1346	1309	1273	1237	1200	1164	1137	1101	1064	1028	—	—	—
1396	1359	1322	1286	1250	1214	1174	1142	1106	1070	1034	0998	—	—
1414	1378	1342	1306	1270	1234	1198	1162	1126	1090	1054	1028	0992	—
1422	1386	1351	1315	1279	1244	1209	1174	1139	1104	1069	1034	0999	—
1442	1408	1374	1340	1306	1272	1238	1204	1170	1136	1102	1068	1034	—
1458	1425	1391	1357	1324	1290	1256	1223	1189	1155	1122	1088	1054	—
1473	1440	1406	1373	1340	1306	1273	1240	1206	1173	1140	1106	1073	—

чения  $\lambda$ .

Таблица 5

 $\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м · град)

при $t$ , °C												
80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1479	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1448	1418	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1469	1442	1415	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1473	1447	1421	1395	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1499	1473	1447	1421	1395	—	—	—	—	—	—	—	—
1519	1492	1465	1438	1411	1384	—	—	—	—	—	—	—
1540	1512	1484	1456	1428	1400	1372	—	—	—	—	—	—
1558	1527	1496	1465	1434	1403	1391	1360	—	—	—	—	—
1584	1553	1522	1491	1460	1429	1398	1367	1336	—	—	—	—
1608	1576	1544	1512	1480	1448	1416	1384	1352	—	—	—	—
1620	1587	1554	1521	1488	1455	1422	1389	1366	1333	—	—	—
1640	1606	1572	1538	1504	1470	1436	1402	1368	1334	—	—	—
1657	1622	1587	1552	1517	1482	1447	1412	1377	1342	1307	—	—
1676	1640	1604	1568	1532	1496	1460	1424	1388	1352	1316	—	—
1699	1662	1625	1588	1551	1514	1477	1440	1403	1366	1329	1292	—
1725	1687	1649	1611	1573	1535	1497	1459	1421	1383	1345	1307	—

Коэффициенты теплопроводности предельных одноосновных кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$   
 $\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)

Кислота	$\lambda \cdot 10^4$ при $t$ , °C																
	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Пропионовая $CH_3CH_2COOH$	1510	1488	1466	1444	1422	1400	1378	1356	1334	—	—	—	—	—	—	—	—
Н-масляная $CH_3(CH_2)_2COOH$	—	1454	1430	1405	1380	1356	1332	1308	1284	1260	—	—	—	—	—	—	—
Н-валериановая $CH_3(CH_2)_3COOH$	1450	1425	1400	1375	1350	1325	1300	1275	1250	1225	1200	—	—	—	—	—	—
Н-капроновая* $CH_3(CH_2)_4COOH$	—	1452	1425	1398	1371	1344	1317	1290	1263	1236	1209	1182	—	—	—	—	—
Н-энантовая* $CH_3(CH_2)_5COOH$	—	1476	1447	1418	1389	1360	1331	1302	1273	1244	1215	1186	1157	—	—	—	—
Н-каприловая* $CH_3(CH_2)_6COOH$	—	—	1473	1443	1413	1383	1353	1323	1293	1263	1233	1203	1173	—	—	—	—
Н-пеларгоновая $CH_3(CH_2)_7COOH$	—	—	1510	1478	1446	1414	1382	1350	1318	1286	1254	1222	1190	1158	—	—	—
Н-каприновая $CH_3(CH_2)_8COOH$	—	—	—	1500	1467	1434	1402	1370	1337	1304	1272	1240	1207	1174	1141	—	—
Н-ундекановая* $CH_3(CH_2)_9COOH$	—	—	—	1533	1498	1463	1428	1393	1358	1323	1288	1253	1218	1183	1148	1113	—
Н-лауриновая* $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	—	—	—	—	1530	1493	1456	1419	1382	1345	1308	1271	1234	1197	1160	1123	1086
Н-тридекановая* $CH_3(CH_2)_{11}COOH$	—	—	—	—	1561	1522	1483	1444	1405	1366	1327	1288	1249	1210	1171	1132	1093
Н-миристиновая $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	—	—	—	—	1593	1553	1513	1473	1433	1393	1353	1313	1273	1233	1193	1153	1113
Н-пентадекановая* $CH_3(CH_2)_{13}COOH$	—	—	—	—	1632	1590	1548	1506	1464	1422	1380	1338	1296	1254	1214	1172	1130
Пальмитиновая $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	—	—	—	—	—	1632	1588	1544	1500	1456	1412	1368	1322	1278	1234	1190	1146
Маргаритиновая $CH_3(CH_2)_{15}COOH$	—	—	—	—	—	1665	1619	1573	1527	1481	1435	1389	1343	1297	1251	1205	1159
Стеариновая $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	—	—	—	—	—	1698	1650	1602	1554	1506	1458	1410	1362	1314	1266	1218	1170

Коэффициенты теплопроводности простых и смешанных эфиров  $C_n H_{2n+1} O C_n H_{2n+1}$   
 $\lambda \cdot 10^4$ , вт/(м·град)

Эфир	$\lambda \cdot 10^4$ при $t$ , °C																	
	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280
Дибутиловый $C_4H_9OC_4H_9$	1468	1422	1376	1330	1284	1238	1192	1146	1100	1054	1008	—	—	—	—	—	—	—
Гексилэтиловый $C_6H_{13}OC_2H_5$	1450	1405	1359	1314	1268	1224	1180	1135	1090	1045	—	—	—	—	—	—	—	—
Диамилловый $C_5H_{11}OC_5H_{11}$	1480	1440	1400	1360	1320	1280	1240	1200	1160	1120	1080	1040	1000	—	—	—	—	—
Октилэтиловый $C_8H_{17}OC_2H_5$	1472	1432	1392	1352	1312	1272	1232	1192	1152	1112	1072	1032	0992	—	—	—	—	—
Дигексиловый $C_6H_{13}OC_6H_{13}$	—	1468	1431	1394	1357	1320	1284	1247	1211	1175	1138	1101	1064	1027	0990	—	—	—
Дигептиловый $C_7H_{15}OC_7H_{15}$	—	—	1462	1428	1394	1360	1326	1292	1258	1224	1190	1156	1122	1088	1054	1020	0984	—
Диоктиловый $C_8H_{17}OC_8H_{17}$	—	—	—	1458	1424	1392	1360	1328	1296	1264	1232	1199	1166	1134	1102	1070	1038	1006

Коэффициенты теплопроводности сложных эфиров карбоновых кислот  
 $C_n H_{2n+1} COOC_n H_{2n+1} \lambda \cdot 10^4, \text{ вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$

Эфир	$\lambda \cdot 10^4$ при $t, ^\circ\text{C}$												
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
Метилловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOCH}_3$ . . . . .	1946	1862	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метилловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ . . . . .	1649	1582	1514	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Этиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	1670	1604	1538	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метилловый эфир пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ . . . . .	1528	1469	1410	1351	1292	—	—	—	—	—	—	—	—
Н-пропиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_3\text{H}_7$ . . . . .	1520	1464	1408	1352	1296	—	—	—	—	—	—	—	—
Этиловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	1520	1462	1402	1346	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Н-бутиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_4\text{H}_9$ . . . . .	1464	1419	1374	1329	1283	1238	—	—	—	—	—	—	—
Метилловый эфир валериановой кислоты $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$ . . . . .	1434	1388	1344	1300	1256	1212	1168	—	—	—	—	—	—
Н-амиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$ . . . . .	1432	1390	1348	1306	1264	1222	1180	—	—	—	—	—	—
Этиловый эфир масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	1422	1377	1332	1287	1242	1197	1152	—	—	—	—	—	—
Метилловый эфир капроновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOCH}_3$ . . . . .	1406	1366	1326	1286	1245	1206	1164	1123	—	—	—	—	—
Н-бутиловый эфир пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_4\text{H}_9$ . . . . .	1404	1363	1322	1281	1240	1190	1158	1117	—	—	—	—	—
Н-гептиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_7\text{H}_{15}$ . . . . .	1418	1382	1346	1310	1274	1238	1202	1166	1130	—	—	—	—
Этиловый эфир капроновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	1420	1382	1344	1306	1268	1230	1192	1154	1116	—	—	—	—
Н-гексилловый эфир уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ . . . . .	1404	1368	1332	1296	1260	1224	1188	1152	1116	—	—	—	—
Н-октиловый эфир муравьиной кислоты $\text{HCOOC}_8\text{H}_{17}$ . . . . .	1440	1406	1372	1338	1304	1270	1236	1202	1168	1134	—	—	—
Н-гексилловый эфир пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ . . . . .	1406	1372	1339	1306	1273	1240	1207	1174	1141	1108	—	—	—
Н-амиловый эфир масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ . . . . .	1440	1402	1364	1326	1288	1250	1212	1174	1136	1098	—	—	—
Метилловый эфир стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_3$ . . . . .	—	—	1524	1497	1470	1443	1416	1388	1360	1333	1305	1277	1249
Н-бутиловый эфир пальмитиновой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_4\text{H}_9$ . . . . .	—	1525	1494	1462	1430	1398	1367	1335	1306	1276	1237	1205	1175
Н-бутиловый эфир стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOC}_4\text{H}_9$ . . . . .	—	—	1546	1514	1482	1450	1418	1386	1354	1322	1290	1258	1226

карбоксыльную группу СООН и особенно на гидроксыльную группу ОН увеличивает теплопроводность. Замещение атома водорода в гомологическом ряду нормальных спиртов и предельных одноосновных кислот на углеводородный радикал  $C_nH_{2n+1}$  уменьшает теплопроводность жидкостей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г., Тарзиманов А. А. Изв. вузов «Нефть и газ», 1963; № 9; 1964, № 1; 1964, № 10.
2. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г. Изв. вузов СССР, «Нефть и газ», 1967, № 1; 1967 № 4; ИФЖ, т. XIII, № 2, 1967.
3. Филиппов Л. П. Вестник МГУ, № 12 1954; сер. «Физика», № 3, 1960.
4. Mason H. L., Washington D. S. «Trans. ASME», N 5, 817 (1954).
5. Weber H. F., Wiedemann S. «Ann. Phys. Chem.», N 5, 103 (1880).
6. De Heen «Bull. Academic Royale de Belge», 183 (1889).
7. Варгафтик Н. Б. Изв. ВТИ, № 8, 6, 1949.
8. Riedel L. «Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens», Bd. 11, Heft 6, 340 (1940).
9. Фронтасьев В. П., Гусаков М. Я. ЖТФ, т. XXIX, № 10, 1959.
10. Briggs D. K. H. «Ind. and Eng. Chem.» 46, 1947 (1956).
11. Голубев И. Ф., Назиев Я. М. Труды энергетического института АН Азерб. ССР, 15, 1961.
12. Гусейнов К. Д. «Химия и технология топлив и масел», 1966, № 2; «Украинский физический журнал», 1967, № 1.
13. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г. Изв. вузов СССР, «Нефть и газ», 1965, № 4.
14. Керженцев В. В. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1951.
15. Baxter S., Volden H. A., Davies S. I. «J. Appl. Chem.», 3 (1953).

## IV. ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

*В. А. Кириллин, С. А. Улыбин, Е. П. Жердев*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Плотность двуокиси углерода является наиболее изученным свойством, однако анализ результатов имеющихся экспериментальных работ показывает, что практически лишь четыре работы охватывают широкую область параметров состояния, имеют достаточно высокую точность и поэтому могут быть использованы для составления термодинамических таблиц двуокиси углерода в газообразной фазе.

1. Работа, проведенная в лаборатории Ван-дер-Ваальса [1, 2] в интервалах температуры 0—150°C и давления 16—3000 *атм*. Полученные с высокой точностью экспериментальные значения были авторами [3] аппроксимированы полиномом по степеням плотности вида

$$P_v = A + (B + \beta)d + Cd^2 + Zd^3 + Dd^4 + Ed^6 + Fd^8 \text{ (ед. А).}$$

2. Экспериментальное исследование канадских ученых [4], выполненное в интервале температуры 0—600°C при давлении до 50 *атм*.

3. Работа Вукаловича и Алтунина, проведенная на кафедре теоретических основ теплотехники Московского энергетического института в интервале температуры 75—500°C при давлении до 300 *кГ/см<sup>2</sup>* [5].

4. Работа Вукаловича, Алтунина, Тимошенко, выполненная там же и охватывающая интервал температуры 40—800°C при давлении до 600 *кГ/см<sup>2</sup>* [6].

Если исключить измерения [6] на изотермах 60 и 85°C, где значения плотности двуокиси углерода, видимо, значительно занижены, то в перечисленных работах экспериментальные точки располагаются с большим шагом по температуре, что затрудняет их интерполяцию при умеренных температурах. Так, в интервале температуры 50—200°C шаг экспериментальных значений равен 25°C, а при температурах свыше 200°C он составляет 50°C. Поскольку при температуре свыше 150°C и давлении свыше 50 *атм* практически имеются лишь данные [5—7], возникает необходимость дополнительных экспериментальных исследований плотности  $\text{CO}_2$  по методике, отличной от описанной в работах [5—7]. Такие исследования были проведены кафедрой инженерной теплофизики Московского энергетического института и Институтом высоких температур АН СССР.

Устройство и принцип действия экспериментальной установки, на которой получены новые значения плотности двуокиси углерода, были достаточно подробно изложены в работе [8]. Поэтому ниже описаны

только те изменения в конструкции установки и методике проведения эксперимента, которые возникли в процессе отработки установки, и приведены характеристики важнейших узлов и использованных приборов, необходимые для оценки надежности полученных результатов.

Установка состоит из трех основных узлов: собственно пьезометра, системы очистки исследуемого вещества и системы определения количества вещества (взвешивания). Схема примененной системы очистки является, в большой мере, стандартной, она практически не менялась. Сжиженная осушенная двуокись углерода Первого московского углекислотного завода, содержащая 99,5% основного вещества по результатам анализа заводской лаборатории, дополнительно очищалась от масла и примесей газов и высушивалась. Для измерения большого количества параметров, в систему был включен дополнительный двухступенчатый термокомпрессор, необходимый для получения более высоких давлений. На рис. 1 изображена схема установки (без системы очистки).

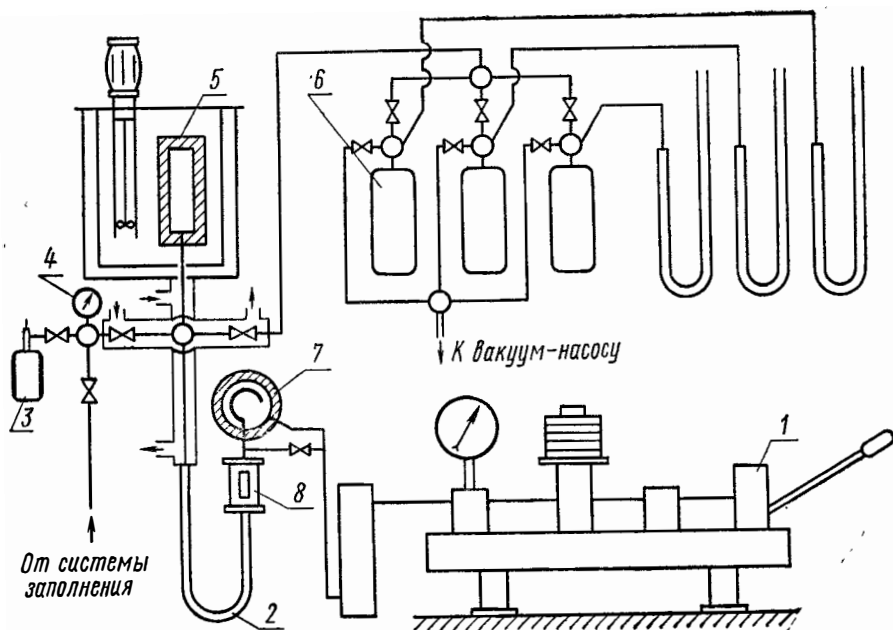


Рис. 1. Схема установки.

Пьезометр 5, помещенный в термостат ТС-24М, заполнялся исследуемым веществом до максимального давления опыта. Затем фиксировалось равновесное состояние вещества в пьезометре и выпускалась часть газа либо в баллоны газометра 6, либо в отделяющиеся металлические ампулы 3. После выпуска устанавливалось новое равновесное состояние при той же температуре, но при меньшей плотности (и, следовательно, меньшем давлении). Масса газа в пьезометре при данном равновесном состоянии определялась как сумма массы выпусков и массы остатка газа в пьезометре после последнего выпуска, при этом вводились расчетные поправки на балластные объемы пьезометра и газометра 6.

Искомая плотность определялась как отношение массы газа к объему пьезометра при давлении и температуре опыта.

Равновесное состояние считалось достигнутым, если в течение 45 мин давление в пьезометре менялось не более чем на 0,02 бар, а температура на 0,02°C.



Давление в пьезометре при заполнении и выпуске газа, а также при всех других процессах, сопровождающихся значительным изменением давления, контролировалось при помощи пружинного дифференциального манометра 7, предложенного Кириллиным [8]. Объем пружины манометра мало меняется даже при значительном изменении давления, поэтому опасность заброса ртути в газометр из U-образной трубки 2 практически исключалась.

При достижении равновесного состояния, когда давление практически не менялось, открывался вентиль, и дифференциальный манометр оказывался «закороченным». Давление от поршневого манометра 1 через разделительную емкость, заполненную дистиллированной водой, передавалось на правое колено ртутного манометра, и уровень ртути контролировался визуально через окно 8, представляющее собой цилиндр из органического стекла с центральным сверлением, запрессованный в металлическую обойму с двумя вертикальными прорезями. Подобные конструкции были использованы ранее и описаны в работе [9]. Изготовленные нами окна выдерживали при опрессовке давление до 600 бар. Во время опытов на изотермах 40; 55; 60; 75 и 85°C при всех давлениях и на изотермах 100; 110; 125 и 140°C при давлениях выше 60 бар использовался манометр МП-600 класса 0,05. На изотермах 100; 110; 125; 140°C давления менее 60 бар измерялись манометром МП-60 4. Атмосферное давление измерялось ртутным сифонно-чашечным барометром.

Введение поправки к давлению на разность уровней ртути в коленах ртутного манометра упрощалось конструкцией окна 8, внутренний диаметр которого выполнялся равным внутреннему диаметру трубки в левом колене. Перед опытом оба колена ртутного манометра соединялись с атмосферой и отмечалось «нулевое» положение уровня ртути в окне 8, соответствующее равенству давлений в пьезометре и системе поршневого манометра. В опытах уровень ртути в окне 8 измерялся неоднократно и, если среднее значение не соответствовало «нулевому» положению, то на столько же, но в противоположную сторону, отклонялся от «нулевого» положения уровень ртути в левом колене. В этом случае поправка к давлению рассчитывалась по формуле

$$\Delta p_1 = 2 \rho_{рт} (H_{изм} - H_0).$$

В наших опытах эта поправка редко превышала 0,02 бар.

Вводились также поправки на разность высоты измерительной колонки поршневого манометра и уровня ртути в окне 8 ( $\Delta p = +0,01$  бар) и на гидростатическое давление столба исследуемого вещества от уровня ртути в левом колене ртутного дифференциального манометра до пьезометра.

Температура в термостате ТС-24М измерялась двумя платиновыми термометрами сопротивления, помещенными в разных точках термостата для контроля поля температур. На изотермах 40; 55; 60; 75 и 85°C в качестве термостатирующей жидкости использовалась вода, и термометры показывали одинаковое значение. При температуре выше 100°C наблюдалась разность температур по показаниям двух термометров 0,02—0,03°C. В качестве вторичных приборов использовались низкоомный потенциометр ПМС-48 (изотермы 40; 55; 60; 75; 85°C) и полуавтоматический самоверяемый потенциометр Р308 (на изотермах 100; 110; 125; 140°C).

Температура в термостате поддерживалась фототитратронным регулятором, причём отклонения температуры от среднего значения составляли  $\pm 0,01$ °C.

Как указывалось, часть опытных точек была получена при выпусках газа в баллоны газометра. Устройство газометра описано в работе [8], поэтому ниже приводятся лишь его основные характеристики.

Газометр состоит из трех стеклянных баллонов, каждый объемом около  $2500 \text{ см}^3$ . Избыточное давление в каждом баллоне измерялось ртутным манометром, а барометрическое — ртутным сифонно-чашечным. Погрешность измерения не превышала  $0,5 \text{ мм рт. ст.}$  Давление газа в газометре составляло  $2\text{--}2,5 \text{ бар}$ , что соответствовало выпуску около  $10 \text{ г}$  в каждый баллон. В термостате газометра в течение всех опытов очень устойчиво поддерживалась температура около  $30^\circ\text{C}$ . Количество выпущенного в газометр вещества определялось по уравнению [4]  $pV = A_T + B_T p + C_T p^2 + D_T p^4$  (ед. А).

Сравнение этого уравнения с данными других авторов при указанных параметрах показывает, что уравнение описывает экспериментальные значения с точностью не хуже  $0,04\%$ .

Балластный объем баллонов газометра примерно  $5 \text{ см}^3$  состоял из объемов коммуникаций между пьезометром и газометром и между баллоном и ртутным манометром. Поправка на балластный объем равнялась  $0,02\text{--}0,03 \text{ г}$ , что по отношению к весу выпуска составляло  $0,2\text{--}0,3\%$ .

Большая часть из приведенных ниже опытных точек была получена при выпусках в одну или две отделяющиеся ампулы 3. В работе использовались ампулы двух размеров. Меньшие из них имели диаметр  $85 \text{ мм}$ , объем  $550\text{--}600 \text{ см}^3$ , толщину стенок  $0,4\text{--}0,5 \text{ мм}$  и вес  $120\text{--}140 \text{ г}$ . При опрессовке они выдерживали давление до  $30 \text{ бар}$ , однако в опытах оно не превышало  $15 \text{ бар}$ . При комнатной температуре и давлении  $15 \text{ бар}$  двуокись углерода в такой ампуле весила  $17\text{--}18 \text{ г}$ .

Ампулы большего размера имели диаметр  $120 \text{ мм}$ , толщину стенок  $1,1\text{--}1,2 \text{ мм}$ , объем  $1000\text{--}1200 \text{ см}^3$ , вес  $550 \text{ г}$ . При давлении до  $25 \text{ бар}$  масса двуокиси углерода в них достигала  $50\text{--}60 \text{ г}$ .

Объем коммуникаций между вентилями ампул и вентилем пьезометра составлял примерно  $3,5 \text{ см}^3$ . Поправка на количество газа в нем вводилась непосредственно в ходе эксперимента следующим образом. Перед выпуском этот объем заполнялся исследуемым веществом из системы очистки до некоторого фиксированного давления ( $10\text{--}15 \text{ бар}$  для ампул меньшего размера и  $20\text{--}25 \text{ бар}$  для ампул большего размера). Затем газ выпускался, причем таким образом, что после выпуска давление газа в этих коммуникациях было практически равно давлению до выпуска. Следовательно, с точностью измерения давления количество вещества в этом вредном объеме не менялось, и поэтому отпадала необходимость введения поправки. Давление измерялось манометром МП-60.

При выпуске в ампулу меньшего размера взвешивание осуществлялось на аналитических весах и погрешность определения массы газа не превышала  $2\text{--}3 \text{ мг}$ , что составляло  $0,01\text{--}0,02\%$  от массы выпуска.

При выпуске в ампулу большего размера использовались весы Т-1—1 с погрешностью  $10 \text{ мг}$ . В этом случае погрешность определения массы выпуска составляла  $20 \text{ мг}$  или  $0,03\text{--}0,04\%$ .

При расчете остатка газа в пьезометре использовалось уравнение [4]

$$pV = A_T + B_T p + C_T p^2 + D_T p^4 \text{ (ед. А).}$$

Необходимое для расчета значение нормального объема принималось по данным [4]  $v_0 = 505,9 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Если последний выпуск производился в газометр, то конечное избыточное давление в пьезометре измерялось ртутным манометром газометра 1. В некоторых опытах последний выпуск газа производился в ампулу малого размера, при этом для снижения остаточного давления в пьезометре ампула охлаждалась жидким азотом. Избыточное конечное давление в пьезометре  $10\text{--}20 \text{ мм рт. ст.}$  измерялось ртутным манометром 2. Ввиду того что положение левого уровня ртути определялось

расчетом, погрешность измерения давления при этом способе выше чем при использовании газометра и составляла 2—3 мм рт. ст. или 0,3—0,4% по отношению к абсолютному давлению. При давлениях, близких к атмосферному, остаток газа составлял 450—600 мг, а погрешность его определения не превышала 2—3 мг.

Следует отметить, что одновременное использование газометра и отделяющихся ампул не является необходимым. Установка проектировалась для работы с газометром, и несколько опытов при  $t = 40^\circ\text{C}$  были проведены исключительно на газометре. В опытах на изотермах 55; 60; 75;  $85^\circ\text{C}$  и в одном опыте на изотерме  $40^\circ\text{C}$  в газометр производился лишь последний выпуск. Опыты на изотермах 100; 110; 125 и  $140^\circ\text{C}$  были проведены исключительно с отделяющимися ампулами и с вымораживанием  $\text{CO}_2$  в последнем выпуске. Использование отделяющихся ампул для взвешивания газа уточняет определение количества вещества и уменьшает время эксперимента.

Балластный объем пьезометра представлял собой объем коммуникаций между пьезометром, вентилями и уровнем ртути в левом колене трубки 2. Для уменьшения поправки на балластный объем и ее уточнения часть балластного объема, находящаяся вне термостата пьезометра, термостатировалась при  $t = 50^\circ\text{C}$ . Обогрев осуществлялся водой из вспомогательного термостата ТС-15. Для контроля температуры на капиллярах, вентилях и крестовине установлено шесть хромель-алюмелевых термопар. Термостатирование балластного объема при температуре выше критической позволяло при всех давлениях опыта иметь в балластном объеме однофазное состояние, в противном случае было бы довольно трудно определять положение границы раздела жидкой и паровой фаз. В соответствии с этим балластный объем условно можно представить в виде двух частей. Первую часть балластного объема составляет капилляр с внутренним диаметром 0,6 мм и длиной 150 мм. Объем этой части  $0,042 \text{ см}^3$ , а ее температура менялась от температуры пьезометра до  $50^\circ\text{C}$ .

Во вторую часть, температура которой была равна примерно  $50^\circ\text{C}$ , входили объемы под запирающими иглами вентиляей:

$v_1 = 0,016 \text{ см}^3$ ,  $d_{\text{внутр}}$  капилляра 0,6 мм,  $l = 110 \text{ мм}$ ;  $v_2 = 0,028 \text{ см}^3$ ,  $d_{\text{внутр}}$  капилляров 0,2 мм и общей длиной  $l = 565 \text{ мм}$ ;  $v_3 = 0,018 \text{ см}^3$ , внутренний объем крестовины  $v_4 = 0,004 \text{ см}^3$ , зазоры и пустоты  $v_5 = 0,038 \text{ см}^3$ .

Величина второй части балластного объема рассчитывалась по формуле  $v = 0,104 + \frac{\pi d^2}{4} (H_{\text{изм}} - H_0)$ , где  $d = 2,1 \text{ мм}$ .

Второе слагаемое формулы учитывает изменение балластного объема, вызванное смещением уровня ртути в левом колене трубки 2. Очевидно, что изменение объема, занимаемого ртутью, в левом колене равно по величине, но противоположно по знаку изменению объема ртути в окне 8.

Плотность двуокиси углерода при  $t = 50^\circ\text{C}$  определялась по данным [1, 2, 4—6]. Использование данных других авторов для введения поправки на балластный объем пьезометра не является необходимым, так как на описываемой установке мог быть проведен эксперимент на изотерме  $50^\circ\text{C}$ , а плотность при давлениях до 600 бар могла быть рассчитана по результатам измерений методом последовательных приближений. Ввиду того, что поправка на балластный объем невелика, вполне достаточно двух приближений. При вычислении поправки на балластный объем зоны переменных температур плотность принималась среднеарифметической между плотностью в пьезометре и плотностью при  $50^\circ\text{C}$ .

Объем пьезометра при комнатной температуре был определен неоднократной калибровкой по воде.

**Плотность CO<sub>2</sub>, полученная при опытах**

t=40,12°C								t=56,31°C	
Опыт I		Опыт II		Опыт III		Опыт IV		p, бар	ρ, кг/м³
p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³		
19,75	36,607	15,98	29,062	17,99	33,087	30,37	59,778	43,21	84,236
34,50	69,527	27,51	53,274	33,21	66,469	49,77	112,28	75,73	184,79
45,83	100,02	39,09	81,337	44,90	97,362	75,48	234,97	95,19	287,69
55,77	132,70	49,27	110,63	54,82	129,26	84,08	334,73	109,79	409,21
63,95	166,18	58,61	143,51	63,17	162,75	88,39	437,42	121,25	510,24
69,77	196,35	65,50	173,59	69,22	193,34	93,64	559,26	139,38	613,25
						105,03	659,87	187,94	735,25
						139,82	762,92	281,00	835,89
								474,19	938,10

*Продолжение*

t=60,25°C				t=75,26°C					
Опыт I		Опыт II		Опыт I		Опыт II		Опыт III	
p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³
37,45	69,174	26,91	47,404	28,65	47,744	32,62	55,166	42,89	75,381
75,39	174,13	68,52	150,58	57,69	107,75	71,11	141,34	74,64	150,97
98,17	278,59	93,88	254,35					105,32	253,57
116,10	402,69	113,14	379,56					120,65	320,41
130,98	509,70	127,01	483,33					141,14	420,20
152,28	611,07	146,52	588,56					164,23	520,87
207,77	734,81	194,28	713,25						
280,49	814,02	282,87	815,90						
463,86	919,06	465,85	919,87						

*Продолжение*

t=85,00°C				t=100,04°C		t=110,03°C			
Опыт I		Опыт II		p, бар	ρ, кг/м³	Опыт I		Опыт II	
p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³			p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³
46,23	78,805	57,41	101,77	27,667	41,999	19,137	27,575	26,506	38,822
89,00	179,33	97,20	203,24	93,81	173,35	68,88	112,08	93,27	162,03
121,09	283,69	126,86	305,61	149,12	329,83	136,98	267,94	156,23	320,18
146,56	383,42	152,62	408,00	198,37	476,60	194,98	424,08	217,27	477,98
172,89	428,69	180,12	506,76	272,30	624,73	272,45	582,67	311,31	636,87
218,76	605,97	222,14	613,03	424,99	774,35	420,19	739,62	509,43	796,12
281,89	704,46	288,73	712,56	483,70	810,01	477,89	777,98		
392,75	802,21	411,13	814,07						

*Продолжение*

t=125,01°C		t=140,01°C			
p, бар	ρ, кг/м³	Опыт I		Опыт II	
		p, бар	ρ, кг/м³	p, бар	ρ, кг/м³
30,071	42,364	17,034	22,523	26,511	35,468
93,08	149,52	85,80	127,19	77,19	112,71
163,95	303,07	169,09	285,31	160,61	268,12
233,44	456,62	250,90	443,10	239,31	422,57
332,63	609,88	366,02	600,84	346,30	579,10
524,26	764,86	579,88	758,63	534,15	733,10

Коэффициент линейного расширения стали X18H10T принимался по результатам усреднения опытных данных, приведенных в работе [7].

Поправка на изотермическую деформацию определялась по формуле Ляме

$$\Delta v_p = v_0 \left[ \frac{3(1 - 2\mu)(p - B)\alpha^2}{E(\alpha^2 - 1)} + \frac{2(1 + \mu)(p - B)\alpha^2}{E(\alpha^2 - 1)} \right],$$

где  $\alpha$  — отношение наружного диаметра пьезометра  $d_2$  к внутреннему  $d_1$ . В нашем случае  $d_2 = 125$  мм,  $d_1 = 40$  мм,  $\alpha = 3,125$ .

По изложенной методике были получены значения плотности двуокиси углерода на изотермах 40,12; 55,31; 60,25; 75,26; 85,00; 100,04; 110,03; 125,01; 140,01°C. Воспроизводимость полученных значений на некоторых изотермах была проверена при повторных опытах. Результаты эксперимента приведены в таблице.

На изотермах 40,12; 75,26 и 125,01°C было проведено сравнение полученных нами значений плотности двуокиси углерода с данными [1,2].

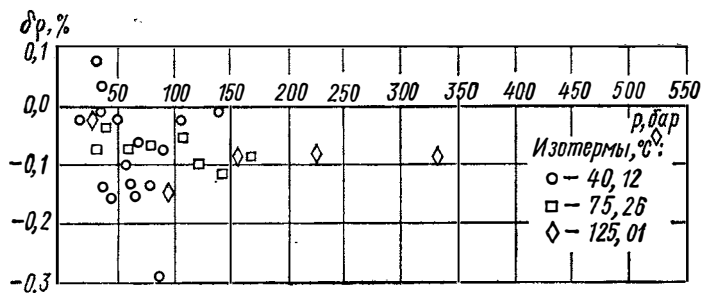


Рис. 2. Отклонения значений плотности, полученных в настоящей работе, от данных [1, 2].

Как видно из рис. 2, отклонения полученных значений от данных [1,2] составляют в среднем  $\pm 0,1\%$ ; во всех точках, кроме одной, отклонения меньше  $0,2\%$ , и лишь в одной точке при  $p = 84,08$  бар отклонение равно  $0,29\%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Michels A, Michels C. «Proc. Roy. Soc.», A153, 201 (1935).
2. Michels A, Michels C. and Wouters. «Proc. Roy. Soc.», A153, 214 (1935).
3. Michels A, Michels C. «Proc. Roy. Soc.», A160, 348 (1937).
4. McCormack K. E., Schneider W. G. «J. Chem. Phys.», v. 18, N 9, p. 1269 (1950).
5. Вукалович М. П., Алтуниин В. В. «Теплоэнергетика», 1959, № 11.
6. Вукалович М. П., Алтуниин В. В., Тимошенко Н. И. «Теплоэнергетика», 1962, № 5; 1963, № 1, 2.
7. Вукалович М. П., Алтуниин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
8. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е. Исследование термодинамических свойств веществ. ГЭИ, 1963.
9. Ривкин С. Л. «Теплоэнергетика», 1962, № 1.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

При составлении уравнения состояния жидкой двуокиси углерода в качестве опорных, как правило, использовались данные [1], которые отличаются приемлемой точностью. Нами проведено экспериментальное исследование термических свойств жидкой двуокиси углерода и на основании полученных опытных величин [2] составлено уравнение в форме, предложенной в работе [3]:

$$p = A(T)\rho + B(T)\rho^3 + C(T)\rho^5, \quad (1)$$

где

$$A(T) = 19039,9 - 1022\theta - 108708\theta^{-1} + 251694\theta^{-2} - 193436\theta^{-3} + 1684\theta^{-4};$$

$$B(T) = 18903 - 1584\theta - 62128\theta^{-1} + 45942\theta^{-2};$$

$$C(T) = 3069 - 5,7T;$$

$$\theta = \frac{100}{T}.$$

Уравнение справедливо при плотностях  $\text{CO}_2 = \frac{\rho}{\rho_{\text{кр}}} > 1,8$ .

Методика составления уравнения и приемлемость его формы проверены на многих веществах, в частности, в опытах с жидким азотом [4]. Отклонение расчетных величин плотности от опорных для  $\text{CO}_2$  в большинстве точек не превышает 0,1% и лишь в шести точках достигает 0,15%. Сравнение рассчитанных по уравнению состояния термодинамических величин  $i$ ,  $s$  и  $c_p$  с табулированными значениями [5] и [6] показало хорошее согласование с результатами [5] и значительные расхождения с данными [6], что может быть объяснено использованием ненадежных результатов измерения  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -зависимости [1]. Рассчитанные значения адиабатического дифференциального дроссель-эффекта при низких температурах хорошо согласуются с опытными данными Розбука, Меррела и Миллера, приведенных в работе [7]. Расхождение нигде не превышает 0,013 град/атм.

Расчетные значения исследуемых термодинамических величин приведены в прилагаемой таблице.

Расчетные значения  $\rho$ ,  $i$ ,  $s$ ,  $c_p$  для круглых значений давления и температуры

$p$ , бар	$T=220^\circ\text{K}$				$T=225^\circ\text{K}$			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$i$ , кдж/кг	$s$	$c_p$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$i$ , кдж/кг	$s$	$c_p$
10	1,1680	395,9	2,697	1,79	1,1489	405,0	2,738	1,83
15	1,1691	396,0	2,696	1,78	1,1501	405,1	2,736	1,82
20	1,1702	396,2	2,694	1,78	1,1514	405,2	2,735	1,82
25	1,1713	396,3	2,593	1,77	1,1526	405,3	2,733	1,81
30	1,1723	396,4	2,692	1,77	1,1538	405,4	2,732	1,81
35	1,1734	396,6	2,690	1,76	1,1549	405,6	2,730	1,80
40	1,1745	396,7	2,689	1,76	1,1561	405,7	2,729	1,80
45	1,1756	396,8	2,688	1,76	1,1573	405,8	2,728	1,80
50	1,1766	397,0	2,686	1,75	1,1584	405,9	2,726	1,79
60	1,1787	397,2	2,684	1,75	1,1607	406,2	2,724	1,78
70	1,1807	397,5	2,681	1,75	1,1630	406,4	2,721	1,77
80	1,1828	397,8	2,679	1,74	1,1652	406,7	2,718	1,77
90	1,1848	398,1	2,676	1,74	1,1673	407,0	2,716	1,77
100	1,1867	398,4	2,671	1,73	1,1694	407,2	2,713	1,76
125	1,1915	399,2	2,668	1,73	1,1746	408,0	2,707	1,74
150	1,1961	400,0	2,662	1,71	1,1796	408,7	2,701	1,73
175	1,2006	400,9	2,656	1,70	1,1845	409,5	2,695	1,72
200	1,2050	401,7	2,651	1,69	1,1891	410,3	2,689	1,71
225	1,2092	402,6	2,646	1,68	1,1937	411,2	2,684	1,70
250	1,2133	403,5	2,640	1,68	1,1980	412,1	2,678	1,69
275	1,2173	404,5	2,635	1,67	1,2023	413,0	2,673	1,68
300	1,2212	405,4	2,630	1,66	1,2065	413,9	2,668	1,67
325	1,2250	406,4	2,625	1,66	1,2105	414,8	2,663	1,67
350	1,2287	407,4	2,621	1,65	1,2144	415,8	2,658	1,66
375	1,2323	408,4	2,616	1,65	1,2183	416,8	2,653	1,65
400	1,2359	409,4	2,611	1,64	1,2220	417,7	2,648	1,65
425	1,2394	410,5	2,607	1,63	1,2257	418,7	2,644	1,64
450	1,2428	411,5	2,602	1,63	1,2293	419,7	2,639	1,64
475	1,2461	412,6	2,598	1,63	1,2328	422,8	2,635	1,63
500	1,2494	413,6	2,594	1,62	1,2362	421,8	2,630	1,63
525	1,2526	414,7	2,590	1,62	1,2396	422,9	2,626	1,63
550	1,2557	415,8	2,586	1,61	1,2429	424,0	2,622	1,62
575	1,2588	416,9	2,582	1,61	1,2461	425,1	2,618	1,61
600	1,2618	418,0	2,578	1,60	1,2493	426,2	2,614	1,60

Продолжение

$p$ , бар	$T=230^\circ\text{K}$				$T=235^\circ\text{K}$			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$i$ , кдж/кг	$s$	$c_p$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$i$ , кдж/кг	$s$	$c_p$
10	1,1294	414,3	2,779	1,85	—	—	—	—
15	1,1307	414,4	2,777	1,85	1,1106	423,9	2,799	1,88
20	1,1320	414,4	2,776	1,84	1,1121	423,9	2,797	1,87
25	1,1334	414,5	2,774	1,84	1,1135	424,0	2,795	1,87
30	1,1347	414,6	2,772	1,84	1,1151	424,0	2,794	1,86
35	1,1360	414,7	2,771	1,83	1,1165	424,1	2,792	1,85
40	1,1373	414,8	2,770	1,82	1,1179	424,2	2,791	1,85
45	1,1386	414,9	2,768	1,82	1,1193	424,3	2,789	1,84
50	1,1397	415,0	2,767	1,82	1,1207	424,4	2,788	1,84
60	1,1423	415,3	2,764	1,81	1,1235	424,5	2,784	1,83
70	1,1448	415,5	2,761	1,80	1,1262	424,7	2,781	1,82
80	1,1472	415,7	2,758	1,80	1,1282	424,9	2,778	1,81
90	1,1495	415,9	2,755	1,79	1,1314	425,1	2,776	1,80
100	1,1519	416,2	2,753	1,78	1,1339	425,3	2,773	1,79
125	1,1575	416,8	2,746	1,77	1,1400	425,9	2,769	1,78
150	1,1629	417,5	2,740	1,75	1,1459	426,5	2,759	1,76
175	1,1681	418,3	2,734	1,74	1,1515	427,2	2,753	1,75
200	1,1731	419,0	2,728	1,73	1,1569	427,9	2,746	1,73
225	1,1779	419,8	2,722	1,71	1,1621	428,6	2,740	1,72

p, бар	T=230°K				T=235°K			
	ρ, г/см³	i, кдж/кг	s	c <sub>p</sub>	ρ, г/см³	i, кдж/кг	s	c <sub>p</sub>
			кдж/(кг·град)				кдж/(кг·град)	
250	1,1826	420,7	2,716	1,70	1,1671	429,4	2,734	1,71
275	1,1872	421,5	2,711	1,69	1,1719	430,2	2,729	1,70
300	1,1916	422,4	2,705	1,68	1,1766	431,0	2,723	1,69
325	1,1959	423,3	2,700	1,68	1,1812	431,8	2,718	1,68
350	1,2001	424,2	2,695	1,67	1,1856	432,7	2,713	1,67
375	1,2041	425,1	2,690	1,66	1,1899	433,6	2,703	1,66
400	1,2081	426,1	2,685	1,65	1,1940	434,5	2,703	1,65
425	1,2119	427,1	2,681	1,65	1,1982	435,5	2,698	1,64
450	1,2157	428,1	2,676	1,64	1,2021	436,4	2,693	1,64
475	1,2194	429,1	2,671	1,63	1,2060	437,4	2,688	1,63
500	1,2230	430,1	2,667	1,62	1,2098	438,4	2,684	1,63
525	1,2266	431,1	2,663	1,62	1,2135	439,4	2,679	1,62
550	1,2300	432,2	2,658	1,61	1,2172	440,4	2,675	1,61
575	1,2334	433,2	2,654	1,61	1,2207	441,5	2,670	1,60
600	1,2367	434,3	2,650	1,60	1,2242	442,5	2,666	1,60

p, бар	T=240°K				T=245°K			
	ρ, г/см³	i, кдж/кг	s	c <sub>p</sub>	ρ, г/см³	i, кдж/кг	s	c <sub>p</sub>
			кдж/(кг·град)				кдж/(кг·град)	
15	1,0897	433,3	2,859	1,93	—	—	—	—
20	1,0914	433,3	2,857	1,92	1,0697	443,1	2,898	1,96
25	1,0930	433,4	2,856	1,91	1,0716	443,1	2,896	1,96
30	1,0946	433,4	2,854	1,90	1,0734	443,1	2,894	1,96
35	1,0963	433,4	2,852	1,90	1,0752	443,1	2,892	1,94
40	1,0978	433,5	2,850	1,89	1,0769	443,2	2,890	1,93
45	1,0994	433,5	2,849	1,89	1,0787	443,2	2,888	1,93
50	1,1010	433,6	2,847	1,88	1,0804	443,2	2,887	1,92
60	1,1040	433,7	2,844	1,87	1,0838	443,2	2,883	1,91
70	1,1070	433,8	2,840	1,86	1,0871	443,3	2,880	1,89
80	1,1098	434,0	2,837	1,85	1,0903	443,4	2,876	1,87
90	1,1127	434,1	2,834	1,84	1,0934	443,5	2,873	1,86
100	1,1154	434,3	2,831	1,83	1,0964	443,6	2,870	1,85
125	1,1221	434,8	2,824	1,80	1,1037	444,0	2,862	1,83
150	1,1284	435,3	2,817	1,78	1,1106	444,4	2,854	1,81
175	1,1345	435,9	2,810	1,76	1,1172	444,9	2,847	1,79
200	1,1403	436,5	2,803	1,75	1,1234	445,4	2,840	1,77
225	1,1459	437,2	2,797	1,74	1,1294	446,0	2,834	1,75
250	1,1512	437,9	2,791	1,72	1,1352	446,7	2,827	1,73
275	1,1564	438,6	2,785	1,71	1,1407	447,3	2,821	1,72
300	1,1614	439,4	2,779	1,70	1,1460	448,0	2,815	1,71
325	1,1662	440,2	2,774	1,69	1,1511	448,8	2,810	1,70
350	1,1709	441,0	2,769	1,68	1,1561	449,6	2,804	1,69
375	1,1755	441,9	2,763	1,67	1,1609	450,4	2,798	1,68
400	1,1799	442,8	2,758	1,66	1,1656	451,2	2,793	1,67
425	1,1842	443,7	2,753	1,65	1,1701	452,1	2,787	1,66
450	1,1884	444,6	2,748	1,64	1,1746	453,0	2,782	1,65
475	1,1925	445,5	2,743	1,64	1,1788	453,9	2,777	1,64
500	1,1965	446,5	2,738	1,63	1,1830	454,8	2,773	1,63
525	1,2004	447,5	2,734	1,63	1,1871	455,7	2,768	1,63
550	1,2042	448,5	2,729	1,62	1,1911	456,7	2,763	1,62
575	1,2079	449,5	2,725	1,61	1,1950	457,7	2,759	1,62
600	1,2115	450,5	2,720	1,61	1,1988	458,7	2,754	1,61



<i>p</i> , бар	<i>T</i> =250°K				<i>T</i> =255°K			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>i</i> , кДж/кг	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>i</i> , кДж/кг	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>
20	1,0468	453,1	2,938	2,04	—	—	—	—
25	1,0489	453,1	2,936	2,02	1,0249	463,3	2,977	2,09
30	1,0510	453,0	2,934	2,01	1,0273	463,2	2,974	2,08
35	1,0530	453,0	2,932	2,00	1,0297	463,1	2,972	2,07
40	1,0551	453,0	2,930	1,99	1,0320	463,0	2,970	2,05
45	1,0570	452,9	2,928	1,98	1,0342	462,9	2,968	2,04
50	1,0590	452,9	2,926	1,97	1,0364	462,9	2,966	2,03
60	1,0628	452,9	2,922	1,95	1,0407	462,8	2,961	2,01
70	1,0665	452,9	2,918	1,93	1,0448	462,7	2,957	2,00
80	1,0700	452,9	2,914	1,93	1,0488	462,6	2,953	1,98
90	1,0734	453,0	2,911	1,91	1,0527	462,6	2,949	1,95
100	1,0768	453,0	2,907	1,89	1,0564	462,6	2,945	1,93
125	1,0848	453,2	2,899	1,87	1,0652	462,6	2,936	1,90
150	1,0923	453,5	2,891	1,84	1,0735	462,8	2,928	1,87
175	1,0994	453,9	2,883	1,81	1,0812	463,0	2,920	1,84
200	1,1062	454,4	2,876	1,80	1,0885	463,4	2,912	1,82
225	1,1126	454,9	2,870	1,78	1,0955	463,8	2,905	1,80
250	1,1188	455,4	2,862	1,76	1,1021	464,2	2,898	1,78
275	1,1247	456,0	2,856	1,74	1,1084	464,8	2,891	1,76
300	1,1304	456,7	2,850	1,73	1,1145	465,4	2,884	1,75
325	1,1358	457,4	2,844	1,72	1,1203	466,0	2,878	1,74
350	1,1411	458,1	2,838	1,71	1,1259	466,6	2,872	1,73
375	1,1462	458,9	2,832	1,70	1,1313	467,3	2,866	1,72
400	1,1511	459,7	2,826	1,69	1,1365	468,1	2,860	1,70
425	1,1559	460,5	2,821	1,68	1,1416	468,8	2,855	1,69
450	1,1606	461,3	2,816	1,67	1,1465	469,6	2,849	1,68
475	1,1651	462,2	2,811	1,66	1,1512	470,4	2,844	1,67
500	1,1695	463,1	2,806	1,65	1,1558	471,3	2,839	1,66
525	1,1738	464,0	2,801	1,64	1,1604	472,2	2,834	1,65
550	1,1779	464,9	2,796	1,63	1,1647	473,1	2,829	1,64
575	1,1820	465,8	2,791	1,63	1,1689	474,0	2,824	1,64
600	1,1860	466,8	2,789	1,62	1,1731	474,9	2,819	1,63

<i>p</i> , бар	<i>T</i> =260°K				<i>T</i> =265°K			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>i</i> , кДж/кг	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>i</i> , кДж/кг	<i>s</i>	<i>c<sub>p</sub></i>
25	0,9992	473,9	3,018	2,18	—	—	—	—
30	1,0020	473,7	3,015	2,17	0,9746	484,7	3,057	2,28
35	1,0048	473,6	3,013	2,15	0,9778	484,4	3,054	2,24
40	1,0074	473,4	3,010	2,13	0,9811	484,2	3,051	2,22
45	1,0101	473,2	3,008	2,11	0,9841	483,9	3,048	2,20
50	1,0126	473,1	3,005	2,09	0,9871	483,7	3,046	2,17
60	1,0175	472,9	3,001	2,06	0,9928	483,3	3,040	2,14
70	1,0222	472,7	2,996	2,04	0,9982	483,0	3,035	2,11
80	1,0267	472,5	2,992	2,02	1,0034	482,7	3,030	2,08
90	1,0311	472,4	2,988	1,99	1,0082	482,4	3,026	2,05
100	1,0352	472,3	2,983	1,97	1,0130	482,2	3,021	2,03
125	1,0450	472,1	2,974	1,94	1,0240	481,9	3,011	1,98
150	1,0541	472,1	2,965	1,89	1,0340	481,7	3,001	1,94
175	1,0625	472,3	2,956	1,87	1,0433	481,6	2,992	1,89
200	1,0705	472,5	2,948	1,84	1,0519	481,7	2,983	1,87
225	1,0780	472,8	2,940	1,82	1,0601	481,9	2,975	1,85
250	1,0851	473,2	2,932	1,79	1,0678	482,1	2,967	1,82
275	1,0919	473,6	2,925	1,77	1,0760	482,5	2,959	1,80
300	1,0983	474,1	2,918	1,76	1,0820	482,9	2,952	1,78
325	1,1045	474,6	2,912	1,74	1,0886	483,4	2,945	1,76

## Продолжение

p, бар	T=260°K				T=265°K			
	ρ, г/см³	l, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>	ρ, г/см³	l, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>
			кДж/(кг·град)				кДж/(кг·град)	
350	1,1105	475,2	2,905	1,73	1,0949	483,9	2,938	1,75
375	1,1162	475,9	2,899	1,72	1,1010	484,5	2,932	1,74
400	1,1217	476,5	2,893	1,70	1,1068	485,1	2,926	1,72
425	1,1271	477,3	2,887	1,69	1,1124	485,7	2,920	1,71
450	1,1322	478,0	2,882	1,68	1,1179	486,4	2,914	1,70
475	1,1372	478,8	2,876	1,67	1,1231	487,1	2,908	1,69
500	1,1421	479,6	2,871	1,66	1,1282	487,9	2,902	1,68
525	1,1468	480,4	2,866	1,66	1,1332	488,7	2,897	1,67
550	1,1514	481,2	2,861	1,65	1,1380	489,5	2,892	1,66
575	1,1559	482,1	2,856	1,64	1,1427	490,3	2,887	1,65
600	1,1602	483,0	2,851	1,63	1,1472	491,2	2,882	1,64

## Продолжение

p, бар	T=270°K				T=275°K			
	ρ, г/см³	l, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>	ρ, г/см³	l, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>
			кДж/(кг·град)				кДж/(кг·град)	
35	0,9483	495,9	3,097	2,40	—	—	—	—
40	0,9522	495,5	3,094	2,37	0,9197	507,3	3,138	2,56
45	0,9559	495,1	3,090	2,33	0,9244	506,8	3,134	2,50
50	0,9595	494,8	3,087	2,30	0,9289	506,2	3,130	2,46
60	0,9663	494,2	3,080	2,25	0,9373	505,3	3,123	2,38
70	0,9726	493,7	3,075	2,20	0,9450	504,5	3,116	2,32
80	0,9786	493,2	3,070	2,16	0,9521	503,9	3,110	2,26
90	0,9843	492,8	3,064	2,12	0,9587	503,3	3,104	2,22
100	0,9896	492,5	3,059	2,10	0,9649	502,8	3,098	2,17
125	1,0020	491,8	3,048	2,04	0,9790	501,8	3,085	2,10
150	1,0132	491,4	3,037	1,99	0,9916	501,1	3,074	2,04
175	1,0234	491,2	3,027	1,95	1,0089	500,7	3,069	1,98
200	1,0329	491,1	3,018	1,92	1,0133	500,4	3,053	1,95
225	1,0418	491,1	3,009	1,88	1,0230	500,3	3,043	1,91
250	1,0500	491,3	3,001	1,86	1,0319	500,3	3,035	1,89
275	1,0579	491,5	2,993	1,83	1,0404	500,4	3,026	1,86
300	1,0653	491,8	2,985	1,80	1,0483	500,6	3,018	1,83
325	1,0723	492,2	2,978	1,79	1,0559	500,9	3,011	1,82
350	1,0791	492,6	2,971	1,78	1,0630	501,2	3,003	1,79
375	1,0855	493,1	2,964	1,76	1,0699	501,6	2,996	1,78
400	1,0917	493,7	2,958	1,74	1,0764	502,1	2,991	1,77
425	1,0977	494,3	2,951	1,73	1,0827	502,6	2,983	1,75
450	1,1034	494,9	2,945	1,72	1,0888	503,2	2,977	1,74
475	1,1089	495,6	2,940	1,71	1,0946	503,8	2,971	1,73
500	1,1143	496,3	2,934	1,70	1,1003	504,5	2,965	1,72
525	1,1195	497,0	2,928	1,69	1,1057	505,2	2,959	1,71
550	1,1245	497,8	2,923	1,68	1,1110	506,2	2,954	1,70
575	1,1294	498,7	2,918	1,67	1,1161	506,7	2,948	1,69
600	1,1342	499,4	2,912	1,66	1,1211	507,4	2,943	1,63

## Продолжение

p, бар	T=280°K				T=285°K			
	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	$c_p$	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	$c_p$
			кДж/(кг·град)				кДж/(кг·град)	
45	0,8879	519,5	3,181	2,77	—	—	—	—
50	0,8940	518,7	3,176	2,68	—	—	—	—
60	0,9049	517,3	3,167	2,56	0,8671	530,5	3,211	2,87
70	0,9145	516,2	3,159	2,45	0,8800	528,7	3,201	2,68
80	0,9232	515,2	3,151	2,37	0,8912	527,2	3,192	2,56
90	0,9311	514,3	3,145	2,31	0,9010	526,0	3,184	2,46
100	0,9385	513,6	3,138	2,28	0,9099	525,0	3,176	2,39
125	0,9548	512,2	3,123	2,15	0,9292	523,0	3,160	2,24
150	0,9690	511,1	3,110	2,09	0,9454	521,5	3,145	2,16
175	0,9816	510,4	3,099	2,03	0,9596	520,5	3,133	2,08
200	0,9932	510,0	3,088	1,98	0,9724	519,8	3,121	2,02
225	1,0037	509,6	3,078	1,94	0,9839	519,2	3,110	1,98
250	1,0134	509,5	3,069	1,90	0,9945	518,9	3,100	1,94
275	1,0225	509,5	3,060	1,87	1,0044	518,7	3,091	1,91
300	1,0311	509,5	3,051	1,85	1,0136	518,7	3,081	1,89
325	1,0392	509,7	3,049	1,83	1,0222	518,8	3,073	1,86
350	1,0468	510,0	3,036	1,81	1,0304	518,9	3,066	1,84
375	1,0541	510,3	3,028	1,80	1,0381	519,2	3,058	1,82
400	1,0610	510,7	3,021	1,77	1,0455	519,5	3,051	1,80
425	1,0676	511,2	3,015	1,76	1,0525	519,9	3,044	1,79
450	1,0741	511,7	3,008	1,75	1,0593	520,3	3,037	1,78
475	1,0802	512,2	3,002	1,74	1,0657	520,8	3,030	1,77
500	1,0862	512,8	2,996	1,73	1,0720	521,3	3,024	1,75
525	1,0919	513,5	2,990	1,71	1,0780	521,9	3,018	1,74
550	1,0974	514,2	2,984	1,70	1,0838	522,6	3,012	1,73
575	1,1028	514,9	2,979	1,69	1,0894	523,2	3,006	1,72
600	1,1080	515,6	2,973	1,69	1,0948	523,9	3,001	1,71

## Продолжение

p, бар	T=290°K				T=295°K			
	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	$c_p$	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	$c_p$
			кДж/(кг·град)				кДж/(кг·град)	
90	0,8673	541,3	3,226	2,66	—	—	—	—
100	0,8785	537,2	3,217	2,52	—	—	—	—
125	0,9017	534,4	3,197	2,33	0,8721	546,3	3,239	2,43
150	0,9207	532,5	3,181	2,21	0,8943	543,7	3,220	2,28
175	0,9367	531,1	3,167	2,12	0,9127	541,8	3,204	2,17
200	0,9505	530,0	3,154	2,06	0,9286	540,4	3,191	2,09
225	0,9636	529,2	3,143	2,01	0,9426	539,4	3,178	2,03
250	0,9731	528,7	3,132	1,97	0,9553	538,6	3,167	1,98
275	0,9858	528,4	3,122	1,94	0,9668	538,1	3,156	1,94
300	0,9957	528,2	3,113	1,90	0,9776	537,7	3,146	1,92
325	1,0050	528,1	3,104	1,88	0,9875	537,6	3,137	1,88
350	1,0137	528,2	3,095	1,86	0,9968	537,5	3,128	1,86
375	1,0219	528,3	3,088	1,84	1,0056	537,5	3,120	1,84
400	1,0298	528,6	3,080	1,81	1,0139	537,6	3,112	1,82
425	1,0372	528,9	3,073	1,79	1,0218	537,9	3,104	1,80
450	1,0443	529,2	3,066	1,78	1,0293	538,2	3,097	1,78
475	1,0511	529,7	3,059	1,77	1,0365	538,6	3,090	1,77
500	1,0577	530,2	3,052	1,76	1,0434	540,0	3,083	1,76
525	1,0640	530,7	3,046	1,75	1,0500	539,5	3,077	1,75
550	1,0701	531,3	3,040	1,73	1,0564	540,0	3,071	1,74
575	1,0760	531,9	3,034	1,72	1,0626	540,6	3,065	1,73
600	1,0817	532,6	3,028	1,72	1,0685	541,2	3,054	1,72

Продолжение

p, бар	T=300°K				T=305°K			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>
150	0,8663	555,4	3,259	2,36	—	—	—	—
175	0,8876	552,9	3,241	2,23	0,8581	564,2	3,280	2,31
200	0,9054	551,1	3,226	2,14	0,8786	561,9	3,262	2,19
225	0,9211	549,8	3,212	2,07	0,8960	560,2	3,247	2,11
250	0,9350	548,8	3,200	2,02	0,9114	558,9	3,234	2,06
275	0,9476	548,0	3,189	1,97	0,9251	557,9	3,221	2,00
300	0,9591	547,5	3,178	1,94	0,9376	557,2	3,210	1,96
325	0,9698	547,2	3,168	1,90	0,9490	556,7	3,200	1,93
350	0,9798	547,0	3,159	1,88	0,9597	556,4	3,190	1,90
375	0,9891	546,9	3,150	1,85	0,9696	556,2	3,181	1,88
400	0,9979	546,9	3,142	1,83	0,9790	556,1	3,172	1,85
425	0,0063	547,1	3,134	1,82	0,9878	556,2	3,164	1,83
450	0,0142	547,3	3,127	1,80	0,9962	556,3	3,156	1,81
475	1,0218	547,6	3,120	1,78	1,0042	556,5	3,148	1,80
500	1,0291	548,0	3,113	1,77	1,0118	556,8	3,141	1,78
525	1,0360	548,4	3,106	1,76	1,0190	557,2	3,134	1,77
550	1,0427	548,9	3,100	1,75	1,0260	557,6	3,127	1,77
575	1,0491	549,4	3,093	1,74	1,0327	558,1	3,121	1,76
600	1,0553	550,0	3,087	1,74	1,0392	558,6	3,114	1,75

Продолжение

p, бар	T=310°K				T=315°K			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>
200	0,8566	573,0	3,298	2,23	—	—	—	—
225	0,8759	570,8	3,282	2,14	—	—	—	—
250	0,8928	569,2	3,268	2,07	0,8710	579,7	3,302	2,10
275	0,9078	568,0	3,255	2,01	0,8874	578,2	3,288	2,05
300	0,9213	567,1	3,243	1,97	0,9020	577,0	3,276	1,99
325	0,9337	566,4	3,232	1,93	0,9153	576,2	3,264	1,96
350	0,9451	566,0	3,222	1,90	0,9275	575,5	3,253	1,93
375	0,9557	565,6	3,212	1,87	0,9388	575,1	3,243	1,90
400	0,9656	565,5	3,203	1,85	0,9493	574,8	3,234	1,87
425	0,9750	565,4	3,195	1,83	0,9592	574,6	3,225	1,85
450	0,9838	565,5	3,187	1,81	0,9686	574,6	3,217	1,84
475	0,9922	565,6	3,179	1,80	0,9774	574,6	3,209	1,82
500	1,0003	565,8	3,172	1,78	0,9858	574,8	3,201	1,81
525	1,0079	566,1	3,165	1,77	0,9939	575,0	3,194	1,80
550	1,0152	566,5	3,158	1,76	1,0016	575,4	3,187	1,78
575	1,0223	566,9	3,152	1,75	1,0089	575,7	3,180	1,76
600	1,0291	567,4	3,145	1,74	1,0160	576,2	3,174	1,75

Продолжение

p, бар	T=320°K			
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	i, кДж/кг	s	c <sub>p</sub>
300	0,8824	587,0	3,307	2,00
325	0,8967	585,9	3,295	1,96
350	0,9097	585,1	3,284	1,92
375	0,9218	584,5	3,273	1,90
400	0,9330	584,1	3,264	1,87
425	0,9434	583,9	3,255	1,85
450	0,9533	583,7	3,246	1,83
475	0,9626	583,7	3,238	1,81
500	0,9714	583,8	3,230	1,80
525	0,9798	584,0	3,222	1,79
550	0,9879	584,2	3,215	1,78
575	0,9956	584,6	3,208	1,77
600	1,0030	585,0	3,202	1,75

## ЛИТЕРАТУРА

1. Amagat E. H. «Ann. de Chemie et de Phys.», 6, 29, 68, 109 (1893).
2. Головский Е. А., Цымарный В. А. «Теплоэнергетика», 1969, № 1.
3. Вассерман А. А., Рабинович В. А. В сб.: «Теплофизические характеристики веществ» (Серия: «Физические константы и свойства веществ»), вып. 1, 1968.
4. Вассерман А. А., Рабинович В. А. ИФЖ, 12, № 3, 1967.
5. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Афанасьев М. М. ИФЖ, 9, № 4, 1965.
6. Newitt D. M., Pai M. U., Kuloor N. R., Huggil T. «Thermodynamic Functions of Gases», 1, London (1956).
7. Вукалович М. П., Алтуниин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.

УДК 541.27

*П. М. Кессельман, В. Р. Каменецкий*

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОМ РАЙОНЕ

Коэффициенты переноса двуокиси углерода при высоких давлениях изучались многими исследователями. Подробный обзор и анализ экспериментальных работ приведен в монографии [1]. Однако работы, посвященные табулированию коэффициента теплопроводности  $\text{CO}_2$  при высоких давлениях, единичны. Наибольший практический интерес представляют таблицы Цедерберга и Морозовой [2,3] ( $t = -75-1200^\circ\text{C}$ ,  $p = 1-200 \text{ кгс/см}^2$ ).

Вукалович и Алтуниин [1] после тщательного анализа имеющегося экспериментального материала составили более подробные таблицы по теплопроводности  $\text{CO}_2$  ( $t = 0-1000^\circ\text{C}$ ,  $p = 1-600 \text{ бар}$ ). При этом расчеты велись по уравнению вида  $\Delta\lambda = f(\rho)$ , где  $\Delta\lambda = \lambda_{p,T} - \lambda_T$  — избыточная теплопроводность;  $\lambda_{p,T}$  — коэффициент теплопроводности при температуре  $T$  и давлении  $p$ ;  $\lambda_T$  — коэффициент теплопроводности при температуре  $T$  и атмосферном давлении;  $f(\rho)$  — степенной полином по плотности  $\rho$ .

$$f(\rho) = \sum_{i=1}^n a_i \rho^i.$$

Таким образом, при составлении таблиц [1] значения избыточной теплопроводности рассчитывались по однопараметрическому уравнению без учета температурной зависимости коэффициентов полинома  $f(\rho)$ . Как известно, такой метод может обеспечить высокую точность лишь при температурах, достаточно удаленных от критической, что отмечается и авторами работы [1]. Естественно, что область жидкости и околокритический район  $\text{CO}_2$  подробно и точно в работе [1] не могли быть описаны. Опытные данные в околокритическом районе других авторов обладают пониженной точностью и не всегда хорошо согласуются между собой. Например, работы Гюльднера [4—6], а также Михельса и сотрудников [7] обнаруживают максимумы теплопроводности в координатах  $\lambda, \rho$  по мере приближения к критическим плотности и температуре. Однако Цедерберг [2] считает, что данные Гюльднера требуют экспериментальной проверки, так как появление максимумов теплопроводности, вероятно, вызвано конвективной передачей тепла в установке. Амирханов и Адамов [8] наблюдали подобный эффект в своих опытах, но объясняли его также наличием конвекции.

Вукалович и Алтунин [1] подробно проанализировали как сами данные [4—8], так и методики их получения и пришли к выводу, что существование пиков теплопроводности в координатах  $\lambda$ ,  $\rho$  при приближении к критической точке нельзя считать обоснованным экспериментально.\*

Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные и подробные данные о теплопроводности  $\text{CO}_2$  в околоскритическом районе, крайне необходимые при проектировании весьма перспективных углекислотных энергетических установок.

На основании вышеизложенного авторы поставили перед собой задачу произвести табулирование коэффициента теплопроводности  $\text{CO}_2$  в околоскритическом районе с помощью уравнения, представляющего теплопроводность реального газа функцией двух переменных — плотности и температуры.

В работе [9] предложены уравнения для расчета вязкости сжатых газов и методика его составления. Это уравнение составляется на основе надежных опытных данных о вязкости и имеет вид

$$\eta_{p,T}/\eta_T = p_0(\omega) + p_1(\omega) \frac{1}{\tau} + p_2(\omega) \frac{1}{\tau^2} + \dots, \quad (1)$$

где 
$$p_0(\omega) = 1 + \sum_{i=1}^n a_i \omega^i; \quad p_1(\omega) = \sum_{i=1}^n b_i \omega^i; \quad p_2(\omega) = \sum_{i=1}^n c_i \omega^i, \dots$$

$\omega = \rho/\rho_{кр}$  — приведенная плотность;  
 $\tau = T/T_{кр}$  — приведенная температура;  
 $\rho_{кр}$  — критическая плотность;  
 $T_{кр}$  — критическая температура;  
 $a_i, b_i, c_i, \dots$  — индивидуальные константы.

Коэффициенты уравнения (1) для  $\text{CO}_2$  также приведены в работе [9]. Там же показано, что уравнение [1] с достаточной степенью точности описывает опытные данные о вязкости  $\text{CO}_2$  [10] в газовой и жидкой фазах и на линии насыщения. При  $t \geq 250^\circ\text{C}$  уравнение (1) воспроизводит расчетные данные [1] со средней точностью 0,6%.

В настоящей работе по методике, аналогичной [9], получено уравнение для расчета теплопроводности  $\text{CO}_2$ , которое имеет такую же структуру:

$$\lambda_{p,T}/\lambda_T = \varphi_0(\omega) + \varphi_1(\omega) \frac{1}{\tau} + \varphi_2(\omega) \frac{1}{\tau^2}, \quad (2)$$

где полиномы  $\varphi_0(\omega)$ ,  $\varphi_1(\omega)$ ,  $\varphi_2(\omega)$  аналогичны полиномам  $p_0(\omega)$ ,  $p_1(\omega)$ ,  $p_2(\omega)$  уравнения (1).

Значения коэффициентов уравнения (2) приведены ниже (при этом принято  $T_{кр} = 304,20^\circ\text{K}$ ,  $\rho_{кр} = 0,4682 \text{ г/см}^3$ ):

	$a_i$	$b_i$	$c_i$
1	0,08635	0,54652	0,50941
2	0,11259	0,71231	0,66408
3	-0,07952	-0,50346	-0,46920
4	0,02726	0,17245	0,16078

\* После написания статьи в печати появились работы о характере зависимости теплопроводности от температуры и плотности в околоскритическом районе (например, R. S. Brokaw. «Statistical mechanical theories of Transport Properties», NASA TMX—52478, 1968). В настоящей статье  $\lambda$  рассчитана в предположении отсутствия каких-либо особенностей в поведении этой величины в околоскритическом районе. Тем не менее предложенная методика достаточно универсальна и позволяет описать «максимумы»  $\lambda$ , если их существование будет окончательно установлено.

Теплопроводность CO<sub>2</sub> в околокритическом районе  $\lambda \cdot 10^{-4}$ , вт/(м·град)

p, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T, °K								
	273	274	275	276	277	278	279	280	281
50	1125	1113	1101	1088	1075	1062	1048	1035	1021
51	1127	1115	1103	1090	1077	1064	1051	1037	1023
52	1129	1117	1105	1092	1079	1066	1053	1039	1025
53	1131	1119	1107	1094	1082	1068	1055	1041	1027
54	1133	1121	1109	1096	1084	1071	1058	1044	1030
55	1135	1123	1111	1099	1086	1073	1060	1047	1033
56	1137	1125	1113	1101	1039	1076	1063	1050	1036
57	1139	1127	1115	1103	1091	1078	1065	1052	1038
58	1141	1129	1117	1105	1093	1080	1067	1054	1041
59	1143	1131	1119	1108	1096	1083	1070	1057	1044
60	1144	1133	1122	1110	1098	1085	1073	1060	1046
61	1145	1135	1124	1112	1100	1088	1075	1062	1048
62	1147	1136	1125	1114	1102	1090	1077	1064	1051
63	1149	1138	1127	1116	1104	1092	1079	1066	1053
64	1150	1140	1129	1118	1106	1094	1082	1069	1056
65	1152	1142	1131	1120	1108	1096	1084	1072	1059
66	1154	1144	1133	1122	1111	1099	1087	1074	1062
67	1156	1146	1135	1124	1113	1101	1089	1076	1064
68	1157	1147	1137	1126	1115	1103	1092	1079	1067
69	1158	1149	1139	1128	1117	1106	1094	1082	1070
70	1160	1150	1140	1130	1119	1108	1096	1084	1073
71	1161	1152	1142	1132	1121	1110	1098	1087	1075
72	1162	1154	1144	1134	1123	1112	1100	1089	1077
73	1164	1156	1146	1136	1125	1114	1102	1091	1079
74	1165	1158	1148	1138	1127	1116	1104	1093	1081
75	1167	1159	1150	1140	1129	1118	1107	1095	1083
76	1169	1161	1152	1142	1131	1120	1109	1098	1085
77	1171	1163	1153	1144	1134	1123	1112	1100	1088
78	1173	1164	1155	1146	1136	1125	1114	1103	1091
79	1175	1166	1157	1148	1138	1127	1116	1105	1093
80	1177	1168	1159	1150	1140	1129	1118	1107	1095

Продолжение

p, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T, °K								
	282	283	284	285	286	287	288	289	290
50	1006	990,7	975,0	958,9	942,6	926,0	<u>247,4</u>	246,3	245,2
51	1008	993,2	977,8	962,0	945,9	929,0	<u>912,0</u>	<u>250,7</u>	249,4
52	1010	995,7	980,1	964,6	948,3	932,1	915,5	<u>897,5</u>	254,3
53	1013	998,0	983,0	967,0	952,0	935,0	919,0	902,0	<u>259,7</u>

p, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T, °K								
	282	283	284	285	286	287	288	289	290
54	1016	1001	986,4	971,1	956,6	939,2	923,4	904,5	885,9
55	1019	1005	990,0	975,1	959,6	943,5	926,9	909,4	891,5
56	1022	1008	993,0	977,8	963,5	947,0	930,3	914,4	895,5
57	1024	1010	996,0	981,0	965,9	950,1	933,9	916,9	899,5
58	1027	1013	998,8	984,0	969,0	953,6	937,4	920,9	903,3
59	1030	1016	1002	986,9	972,0	956,5	940,8	924,6	907,4
60	1032	1018	1004	989,9	975,0	960,0	944,6	928,5	911,9
61	1035	1021	1008	993,2	978,3	963,7	948,2	932,5	915,9
62	1038	1024	1010	995,8	981,5	967,0	951,8	935,9	919,2
63	1040	1027	1013	998,9	984,8	970,0	955,1	939,6	923,2
64	1043	1030	1016	1002	987,8	973,2	958,6	943,3	927,2
65	1046	1033	1019	1005	991,3	976,8	961,9	946,4	930,5
66	1049	1036	1022	1008	994,4	979,9	965,2	950,0	934,3
67	1051	1038	1025	1011	997,2	983,0	968,2	953,0	937,1
68	1054	1041	1028	1014	1000	985,9	971,1	954,0	940,3
69	1057	1044	1030	1017	1003	988,8	974,5	959,5	944,4
70	1059	1044	1033	1019	1006	991,7	977,2	962,8	947,8
71	1062	1049	1035	1022	1008	994,4	980,2	965,8	951,0
72	1064	1051	1038	1024	1011	997,0	983,3	969,5	954,8
73	1066	1053	1040	1024	1013	1000	986,0	972,0	957,2
74	1068	1055	1042	1029	1016	1003	989,1	975,0	960,4
75	1070	1057	1045	1032	1019	1006	992,5	978,7	964,5
76	1073	1060	1048	1035	1022	1009	996,0	982,3	968,2
77	1076	1064	1051	1038	1025	1012	999,0	985,4	971,8
78	1079	1066	1054	1041	1028	1015	1002	988,3	974,8
79	1081	1069	1057	1044	1031	1018	1005	991,7	978,1
80	1084	1072	1059	1047	1034	1021	1008	994,9	981,5

Продолжение

p, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T, °K								
	291	292	293	294	295	296	297	298	299
50	244,3	243,5	242,6	242,1	241,6	241,1	240,8	240,5	240,1
51	248,3	247,3	246,4	245,6	244,9	244,4	243,9	243,5	243,0
52	252,8	251,6	250,4	249,5	248,6	247,9	247,3	246,7	246,2
53	257,8	256,3	254,8	253,6	252,5	251,6	250,7	250,0	249,4
54	263,2	261,4	259,6	258,1	256,8	255,6	254,6	253,5	252,8
55	272,3	266,5	264,6	262,8	261,2	259,8	258,4	257,3	256,3
56	277,2	265,7	260,6	258,2	256,2	254,4	252,7	251,4	250,2
57	281,6	262,8	257,3	254,5	251,9	249,8	247,7	246,1	244,6



Продолжение

р, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T, °K								
	291	292	293	294	295	296	297	298	299
58	885,3	866,5	846,2	281,1	277,6	274,9	272,4	270,5	268,8
59	889,7	870,9	851,7	831,0	284,5	281,3	278,3	275,9	273,8
60	894,2	875,9	856,3	835,3	813,0	288,3	284,7	282,2	279,2
61	898,2	880,3	861,1	841,0	819,9	296,9	292,4	289,0	285,4
62	902,4	884,8	866,0	846,1	825,0	802,2	300,8	295,6	291,6
63	906,2	889,0	870,8	851,3	830,4	807,8	783,7	304,5	299,3
64	910,5	893,2	874,9	856,1	836,0	814,3	791,1	315,6	308,2
65	914,1	896,9	878,9	860,0	840,1	819,5	797,5	773,5	319,0
66	917,8	900,5	882,9	864,2	845,1	824,8	802,5	778,0	750,0
67	920,8	904,0	886,8	868,9	850,5	830,8	809	785,9	758,7
68	924,5	907,9	891,0	873,2	855,0	835,3	814,5	791,9	766,2
69	928,5	912,2	895,5	877,9	859,9	841,0	820,3	797,7	773,0
70	932,1	916,1	899,5	882,5	864,8	846,1	826,1	804,9	781,3
71	935,8	920,0	903,9	887,0	869,3	851,5	832,5	806,9	789,0
72	939,6	924,1	908,0	891,5	874,1	856,4	837,8	817,8	795,7
73	942,4	927,1	911,3	895,2	878,5	861,7	843,7	824,2	802,7
74	945,8	930,9	915,4	899,5	883,2	866,4	849,1	830,1	809,5
75	950,0	935,2	920,4	904,3	888,2	871,3	854,0	835,8	816,1
76	953,9	939,1	924,3	909,0	893,3	876,9	859,3	842,0	823,5
77	957,5	943,0	928,1	913,2	897,8	881,9	864,8	848,1	828,1
78	960,9	946,6	932,3	917,5	902,4	886,5	870,2	853,0	835,0
79	964,3	950,2	936,1	921,5	906,5	890,9	874,8	857,8	839,6
80	967,9	954,0	939,8	925,3	910,5	895,1	879,2	862,5	844,9

Продолжение

р, бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при T°K								
	300	301	302	303	304	305	306	307	308
50	240,0	239,8	239,7	239,6	239,5	239,5	239,5	239,6	239,7
51	242,7	242,5	242,2	242,0	242,0	242,0	242,0	242,0	242,0
52	245,8	245,4	245,1	244,9	244,6	244,5	244,5	244,5	244,5
53	248,9	248,5	248,0	247,7	247,4	247,2	247,0	246,9	246,8
54	252,1	251,5	251,0	250,5	250,1	249,9	249,6	249,4	249,3
55	255,4	254,6	254,0	253,4	252,9	252,5	252,2	252,0	251,7
56	259,3	258,4	257,5	257,0	256,3	255,8	255,4	255,0	254,7
57	263,3	262,2	261,2	260,4	259,6	259,0	258,4	257,9	257,4
58	267,3	266,0	264,9	263,9	263,1	262,3	261,6	261,0	260,4
59	272,0	270,4	269,0	267,7	266,7	265,7	264,9	264,0	263,5
60	276,9	275,0	273,3	271,7	270,4	269,3	268,3	267,5	266,7
61	282,6	280,2	277,9	276,2	274,6	273,4	272,2	271,0	270,2

<i>p</i> , бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при <i>T</i> , °K								
	300	301	302	303	304	305	306	307	308
62	288,2	285,4	282,9	280,7	279,0	277,5	276,1	274,8	273,8
63	295,2	291,8	288,9	286,3	284,0	282,2	280,3	278,7	277,5
64	302,6	298,4	294,9	291,8	289,3	286,9	284,8	283,1	281,5
65	311,8	306,3	301,7	297,4	294,7	291,9	289,5	287,5	285,6
66	322,7	315,2	309,3	304,7	300,8	297,7	294,8	292,4	290,3
67	337,3	325,5	317,9	312,2	307,5	303,6	300,3	297,6	295,0
68	737,8	340,1	329,2	320,8	314,7	310,1	306,3	303,0	300,2
69	744,5	710,0	342,7	332,5	323,8	317,9	313,1	309,1	305,8
70	755,0	724,0	363,2	346,4	334,4	327,1	321,3	316,4	312,3
71	764,0	735,1	698,5	363,6	348,0	337,4	329,3	323,4	318,5
72	771,2	743,2	710,2	662,0	364,2	340,2	339,4	332,0	325,1
73	779,1	752,6	723,0	681,8	385,0	363,7	350,9	341,7	334,7
74	786,2	760,1	732,2	697,2	622,0	388,3	366,1	352,6	343,4
75	795,2	772,8	747,2	715,0	669,5	435,8	385,7	366,6	354,4
76	803,6	781,9	757,5	728,8	690,2	626,5	417,5	382,0	367,0
77	808,6	788,2	764,8	737,3	703,6	657,0	513,0	411,5	383,5
78	815,3	795,0	772,3	746,4	714,9	674,8	603,0	452,5	404,0
79	820,2	800,3	779,2	754,8	727,3	691,5	634,6	534,0	433,5
80	826,0	806,1	785,2	762,3	735,5	704,3	660,3	603,0	482,5

<i>p</i> , бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при <i>T</i> , °K				
	309	310	311	312	313
50	239,9	240,0	240,1	240,2	240,3
51	242,0	242,1	242,2	242,3	242,4
52	244,5	244,5	244,5	244,5	244,6
53	246,8	246,8	246,7	246,7	246,7
54	249,2	249,1	249,1	249,2	249,2
55	251,6	251,5	251,5	251,4	251,4
56	254,5	254,2	254,0	253,8	253,6
57	257,0	256,8	256,5	256,3	256,1
58	260,0	259,6	259,3	259,0	258,6
59	263,0	262,5	262,1	261,7	261,5
60	266,0	265,5	264,9	264,5	264,0
61	269,4	268,7	268,0	267,4	266,8
62	272,9	272,0	271,4	270,6	269,9
63	276,3	275,3	274,5	273,7	273,1
64	280,1	279,0	277,8	276,9	276,0
65	284,2	282,8	281,7	280,8	279,9

<i>p</i> , бар	$\lambda \cdot 10^{-4}$ при <i>T</i> , °K				
	309	310	311	312	313
66	288,6	286,4	285,6	284,4	283,4
67	293,0	291,0	289,4	288,0	286,7
68	297,7	295,6	293,7	292,0	290,5
69	302,9	300,5	298,4	296,3	294,6
70	308,6	305,5	302,7	300,4	298,4
71	314,5	310,9	308,0	305,4	303,3
72	321,1	317,2	313,7	310,6	308,1
73	328,4	323,5	319,7	316,4	313,7
74	336,4	330,7	326,0	322,3	319,1
75	345,6	338,8	333,3	328,8	325,0
76	356,3	347,8	340,8	335,2	330,2
77	368,0	357,5	349,5	342,8	337,4
78	383,4	370,0	359,7	351,4	345,0
79	401,5	382,6	369,8	359,6	350,9
80	423,0	398,1	382,3	368,7	357,3

Уравнение (2) описывает опытные данные Амирханова и Адамова [8] о теплопроводности CO<sub>2</sub> на линии насыщения со средней точностью 2,5 и 4,0% для насыщенного пара и жидкости соответственно. Расчетные данные Вукаловича и Алтунина [1] о теплопроводности CO<sub>2</sub> во всем диапазоне параметров воспроизводятся со средней точностью 1,0%.

По уравнению (2) нами были рассчитаны значения коэффициента теплопроводности двуокиси углерода в интервале температур 273—313°K и давлений 50—80 бар (см. таблицу). При этом значения коэффициентов теплопроводности при атмосферном давлении  $\lambda_T$ , а также значения плотности заимствованы из монографии [1]. Учитывая, что сопоставление наших данных с опытными и расчетными данными других авторов показывает сходимость результатов в среднем в пределах 2—3%, можно полагать, что рекомендуемые табличные значения  $\lambda$  CO<sub>2</sub> в околокритическом районе имеют такую же точность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
2. Цедерберг Н. В. Теплопроводность сжатых газов и жидкостей. М.-Л., Госэнергоиздат, 1963.
3. Цедерберг Н. В., Морозова Н. А. «Теплоэнергетика», № 1, 75 (1960).
4. Guildner L. A. «Transport Properties in Gases», Proc. Second Biennial Gas Dynamics Symposium, Evanston, Northwestern Univ., Press., p. 55 (1958).
5. Guildner L. A. «Proc. Nat. Acad. Sci. USA», N 11, 1149 (1958).
6. Guildner L. A. «Res. Nat. Bur. Standards A.», 66, 333 (1962).
7. Michels A., Sengers J. V., Van der Gulik P. S. «Physica», 28, 1216 (1962).
8. Амирханов Х. И., Адамов А. П. «Теплоэнергетика», № 7, 77 (1963).
9. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р. «Теплоэнергетика», № 9, 73 (1967).
10. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИССОЦИИРОВАННОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Задачей настоящей работы явилось определение свойств диссоциированной двуокиси углерода с учетом реальности компонентов при температуре до 4000°K и давлении до 600 бар.

Анализ работы [1], в которой приводятся свойства диссоциированной CO<sub>2</sub> (для идеально-газовых компонентов), позволил ограничиться рассмотрением следующих реакций:



поскольку они в основном определяют состав смеси при температурах до 4000°K. Мольными долями порядка  $1 \cdot 10^{-10}$  ионизированных составляющих и атомарного углерода при  $T \leq 4000^\circ\text{K}$  можно пренебречь, так как они практически не влияют на свойства смеси. Таким образом, без ущерба для точности можно считать, что смесь состоит из CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> и O.

Термодинамические свойства молекулярных компонентов этих веществ определялись методом [2, 3]. Полученные на основании многочисленных  $p, v, T$ -данных значения второго и третьего вириальных коэффициентов были положены в основу составления уравнений состояния окиси углерода [5—10] и молекулярного кислорода [11—17]. Эти уравнения состояния имеют вид

$$p v = RT \left( 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} \right), \quad (3)$$

где

$$B = b_0 + b_1 \Theta + b_2 \Theta^2 + \dots, \text{ см}^3/\text{моль} \quad (4)$$

$$C = c_0 + c_1 \Theta + c_2 \Theta^2 + \dots, \text{ см}^6/\text{моль}^2 \quad (5)$$

$$\text{и } \Theta = \frac{1000}{T} \text{ 1/}^\circ\text{K}.$$

Уравнение состояния «чистой» двуокиси углерода было опубликовано ранее [4].

Коэффициенты приведенных уравнений для интервала температур 300—4000°K даны в табл. 1.

Таблица 1  
Значения коэффициентов уравнений состояния для CO, O<sub>2</sub>, O

Коэффициент	Значение коэффициента для компонентов			Коэффициент	Значение коэффициента для компонентов	
	CO	O <sub>2</sub>	O		CO	O <sub>2</sub>
$b_0$	29,7446	24,3551	16,8697	$C_0$	469,174	301,846
$b_1$	22,5678	21,0417	- 0,584038	$C_1$	1843,61	1485,77
$b_2$	-39,5364	-42,1618	- 0,890279	$C_2$	-2075,62	-1941,19
$b_3$	23,1851	27,6441	0,469843	$C_3$	1341,51	1428,53
$b_4$	- 7,75688	-10,2136	- 0,111492	$C_4$	- 489,337	- 583,095
$b_5$	1,36043	1,95211	0,0129799	$C_5$	94,0901	123,613
$b_6$	- 0,0978379	- 0,151023	- 0,0059228	$C_6$	- 7,35297	- 10,5212

Как известно, диапазон давлений, описываемый двумя вириальными коэффициентами, с повышением температуры значительно расширяется. Исследования показали, что для указанных веществ уже при  $T \approx 1000^\circ\text{K}$  он составляет 1—600 бар. Вследствие этого для  $T \approx 1000—4000^\circ\text{K}$  уравнения могут быть использованы при значительно более высоких давлениях.

Надежным критерием достоверности полученных значений  $B$  и  $C$  может служить хорошее совпадение расчетных и опытных данных о высокотемпературной вязкости, поскольку единичными потенциальными параметрами описываются не только термические величины, но и функции переноса. Установлено, что средняя величина отклонения расчетных значений коэффициента вязкости  $\eta_T \text{ CO}_2$  от экспериментальных данных [18—20] вплоть до  $T=1600^\circ\text{K}$  составляет величину порядка 1% (максимальное отклонение — 2,4%). Расчетные значения коэффициента теплопроводности также согласуются с экспериментальными в пределах погрешности эксперимента. Характерно, что экспериментальные данные о вязкости  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  также имеются в значительно более широком температурном интервале, чем  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные (для  $\text{O}_2$   $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные — до  $470^\circ\text{K}$ , вязкость — до  $1500^\circ\text{K}$ ; для  $\text{CO}$  — соответственно до 670 и  $1500^\circ\text{K}$ ).

Уравнение состояния атомарного кислорода с одним вириальным коэффициентом  $B$  [3] было получено, исходя из рассмотрения электронной конфигурации атомов  $\text{O}$  с учетом всех восемнадцати кривых потенциальной энергии. Коэффициенты этого уравнения в соответствии с формулами (3), (4) и (5) также представлены в табл. 1.

Знание свойств компонентов реагирующей системы позволило исследовать влияние реальности на константы равновесия  $K_{p_1}$  и  $K_{p_2}$  (реакций 1 и 2) и, следовательно, на равновесный состав и свойства диссоциированной двуокиси углерода. Для этого в предположении, что смесь подчиняется закону Амага (о справедливости которого будет сказано далее), оценивался равновесный состав  $X_i$  реальной смеси с учетом функции  $K_\gamma$ , определяемой через коэффициенты летучести компонентов  $\gamma_i = \frac{f_i}{p}$ . Установлено, что расхождение в абсолютных величинах

$X_i$ , определяемых по идеально-газовым константам  $K_p^0$  и с учетом реальности  $K_p$ , не превышают  $\Delta X_i = 0,003$  при температуре  $T = 4000^\circ\text{K}$  и давлении  $p = 600$  бар\*. Как показали оценки, отклонения в равновесном составе химически реагирующей системы в большей мере сказываются на величинах энтальпии смеси, из-за сравнительно высоких значений теплот реакций, и в меньшей мере — на удельный объем.

Установлено, что указанные максимальные погрешности в  $\Delta X_i$  приводят к изменению энтальпии не более чем на 15 кдж/кг (в самом неблагоприятном случае ( $T = 4000^\circ\text{K}$  и  $p = 600$  бар)). Это обстоятельство позволило рассчитать равновесный состав на основе известных констант равновесия  $K_p^0$  [21]. В пределах требуемой точности влияние взаимодействия разнородных молекул  $j$  и  $k$  в рассматриваемых диапазонах параметров может быть оценено на основании лишь вторых вириальных коэффициентов компонентов.

В соответствии с этим уравнение состояния смеси представлено в виде

$$v_{\text{см}} = \sum_i v_i X_i + \sum_{\substack{j, k \\ j \neq k}} X_j X_k \Delta v_{j, k}, \quad (6)$$

где

$$\Delta v_{j, k} = 2 B_{j, k} - (B_j + B_k) + \frac{(B_j - B_k)^2}{RT} p;$$

$v_i$  — реальные объемы компонентов.

\* При данных параметрах  $\Delta X_i$  принимает наибольшие значения.

Равновесный состав диссоциированной двуокиси углерода

<i>p</i> , бар	<i>T</i> , °К											
	2000				3000				4000			
	$X_{O}$	$X_{O_2}$	$X_{CO}$	$X_{CO_2}$	$X_{O}$	$X_{O_2}$	$X_{CO}$	$X_{CO_2}$	$X_{O}$	$X_{O_2}$	$X_{CO}$	$X_{CO_2}$
1	$5774 \cdot 10^{-8}$	$7454 \cdot 10^{-6}$	$1497 \cdot 10^{-5}$	$9775 \cdot 10^{-4}$	$4505 \cdot 10^{-5}$	$1585 \cdot 10^{-4}$	$3620 \cdot 10^{-4}$	$4344 \cdot 10^{-4}$	$3857 \cdot 10^{-4}$	$6721 \cdot 10^{-5}$	$5201 \cdot 10^{-4}$	$2700 \cdot 10^{-5}$
5	$1982 \cdot 10^{-8}$	$4392 \cdot 10^{-6}$	$8803 \cdot 10^{-6}$	$9868 \cdot 10^{-4}$	$1756 \cdot 10^{-5}$	$1204 \cdot 10^{-4}$	$2583 \cdot 10^{-4}$	$6038 \cdot 10^{-4}$	$2479 \cdot 10^{-4}$	$1388 \cdot 10^{-4}$	$5256 \cdot 10^{-4}$	$8770 \cdot 10^{-5}$
10	$1250 \cdot 10^{-8}$	$3493 \cdot 10^{-6}$	$6999 \cdot 10^{-6}$	$9895 \cdot 10^{-4}$	$1150 \cdot 10^{-5}$	$1032 \cdot 10^{-4}$	$2179 \cdot 10^{-4}$	$6673 \cdot 10^{-4}$	$1898 \cdot 10^{-4}$	$1628 \cdot 10^{-4}$	$5155 \cdot 10^{-4}$	$1318 \cdot 10^{-4}$
40	$4967 \cdot 10^{-9}$	$2207 \cdot 10^{-6}$	$4419 \cdot 10^{-6}$	$9934 \cdot 10^{-4}$	$4824 \cdot 10^{-6}$	$7271 \cdot 10^{-5}$	$1502 \cdot 10^{-4}$	$7722 \cdot 10^{-4}$	$1005 \cdot 10^{-4}$	$1824 \cdot 10^{-4}$	$4653 \cdot 10^{-4}$	$2518 \cdot 10^{-4}$
60	$3792 \cdot 10^{-9}$	$1929 \cdot 10^{-6}$	$3863 \cdot 10^{-6}$	$9942 \cdot 10^{-4}$	$3727 \cdot 10^{-6}$	$6508 \cdot 10^{-5}$	$1339 \cdot 10^{-4}$	$7973 \cdot 10^{-4}$	$8174 \cdot 10^{-5}$	$1811 \cdot 10^{-4}$	$4440 \cdot 10^{-4}$	$2932 \cdot 10^{-4}$
80	$3131 \cdot 10^{-9}$	$1754 \cdot 10^{-6}$	$3510 \cdot 10^{-6}$	$9947 \cdot 10^{-4}$	$3100 \cdot 10^{-6}$	$6004 \cdot 10^{-5}$	$1231 \cdot 10^{-4}$	$8137 \cdot 10^{-4}$	$7029 \cdot 10^{-5}$	$1786 \cdot 10^{-4}$	$4275 \cdot 10^{-4}$	$3236 \cdot 10^{-4}$
100	$2698 \cdot 10^{-9}$	$1628 \cdot 10^{-6}$	$3260 \cdot 10^{-6}$	$9951 \cdot 10^{-4}$	$2686 \cdot 10^{-6}$	$5635 \cdot 10^{-5}$	$1154 \cdot 10^{-4}$	$8256 \cdot 10^{-4}$	$6238 \cdot 10^{-5}$	$1758 \cdot 10^{-4}$	$4140 \cdot 10^{-4}$	$3477 \cdot 10^{-4}$
150	$2060 \cdot 10^{-9}$	$1424 \cdot 10^{-6}$	$2848 \cdot 10^{-6}$	$9957 \cdot 10^{-4}$	$2068 \cdot 10^{-6}$	$5012 \cdot 10^{-5}$	$1023 \cdot 10^{-4}$	$8455 \cdot 10^{-4}$	$4998 \cdot 10^{-5}$	$1693 \cdot 10^{-4}$	$3885 \cdot 10^{-4}$	$3922 \cdot 10^{-4}$
200	$1700 \cdot 10^{-9}$	$1293 \cdot 10^{-6}$	$2589 \cdot 10^{-6}$	$9961 \cdot 10^{-4}$	$1717 \cdot 10^{-6}$	$4606 \cdot 10^{-5}$	$9384 \cdot 10^{-5}$	$8584 \cdot 10^{-4}$	$4256 \cdot 10^{-5}$	$1637 \cdot 10^{-4}$	$3699 \cdot 10^{-4}$	$4239 \cdot 10^{-4}$
250	$1466 \cdot 10^{-9}$	$1202 \cdot 10^{-6}$	$2403 \cdot 10^{-6}$	$9964 \cdot 10^{-4}$	$1486 \cdot 10^{-6}$	$4311 \cdot 10^{-5}$	$8770 \cdot 10^{-5}$	$8677 \cdot 10^{-4}$	$3750 \cdot 10^{-5}$	$1589 \cdot 10^{-4}$	$3552 \cdot 10^{-4}$	$4484 \cdot 10^{-4}$
300	$1298 \cdot 10^{-9}$	$1130 \cdot 10^{-6}$	$2263 \cdot 10^{-6}$	$9966 \cdot 10^{-4}$	$1320 \cdot 10^{-6}$	$4082 \cdot 10^{-5}$	$8295 \cdot 10^{-5}$	$8749 \cdot 10^{-4}$	$3378 \cdot 10^{-5}$	$1547 \cdot 10^{-4}$	$3432 \cdot 10^{-4}$	$4683 \cdot 10^{-4}$
350	$1172 \cdot 10^{-9}$	$1074 \cdot 10^{-6}$	$2148 \cdot 10^{-6}$	$9968 \cdot 10^{-4}$	$1194 \cdot 10^{-6}$	$3897 \cdot 10^{-5}$	$7913 \cdot 10^{-5}$	$8807 \cdot 10^{-4}$	$3091 \cdot 10^{-5}$	$1510 \cdot 10^{-4}$	$3330 \cdot 10^{-4}$	$4850 \cdot 10^{-4}$
400	$1071 \cdot 10^{-9}$	$1027 \cdot 10^{-6}$	$2056 \cdot 10^{-6}$	$9969 \cdot 10^{-4}$	$1094 \cdot 10^{-6}$	$3742 \cdot 10^{-5}$	$7594 \cdot 10^{-5}$	$8855 \cdot 10^{-4}$	$2860 \cdot 10^{-5}$	$1478 \cdot 10^{-4}$	$3242 \cdot 10^{-4}$	$4994 \cdot 10^{-4}$
450	$9907 \cdot 10^{-10}$	$9879 \cdot 10^{-7}$	$1977 \cdot 10^{-6}$	$9970 \cdot 10^{-4}$	$1014 \cdot 10^{-6}$	$3611 \cdot 10^{-5}$	$7323 \cdot 10^{-5}$	$8896 \cdot 10^{-4}$	$2670 \cdot 10^{-5}$	$1449 \cdot 10^{-4}$	$3165 \cdot 10^{-4}$	$5119 \cdot 10^{-4}$
500	$9236 \cdot 10^{-10}$	$9540 \cdot 10^{-7}$	$1908 \cdot 10^{-6}$	$9971 \cdot 10^{-4}$	$9463 \cdot 10^{-7}$	$3496 \cdot 10^{-5}$	$7088 \cdot 10^{-5}$	$8932 \cdot 10^{-4}$	$2510 \cdot 10^{-5}$	$1422 \cdot 10^{-4}$	$3096 \cdot 10^{-4}$	$5230 \cdot 10^{-4}$
600	$8179 \cdot 10^{-10}$	$8977 \cdot 10^{-7}$	$1796 \cdot 10^{-6}$	$9973 \cdot 10^{-4}$	$8400 \cdot 10^{-7}$	$3307 \cdot 10^{-5}$	$6697 \cdot 10^{-5}$	$8991 \cdot 10^{-4}$	$2253 \cdot 10^{-5}$	$1376 \cdot 10^{-4}$	$2978 \cdot 10^{-4}$	$5420 \cdot 10^{-4}$

Молекулярный вес смеси

Таблица 3

p, бар	Молекулярный вес при T, °K										
	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600	3800	4000
1	43,682	43,123	42,036	40,275	37,876	35,088	32,251	29,617	27,328	25,478	24,130
5	43,818	43,483	42,823	41,701	40,061	37,967	35,604	33,193	30,906	28,839	27,042
10	43,857	43,593	43,060	42,147	40,781	38,984	36,875	34,635	32,435	30,385	28,539
40	43,914	43,746	43,405	42,808	41,886	40,614	39,025	37,213	35,301	33,405	31,606
60	43,927	43,779	43,480	42,954	42,137	40,996	39,551	37,873	36,068	34,245	32,486
80	43,934	43,800	43,528	43,048	42,298	41,244	39,897	38,314	36,589	34,823	33,100
100	43,940	43,816	43,562	43,115	42,414	41,424	40,150	38,640	36,978	35,260	33,568
150	43,949	43,840	43,618	43,225	42,606	41,724	40,576	39,196	37,652	36,027	34,399
200	43,954	43,856	43,654	43,295	42,729	41,917	40,854	39,563	38,103	36,547	34,971
250	43,958	43,867	43,679	43,345	42,817	42,057	41,057	39,832	38,438	36,937	35,404
300	43,961	43,874	43,698	43,384	42,884	42,165	41,212	40,042	38,700	37,246	35,749
350	43,964	43,882	43,714	43,414	42,939	42,251	41,338	40,213	38,914	37,500	36,035
400	43,966	43,887	43,727	43,440	42,984	42,323	41,444	40,356	39,095	37,715	36,279
450	43,968	43,892	43,737	43,461	43,022	42,384	41,534	40,478	39,250	37,901	36,490
500	43,969	43,896	43,747	43,480	43,055	42,437	41,612	40,585	39,386	38,064	36,676
600	43,972	43,903	43,762	43,511	43,109	42,525	41,742	40,762	39,613	38,339	36,991

Удельный объем смеси, см³/г

Таблица 4

p, бар	v при T, °K										
	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600	3800	4000
1	3808	4242	4748	5368	6147	7110	8251	9546	10954	12402	13784
5	759,7	842,0	932,8	1038	1163	1315	1496	1704	1938	2192	2461
10	379,9	420,4	464,2	513,7	571,7	640,7	722,4	817,1	923,8	1041	1166
40	95,42	105,3	115,7	127,1	139,8	154,4	171,3	190,8	212,9	237,4	264,1
60	63,84	70,41	77,29	84,70	92,93	102,3	113,0	125,3	139,2	154,7	171,6
80	48,06	52,98	58,16	63,60	69,64	76,46	84,25	93,14	103,2	114,4	126,6
100	38,60	42,53	46,61	50,96	55,73	61,08	67,15	74,06	81,87	90,56	100,0
150	25,98	28,60	31,30	34,16	37,27	40,71	44,59	48,98	53,92	59,40	65,41
200	19,67	21,64	23,66	25,79	28,08	30,61	33,44	36,62	40,19	44,15	48,50
250	15,89	17,46	19,08	20,77	22,59	24,58	26,79	29,28	32,06	35,14	38,52
300	13,37	14,68	16,03	17,43	18,93	20,57	22,39	24,42	26,68	29,19	31,95
350	11,57	12,70	13,85	15,05	16,33	17,72	19,26	20,97	22,87	24,99	27,30
400	10,22	11,21	12,21	13,26	14,38	15,58	16,91	18,39	20,04	21,85	23,84
450	9,169	10,05	10,94	11,87	12,86	13,93	15,10	16,40	17,84	19,43	21,18
500	8,329	9,122	9,928	10,76	11,65	12,60	13,65	14,80	16,09	17,50	19,05
600	7,070	7,732	8,405	9,101	9,834	10,62	11,48	12,43	13,48	14,63	15,90

Энтальпия смеси, кДж/кг

Таблица 5

p, бар	i при T, °K										
	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600	3800	4000
1	2387,8	2827,8	3436,1	4285,0	5420,0	6830,3	8447,3	10180,6	11936,3	13591,3	14999,2
5	2348,4	2720,7	3194,6	3818,6	4634,6	5661,3	6882,3	8250,3	9707,3	11200,8	12677,0
10	2337,1	2689,6	3123,8	3679,4	4393,6	5288,4	6360,4	7579,4	8898,8	10273,1	11663,1
40	2321,9	2646,4	3023,4	3479,5	4041,3	4729,9	5554,2	6507,1	7566,0	8699,7	9877,5
60	2319,2	2637,7	3002,5	3436,8	3964,8	4606,0	5370,8	6276,1	7244,9	8311,0	9426,3
80	2317,8	2632,6	2989,7	3410,3	3916,6	4527,4	5253,4	6093,7	7034,9	8054,3	9125,9
100	2317,1	2629,2	2980,8	3391,6	3882,5	4471,4	5169,2	5976,4	6882,1	7866,1	8904,2
150	2316,5	2624,6	2967,3	3342,1	3827,5	4380,1	5030,7	5781,8	6626,2	7547,9	8526,3
200	2316,9	2622,4	2959,7	3334,4	3793,8	4323,2	4943,4	5657,8	6461,2	7340,7	8277,8
250	2317,7	2621,6	2955,0	3332,6	3770,6	4283,4	4881,6	5569,2	6342,6	7190,4	8096,3
300	2318,7	2621,5	2952,0	3324,3	3773,6	4253,6	4834,9	5501,8	6217,5	7074,3	7955,2
350	2319,9	2621,8	2950,1	3318,2	3740,4	4230,4	4798,1	5448,2	6178,7	6980,9	7841,0
400	2321,2	2622,4	2948,9	3313,6	3730,1	4211,7	4768,1	5404,2	6118,6	6903,4	7745,9
450	2322,6	2623,3	2948,3	3310,0	3721,8	4196,3	4743,2	5367,3	6067,9	6837,8	7665,0
500	2324,0	2624,3	2948,1	3307,4	3715,1	4183,4	4722,0	5335,9	6024,4	6781,2	7594,9
600	2326,9	2626,6	2948,5	3303,8	3704,8	4163,1	4688,1	5284,8	5953,2	6688,0	7479,0

## Энтропия смеси, кдж/кг

p, бар	s при T, °K										
	2000	2200	2400	2600	2800	3000	3200	3400	3600	3800	4000
1	7,0839	7,2927	7,5560	7,8937	8,3118	8,7956	9,3148	9,8380	10,3383	10,7848	11,1456
5	6,7583	6,9352	7,1406	7,3892	7,6899	8,0421	8,4340	8,8466	9,2612	9,6634	10,0409
10	6,6210	6,7886	6,9769	7,1983	7,4616	7,7687	8,1128	8,4803	8,8556	9,2255	9,5807
40	6,3498	6,5041	6,6678	6,8497	7,0570	7,2934	7,5581	7,8454	8,1465	8,4515	8,7521
60	6,2709	6,4225	6,5808	6,7541	6,9490	7,1692	7,4148	7,6818	7,9629	8,2480	8,5343
80	6,2150	6,3649	6,5199	6,6877	6,8746	7,0844	7,3176	7,5710	7,8386	8,1128	8,3862
100	6,1717	6,3203	6,4729	6,6369	6,8181	7,0204	7,2445	7,4880	7,7455	8,0101	8,2750
150	6,0929	6,2395	6,3884	6,5459	6,7178	6,9077	7,1167	7,3432	7,5833	7,8312	8,0808
200	6,0369	6,1824	6,3288	6,4824	6,6483	6,8302	7,0295	7,2450	7,4734	7,7099	7,9490
250	5,9933	6,1380	6,2828	6,4335	6,5953	6,7715	6,9637	7,1711	7,3910	7,6190	7,8500
300	5,9576	6,1017	6,2453	6,3939	6,5524	6,7243	6,9111	7,1122	7,3254	7,5466	7,7713
350	5,9274	6,0710	6,2136	6,3606	6,5165	6,6849	6,8673	7,0634	7,2711	7,4867	7,7061
400	5,9010	6,0444	6,1862	6,3318	6,4856	6,6511	6,8299	7,0218	7,2248	7,4358	7,6507
450	5,8778	6,0209	6,1620	6,3064	6,4585	6,6216	6,7973	6,9855	7,1847	7,3916	7,6026
500	5,8569	5,9998	6,1404	6,2838	6,4344	6,5954	6,7684	6,9535	7,1492	7,3527	7,5602
600	5,8206	5,9632	6,1030	6,2448	6,3929	6,5504	6,7190	6,8990	7,0890	7,2864	7,4881

Для определения второго вириального коэффициента  $B_{j,k}$ , учитывающего парные взаимодействия неоднородных молекул  $j$  и  $k$  смеси, необходимо знание потенциала взаимодействия  $U_{j,k}$ . Известно, что функция [2, 3] с переменными потенциальными параметрами  $\sigma(T)$  и  $\epsilon(T)$ , являющаяся универсальной для большого класса веществ, позволяет надежно описать искомый потенциал  $U_{j,k}$ , определяемый своими потенциальными параметрами  $\sigma_{j,k}$  и  $\epsilon_{j,k}$ . Последние можно найти из формулы

$$\sigma_{j,k} = \frac{1}{2} (\sigma_j + \sigma_k); \quad \epsilon_{j,k} = \sqrt{\epsilon_j \epsilon_k},$$

справедливость которых для данной функции показана в работе [3].

На основании известных потенциальных параметров, вириальных коэффициентов компонентов смеси, а также расчетного состава смеси установлено, что вкладом  $\sum X_j X_k \Delta v_{j,k}$  для молекулярных компонентов при температурах  $T > 1800^\circ\text{K}$  и давлениях до 600 бар можно пренебречь. Этот вклад составляет величину порядка 0,1%, а с учетом влияния взаимодействия атом — молекула на  $v_{\text{см}} \sim 0,2\%$ . Это послужило основанием для расчета свойств диссоциированной двуокиси углерода как смеси переменного состава в соответствии с законом Амага.

Термодинамические функции в идеально-газовом состоянии для каждого компонента были приняты по данным [21].

Представляет интерес сопоставить результаты расчета свойств реальной смеси (удельного объема  $v_{\text{см}}$  и энтальпии  $i_{\text{см}}$ ) с соответствующими величинами, определенными по формулам идеального газа:

T, °K	поправка на реальность $v_{\text{см}}$ , % при давлениях:		T, °K	поправка на реальность $i_{\text{см}}$ , кдж/кг, при давлениях:	
	100 бар	600 бар		100 бар	600 бар
2000	2,0	12,0	2000	2,5	23,3
3000	1,4	8,7	3000	7,2	40,8
4000	1,0	6,0	4000	0,8	52,8

Сопоставление наглядно подтверждает необходимость учета реальности компонентов при определении свойств диссоциированной  $\text{CO}_2$  в рассматриваемом интервале давлений, несмотря на сравнительно высокие температуры.



В табл. 2—6 приводятся выборочные значения свойств диссоциированной  $\text{CO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Плешанов А. С. и Зайцев С. Г. В сб.: «Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур». М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. Кессельман П. М. Теплофизика высоких температур, **2**, № 6, 1964.
3. Кессельман П. М. Автореферат докт. дисс., ОТИ им. М. В. Ломоносова, Одесса, 1966.
4. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Афанасьев М. М. ИФЖ, **9**, № 4, 1965.
5. Scott G. A. «Proc. Roy. Soc.», **A125**, 330 (1929).
6. Goid M. S. «Comtes Rend.», Paris, 189, 5 (1929).
7. Townsend P. T. A., Bhatt L. A., «Proc. Roy. Soc.», **A134**, 502 (1931).
8. Battlett E. P., Hetherington H. C., Kvalnes H. M. and Themeagne J. H. «J. Am. Chem. Soc.», **52**, 1374 (1930).
9. Deming W. E., Shupe L. E. «Phys. Rev.», **38**, 2245 (1931).
10. Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T. and De Graaff W. «Physica», **18**, N 2 (1952).
11. Kamerlingh Onnes H., Hyndman H. P. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», 786 (1902).
12. Kuypers H. A., Kamerlingh Onnes H. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», 165a (1923).
13. Van Urk A. Th., Nijhoff G. P. «Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden», N **169c**, 1924.
14. Kamerlingh Onnes H., Kuypers H. A. «Comm. Phys. Lab., Univ. Leiden», **169a**, 1924.
15. Holborn L., Otto J. «Z. für Physik», **10**, 367 (1922); **23**, 77 (1924).
16. Amagat E. H. «Ann. Chem. Phys.», **29**, 68 (1893).
17. Michels A., Schamp H. W., De Graaff W. «Physica», **10**, 1209 (1954).
18. Johnston H., McClosky. «J. Phys. Chem.», **44**, 1038 (1940).
19. Vasilescu V. «Ann. de Phys.», Ser. 11, **20**, 137 (1945).
20. Bonilla C. F., Brooks R. O., Walker P. L. Proc. General Disc. Heat Transfer., II, 167, Inst. Mech., Eng., London, 1951.
21. Гурвич Л. В., Хачуарузов Г. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд-во АН СССР, 1962.

УДК 541.11

*Л. Р. Фокин, А. Т. Яковлев*

## О КОЭФФИЦИЕНТЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ РТУТИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 0—350°C

Анализ опытных данных о термическом расширении ртути в интервале температур 0—350°C при нормальном давлении показывает, что наиболее надежными следует считать результаты Битти и соавторов [1]. К аналогичному выводу приходит Кук в обзоре по коэффициенту расширения ртути  $\alpha_{\text{Hg}}$  [2]. В работе [1] результаты представлены нашедшим широкое применение [3, 4, 5] уравнением для среднего коэффициента термического расширения

$$\alpha_B = \frac{v - v_0}{v_0 t} = (18144,01 + 70,16 \cdot 10^{-2} t + 28,625 \cdot 10^{-4} t^2 + 2,617 \cdot 10^{-6} t^3) \cdot 10^{-8} \text{ 1/град}, \quad (1)$$

причем погрешность  $\alpha_B$  в оригинальной работе принималась равной  $\Delta\alpha_{B_0} \cdot 10^8 = 0,62 \text{ 1/град}$ .

Точность определения  $\alpha$  ртути имеет большое значение при оценке погрешности ряда прецизионных термических и термометрических измерений. Поэтому в процессе подготовки справочных данных о ртути нами была проанализирована обработка опытных данных [1], в результате чего мы пришли к выводу, что уравнение (1) не является наилучшим (в смысле среднеквадратичной аппроксимации) приближением к опытному данным. На границах области эксперимента предельная погрешность  $\Delta\alpha_{\text{Hg}} > 3\Delta\alpha_B$ , а расхождение между наилучшей аппроксимацией  $\alpha_{\text{Hg}}$  и уравнением (1) в ряде случаев дает значительный вклад в суммарную погрешность.

В работе [1] взвешиванием определялась масса ртути  $\Delta M_{w,t}$ , вытесненная из кварцевой колбы при нагревании колбы от  $t_1$  до  $t_2$ . В обозначениях [1]

$$\Delta M_{w,t} = M_{w,t_2} - M_{w,t_1} = M_{\text{Hg}_0} \left[ \frac{1 + \alpha_b(t_1)t_1}{1 + \alpha_{\text{Hg}}(t_1)t_1} - \frac{1 + \alpha_b(t_2)t_2}{1 + \alpha_{\text{Hg}}(t_2)t_2} \right], \quad (2)$$

где  $M_{w,t_1}$ ,  $M_{w,t_2}$ ,  $\Delta M_{w,t}$  — соответственно массы ртути в весовом стакане при  $t_1$  и  $t_2$  и масса выпуска ртути при нагреве от  $t_1$  до  $t_2$ , приведенные к объему  $v_0 = 1000 \text{ мл}$ ;  $M_{\text{Hg}_0}$  — масса ртути стандартной плотности ( $\rho_0 = 13,59546 \text{ г/мл}$ ) в колбе объемом  $v_0$ ;  $\alpha_{\text{Hg}}(t)$  и  $\alpha_b(t)$  — средние объемные коэффициенты ртути и колбы при температуре  $t$ .

Опыты проводились одновременно с двумя колбами: «красной» и «зеленой», помещенными в один термостат. Коэффициент расширения кварца  $\alpha_b$  измерялся в специальном опыте с «зеленой» колбой и приведен в работе [1]. Для каждой колбы в интервале 25—350°C было получено по 39 значений  $\Delta w_t$ , по которым методом наименьших квадратов (МНК) были найдены величины  $m = M_{wt} - M_{w_0}$ . По значениям  $m$  вычислялись  $\alpha_{Hg}$ , аппроксимированные далее уравнением (1).

Чтобы избежать двукратной аппроксимации опытных данных, для определения коэффициента расширения ртути  $\alpha_{Hg}$  методом МНК мы искали приближение функции (2) к опытным данным  $\Delta M_{wt}$ , полученным в работе [1]. Используемое в уравнении (2) выражение для  $\alpha_{Hg}(t)$  было выбрано, как и в работе [1], в форме многочлена

$$\alpha_{Hg}(t) = \sum_{i=1}^n a_i \left( \frac{t}{100} \right)^{i-1}.$$

Определение постоянных  $a_i$  из условия минимума функционала

$$F = \sum_{j=1}^N (\Delta M_{w_{tj} \text{опыт}} - \Delta M_{w_{tj} \text{расч}})^2,$$

где  $N$  — число опытных точек, является в данном случае нелинейной задачей относительно  $a_i$ , которая решалась методом линеаризации с помощью стандартной программы. Опытные данные  $\Delta M_{wt}$  обрабатывались раздельно для каждой колбы ( $N=39$ ) и совместно ( $N=78$ ) при числе членов полинома  $n=4-7$ .

В табл. 1 приведены рассчитанные формально стандартные отклонения  $\sigma_0 = \sqrt{\frac{F_{\min}}{N-n}}$ . Для сравнения во второй строке таблицы приведены значения  $\sigma_0$ , полученные при использовании уравнения (1) и определенные, как в оригинальной работе [1] по формуле  $\sigma_0 = \sqrt{\frac{F_{\min}}{N}}$ .

Из табл. 1 видно, что даже при высоких степенях полинома  $n=6-7$  для каждой колбы в отдельности  $\sigma_0(\Delta M_{wt}) \approx 10$  мг, т. е. на порядок выше точности взвешиваний. Это, вероятно, связано в первую очередь с неточной фиксацией в опытах уровня ртути в капилляре ( $\pm 1$  мм) при взвешивании мерного стакана. При совместной обработке стандартная погрешность в 1,5—2 раза больше чем для каждой колбы в отдельности. Это подтверждает хорошо известный факт [1] о наличии систематических ошибок в анализируемой работе.

Таблица 1  
Стандартные отклонения опытных данных от расчетных

n	$\sigma_0$ для колб, г		
	«красной»	«зеленой»	обеих (N=78)
	(N=39)		
4	0,02084	0,02609	0,03432
4 [1]	0,03316	0,03884	0,03612
5	0,01497	0,01718	0,02920
6	0,00946	0,01343	0,02825
7	0,00961	0,01295	0,02837

Из табл. 1 видно, что при увеличении степени многочлена описание опытных данных улучшается даже при совместной обработке. Однако при  $n > 6$  функционал отклонений меняется незначительно, и мы ограничились  $n=7$ .

Таблица 2

Расчет погрешности  $\Delta\alpha_{нг}$ 

$t, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{красн}}$	$\sigma m_{\text{красн}} \cdot 10^3$	$m_{\text{зел}}$	$\sigma m_{\text{зел}} \cdot 10^3$	$m_{\text{совм}}$	$\sigma m_{\text{совм}} \cdot 10^3$	$m_{\text{расч}}$	$(\Delta m)_{\text{пред}} \cdot 10^3$	$\Delta\alpha \cdot 10^8$	$(\alpha - \alpha_B) \cdot 10^8$	$\Delta\alpha_B \cdot 10^8$	$\Delta\rho_B \cdot 10^5$	$\Delta\rho_{\text{пред}} \cdot 10^5$ [5]
	z								1/2 рад			z/см <sup>3</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
25	61,0267	4,9	61,0354	6,5	61,0310	9,8	61,0310	23,9	7,1	0,02	7,12	1	1
50	121,6026	5,3	121,5989	7,1	121,6008	10,9	121,6014	23,2	3,47	0,10	3,57	2	4
75	181,7668	5,1	181,7745	6,8	181,7707	10,5	181,7696	24,2	2,42	0,20	2,62	3	6
100	241,5892	5,2	241,5996	7,0	241,5944	10,7	241,5953	26,2	2,34	0,36	2,70	4	10
150	360,4517	6,6	360,4692	8,7	360,4605	13,4	360,4619	34,8	1,79	0,12	1,91	4	10
152,315	365,9369	5,1	365,9562	6,8	365,9465	10,5	365,9461	30,8	1,57	0,10	1,67	4	10
200	478,6647	7,3	478,6831	9,7	478,6739	14,9	478,6743	38,3	1,52	0,78	2,30	7	20
250	596,6377	7,8	596,6659	10,4	596,6518	16,0	596,6514	45,3	1,45	0,76	2,21	8	20
300	714,7792	7,3	714,8321	9,7	714,8057	14,9	714,8056	55,5	1,52	1,40	2,92	12	20
350	833,7217	7,8	833,9018	10,4	833,8118	16,0	833,8116	121,2	2,90	0,54	3,44	16	—
$F_{\text{мин}} \cdot 10^2, z$	0,2885		0,5133		5,7070		—		—		—		—
$G_0 \cdot 10^3, z$	9,97		13,3		29,0		—		—		—		—

Полученная зависимость

$$\alpha_{\text{Hg}} \cdot 10^8 = 18144,51 + 68,508 \cdot 10^{-2}t + 32,791 \cdot 10^{-4}t^2 - 5,6747 \cdot 10^{-6}t^3 + 7,0884 \cdot 10^{-8}t^4 - 2,47554 \cdot 10^{-10}t^5 + 0,29745 \cdot 10^{-12}t^6 \quad 1/2\text{рад} \quad (4)$$

наилучшим образом описывает опытные данные [1].

Для удобства анализа результатов и оценки погрешности коэффициента расширения ртути  $\alpha_{\text{Hg}}$  нами методом МНК были дополнительно найдены наиболее вероятные значения условных выпусков  $m = M_{wt} - M_{w_0}$  при нагреве колбы от 0 до  $t^\circ\text{C}$  для 10 интервалов. Значения  $m$ , естественно совпадающие с данными [1], приведены в табл. 2, где также в столбце 8 даны величины  $m$ , рассчитанные по уравнениям (2) и (4). Отметим, что отклонения  $\sigma_0(\Delta M_{wt})$  опытных данных  $(\Delta M_{wt})_{\text{опытн}}$  от расчетных  $(\Delta M_{wt})_{\text{расч}} = m(t_2) - m(t_1)$  также практически совпадают с результатами табл. 1 при  $n=7$ .

По найденным значениям условных выпусков  $m$  можно определить средний коэффициент расширения в узловых точках

$$\alpha_{\text{Hg}m} = \frac{m}{t(M_{\text{Hg}_0} - m)} + \frac{M_{\text{Hg}_0} \alpha_b}{M_{\text{Hg}_0} - m}, \quad (5)$$

а если известна погрешность  $\Delta m$ , то в первом приближении

$$\Delta \alpha_{\text{Hg}} = \frac{\Delta m}{t} \cdot \frac{1 + \alpha_{\text{Hg}}t}{M_{\text{Hg}_0} - m}. \quad (6)$$

В работе [1] погрешность коэффициента расширения ртути принималась равной стандартному отклонению значений  $\alpha_{\text{Hg}}$ , вычисленных с помощью уравнения (5), от рассчитанных по уравнению (1), без учета отклонений опытных значений  $(\Delta M_{wt})_{\text{опытн}}$  от наиболее вероятных (сглаженных)  $(\Delta M_{wt})_m$ , т. е.  $\Delta \alpha_b = 0,62 \cdot 10^{-8} 1/\text{град}$ .

Кроме того, из табл. 2 хорошо видно, и это подчеркивали сами авторы анализируемой работы, что между выпусками  $m$  «красной» и «зеленой» колб имеются систематические расхождения (недостаточно ясной природы), достигающие 180 мг при  $350^\circ\text{C}$  и значительно превышающие стандартные отклонения  $\sigma_m$  для каждой колбы.

Отметим, что стандартная погрешность значений  $m_{\text{красн}}$  условных выпусков

$$\sigma_{m_{\text{красн}}} = \sigma_0 \sqrt{(Z^{-1})_{kk}} \quad [6], \quad \text{где} \quad \sigma_0 = \sqrt{\frac{F_{\text{min}}}{N-n}}$$

(смотри две последние строки табл. 2), а  $(Z^{-1})_{kk}$  —  $k$ -й диагональный элемент обратной матрицы системы нормальных уравнений.

При совместной обработке ( $N=78$ ) формально рассчитанное  $\sigma_m$  (столбец 7 табл. 2) оказывается при высоких температурах значительно меньше систематических расхождений между  $m_{\text{красн}}$  и  $m_{\text{зел}}$  и, естественно, не характеризует погрешности величин  $m$ .

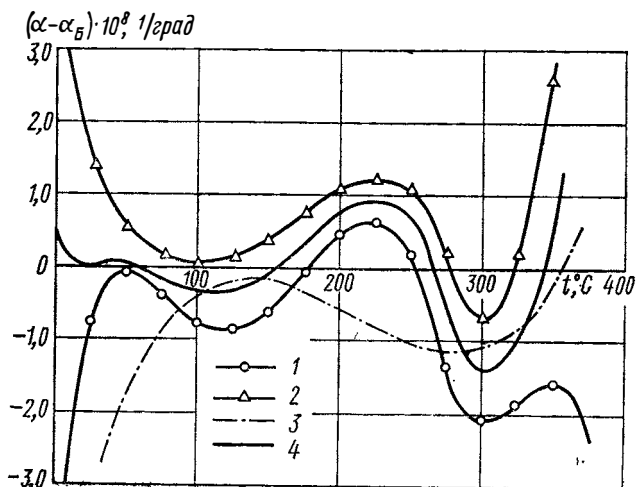
С достаточной точностью с учетом систематических расхождений предельную погрешность условных выпусков, связанную с ошибками опытных данных, можно определить следующим образом:

$$(\Delta m)_{\text{пред}} = \frac{1}{2} (m_{\text{зел}} - m_{\text{красн}}) + \frac{3}{2} (\sigma_{m_{\text{зел}}} + \sigma_{m_{\text{красн}}}). \quad (7)$$

Значения  $(\Delta m)_{\text{пред}}$  и соответствующие им величины  $\Delta \alpha$ , рассчитанные по уравнению (6), приведены в столбцах 9 и 10 табл. 2.

Погрешность определения коэффициента расширения  $\alpha_{\text{Hg}}$  оказывается наибольшей на границах области экспериментов: при  $25^\circ\text{C}$  — из-за малости выпусков, при  $350^\circ\text{C}$  — из-за значительной систематической ошибки.

При оценке погрешности коэффициента расширения ртути  $\alpha_B$ , рассчитанного по формуле (1), к оцененной выше ошибке  $\Delta\alpha$  за счет ошибок опытных данных  $\Delta M_{wt}$  следует прибавить погрешность аппроксимации  $\alpha_{Hg}$   $m$  полиномом третьей степени. На рисунке приведены отклонения различных вариантов наших расчетов коэффициента расширения  $\alpha_{Hg}$  от значений  $\alpha_B$  [1]. Разница  $\alpha - \alpha_B$  (столбец 11, табл. 2), где  $\alpha$  рассчитано по уравнению (4), при 200 и 300°C превышает стандартную ошибку  $\sigma_{B_0}$ , указанную в оригинальной работе.



Отклонения  $\alpha - \alpha_B$  различных вариантов аппроксимации по уравнениям (2, 3) для колб: 1—«красной»,  $n=7$ ; 2—«зеленой»,  $n=7$ ; 3—обеих,  $n=4$ ; 4—обеих,  $n=7$ .

Суммарная погрешность  $\Delta\alpha_B$  коэффициента расширения ртути, рассчитанного по уравнению (1), в первом приближении равна

$$\Delta\alpha_B = \Delta\alpha + |\alpha - \alpha_B| \quad (8)$$

и приведена в столбце 12 табл. 2. Видно, что на границах интервала  $\Delta\alpha_B > 3\alpha_{B_0}$ , где  $3\alpha_{B_0}$  — предельная ошибка, рассчитанная по стандартному отклонению в работе Битти и соавторов. В работе [1] исследовался средний коэффициент расширения ртути  $\alpha_{Hg}$  в интервале  $t=25-350^\circ\text{C}$ , хотя вопрос экстраполяции полученных данных к  $0^\circ\text{C}$  авторами [1] специально не обсуждался и полученная формула (1) считалась пригодной при  $t=0-350^\circ\text{C}$  с равной погрешностью.

Поскольку на границах исследованного интервала погрешность велика, то ошибка экстраполяции будет значительна. Погрешность  $\Delta\alpha$  при  $0^\circ\text{C}$  можно приближенно принять равной погрешности первого коэффициента  $a_1$  уравнения (4) (так как  $\alpha$  при  $0^\circ\text{C} = a_1$ ), которая была найдена равной  $3 \times 7,6 \cdot 10^{-8} / \text{град}$ .

Приведенные выше оценки суммарной погрешности коэффициента термического расширения ртути  $\alpha_B$ , рассчитанного по уравнению (1), позволяют теперь определить погрешность плотности жидкой ртути в интервале  $0-350^\circ\text{C}$ . Действительно

$$\Delta\rho_B = \Delta\rho_0 + \rho_0 \Delta\alpha_B t. \quad (9)$$

Из работ [3] и [4] следует, что  $\Delta\rho_0 \leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$ . Однако для нас остается неясным вклад ошибки за счет газов, растворенных в ртути, в погрешность  $\Delta\rho_0$ . Значения  $\Delta\rho_B$  содержатся в 13 столбце табл. 2. В по-

следнем столбце табл. 2 приведены предельные погрешности  $\Delta\rho$ , взятые из опубликованных недавно Биггом [5] таблиц плотности ртути, рассчитанных по данным [1, 3, 4]. Оцененные в работе [5] погрешности  $\Delta\rho$  примерно в два раза завышены по сравнению с нашими. Отметим, что хотя полученное нами соотношение (4) соответствует более вероятным значениям  $\alpha_{Hg}$ , уравнение (1) как широко распространенное, можно рекомендовать для расчета коэффициента термического расширения ртути до 350°C с указанными выше погрешностями. Анализ случайных и систематических отклонений в результатах работы Битти с сотрудниками [1] показывает, что коэффициент расширения ртути в рассматриваемом интервале температур можно измерить в несколько раз точнее чем в работе [1], и такой эксперимент имел бы большое научное и теоретическое значение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beattie J. A., Blaisdell B. E., Kaye J., Gerry H. T., Johnson C. A. «Proc. Am. Acad. Arts. Sci.», **74**, 371 (1941).
2. Cook A. H. «Brit. J. Appl. Phys.», **7**, 285 (1956).
3. Cook A. H., Stone M. W. «Phil. Trans. Roy. Soc.», **A250**, 277 (1957).
4. Cook A. H. «Phil. Trans. Roy. Soc.», **A254**, 125 (1961).
5. Bigg P. H. «Brit. J. Appl. Phys.», **15**, 1111 (1964).
6. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. М., Физматгиз, 1958.

УДК 541.11

*Р. П. Юрчак, Б. П. Смирнов*

## ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЛА ЛОРЕНЦА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Измерение теплопроводности веществ при высоких температурах, в том числе и при изменении их агрегатного состояния, относится к сложным и в то же время к наиболее интересным исследованиям. Сложность измерений теплопроводности при высоких температурах обусловлена большими экспериментальными трудностями, к которым, в первую очередь, относится влияние теплового излучения, а при измерениях в жидкой фазе, — кроме того, влияние естественной конвекции. Интерес к такого рода измерениям связан с быстрым

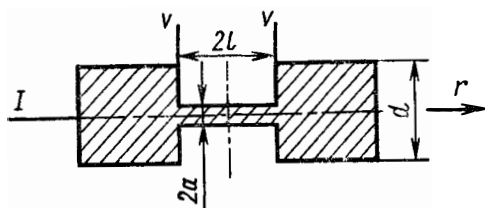


Рис. 1. Конфигурация образца:

$V$  — напряжение;  $2l$  — длина перемычки;  $2a$  — диаметр перемычки;  $d$  — диаметр образца;  $r$  — сопротивление;  $I$  — сила тока.

ростом ряда отраслей промышленности, нуждающихся в знании теплофизических свойств различных материалов. С научной точки зрения сведения о теплофизических свойствах веществ важны для выяснения процесса переноса тепла и электричества, природы жидкого состояния вещества и др.

Ниже описывается метод, являющийся развитием метода [1, 2], пригодного для исследования теплопроводности и числа Лоренца широкого класса электропроводящих материалов в широком интервале температур при изменении агрегатного состояния вещества.

В основу метода положено измерение малого приращения электрического сопротивления узкой части образца — «перемычки» (рис. 1), вызванного перегревом пропускаемого через него постоянного тока. Геометрия исследуемого образца такова, что

$$d \gg a \geq l. \quad (1)$$

Как показано [1, 2], при выполнении выражения (1) можно пренебречь тепловым излучением при небольших перегревах «перемычки» относительно средней температуры, при которой находится исследуемый образец.

Приращение электросопротивления связано с теплопроводностью следующей зависимостью:

$$\delta R = \frac{dR}{dT} \left[ \Pi \frac{\sigma}{2\lambda} V + \frac{\sigma}{3\lambda} V^2 \right], \quad (2)$$

где  $dR/dT$  — температурный коэффициент электросопротивления «перемычки» при равномерном нагреве исследуемого вещества;

$V$  — половина напряжения, измеренного между зондами (рис. 1);

$\Pi$  — коэффициент Томсона;

$\delta$  и  $\lambda$  — электро- и теплопроводность образца соответственно.

Существенно отметить, что в равенство (2) входят лишь отношения  $\sigma/\lambda$ , поэтому геометрия образца не оказывает существенного влияния на измерения. Как видно из равенства (2), в эксперименте определяются только электрические величины (исключение составляет измерение средней температуры образца как температуры отнесения измеренной величины), которые могут быть измерены с высокой степенью точности. Последнее обстоятельство является бесспорным преимуществом данного метода по сравнению с другими известными методами.

Основной сложностью при экспериментальном осуществлении метода является изготовление образца показанной на рис. 1 конструкции, а после его изготовления — обеспечение защиты от механических повреждений, температурных напряжений, от загрязнения «перемычки» и др.

Наиболее удобным и простым способом изготовления образца является плавление материала в тигле специальной конструкции (рис. 2). Приготовленный таким способом образец обладает значительной механической прочностью, предотвращает загрязнение узкой части образца и, что особенно важно, позволяет проводить измерения в твердой и жидкой фазах. Влияние излучения на измерения теплопроводности теперь заменяется влиянием теплоотвода стенки тигля вблизи «перемычки» (отверстия в стенке тигля), заполненной исследуемым веществом. Это влияние, как показывают расчеты, описывается следующим выражением:

$$\frac{Q_{\text{отв}}}{P_{\lambda}} \leq \frac{\lambda_1}{\lambda} \cdot \frac{l}{a}, \quad (3)$$

где  $Q_{\text{отв}}$  — тепло, отводимое стенкой;

$P_{\lambda}$  — полная мощность, выделяемая в «перемычке»;

$\lambda_1$  и  $\lambda$  — теплопроводность материала стенки и образца соответственно.



Как видно из выражения (3), для уменьшения теплоотода необходимо выбирать стенку из материала с низкой теплопроводностью и по возможности уменьшать отношение  $l/a$ . Для металлов это отношение должно быть  $\leq 0,3$  (при  $a \approx 0,1-0,2$  мм), для полупроводников  $\leq 0,1$  (при  $a \approx 0,3$  мм). Сопротивление «перемычки» при этих условиях равно  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  ом. Прямые оценки согласно (3) показывают, что поправка на теплоотвод составляет  $\sim 1-4\%$  при выполнении перечисленных условий относительно размеров «перемычки». Если провести измерения на двух различных толщинах перегородки, эту поправку путем экстраполяции к ее нулевой толщине можно совсем исключить из измерений.

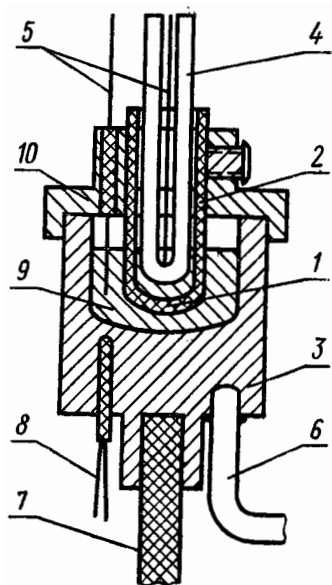


Рис. 2. Конструкция измерительной ячейки:

1—рабочее отверстие; 2—колпачок; 3—тигель; 4, 6—токовводы; 5—потенциальные провода; 7—держатель (керамика); 8—термопара; 9—исследуемое вещество; 10—крышка.

В отличие от излучения теплоотвод стенкой мало изменяется в широком диапазоне температур, причем для большинства изоляционных материалов теплопроводность уменьшается с ростом температуры и, следовательно, можно ожидать уменьшения вводимой поправки на теплоотвод.

Перемычкой измерительной ячейки, показанной на рис. 2, служит заполненное исследуемым веществом отверстие 1 в стенке колпачка 2 из непроводящего материала (кварц, керамика, стекло). Отверстие размерами  $a \approx 0,15$  мм и  $l/a \leq 0,2$  может быть сделано, например, с помощью оптического лазера или победитовым сверлом. Тигель 3 изготовлен из графита и является одним из токоподводов, — другой — 4, выполненный из вольфрамовой (танталовой) проволоки, сделан двойным, так что электрический контакт между внутренним и внешним тиглями образуется в исследуемом веществе. Применение тигля из электропроводящего материала и специальная форма электрода значительно повышают чувствительность и стабильность работы измерительной схемы, так как при измерениях образец с тоководами входит в одно из плеч измерительного моста

(см. рис. 3). Тонкие провода 5 играют роль потенциальных зондов при измерении электросопротивления и падения напряжения, нагревающего «перемычку».

Термопара, зачеканенная в корпусе тигля, служит для измерения средней температуры образца. Материалы, применяемые для изготовления деталей, контактирующих с исследуемым веществом, подбираются с учетом его химической активности. Загруженный исследуемым материалом тигель и колпачок в собранном виде помещаются в вакуумную камеру. Заполнение отверстия жидким металлом в процессе плавления контролируется наличием омического контакта между тоководами. Сопротивление «перемычки» при комнатной температуре составляет  $\sim 0,5-1 \cdot 10^{-3}$  ом в зависимости от исследуемого вещества. Вакуумная печь применяется усовершенствованной конструкции по сравнению с описанной в работе [4]. В новой установке изменена конструкция нагревателя, вакуумный агрегат ВА-0,5 заменен аналогичным типа ВА-0,1, кварцевый водоохлаждаемый корпус заменен медным.

Принципиальная схема измерений, собранная в виде четырехплечего асимметричного моста, показана на рис. 3. В одно из плеч моста включен образец  $R_1$ , последовательно с ним — образцовая катушка

сопротивлений  $R_4 = 10^{-3} \text{ ом}$ ;  $R_2, R_3', R_3''$  — переменные сопротивления типа МСР-50 с наименьшей декадой  $b \cdot 10^{-2} \text{ ом}$ . Эти сопротивления выбираются намного большими чем  $R_1$  и  $R_4$  для того, чтобы основной ток проходил через образец, а сами сопротивления не нагревались. Сопротивления  $R_3' \gg R_3''$  служат для плавного балансирования равновесия моста.

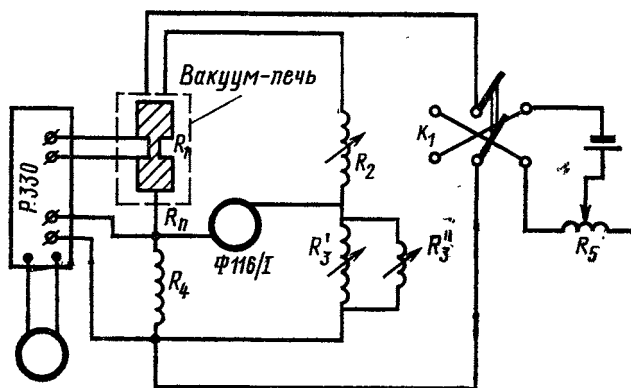


Рис. 3. Принципиальная схема измерения.

Схема питается от кислотного аккумулятора (6 в) большой емкости с непрерывной подзарядкой во время работы выпрямителем типа ВСА-5А. В качестве нагрузочного сопротивления взято несколько параллельно включенных реостатов, каждый из которых рассчитан на 15 ом и 10 а. В измерительной диагонали включен многопредельный фотоэлектрический прибор Ф 116/1 с повышенной чувствительностью к напряжению. Поскольку сопротивление «перемычки» мало, желательно, чтобы соединительный провод имел по возможности малое сопротивление  $R_n$ , так как его величина обратно пропорциональна чувствительности схемы. Напряжение питания моста коммутируется с помощью ключа  $K_1$ , тогда становится возможным выделить при измерениях пропорциональные току э. д. с.

Принцип работы установки заключается в следующем. При некоторой средней температуре образца  $T_1$  проверяют баланс мостовой схемы и изменением сопротивлений  $R_2, R_3$  добиваются ее баланса. Равновесие схемы достигается в том случае, если с помощью ключа  $K_1$  можно разорвать цепь питающей диагонали. Затем с помощью реостатов  $R_5$  увеличивают проходящий через образец ток. Если сила тока  $I_1$  вызывает нагрев «перемычки», то схема выходит из равновесия. По значениям  $\Delta V_1$  включенного в диагонали моста прибора можно найти приращение сопротивления узкой части образца  $\Delta R_1$ :

$$\Delta R_1 = \frac{\Delta V_1}{I_1} \left[ \left( 1 + \frac{R_2}{R_3} \right) + \frac{R_2}{R_r} \right], \quad (4)$$

где  $R_r$  — сопротивление гальванометра.

Если в схеме выбраны параметры таким образом, что  $R_r \gg R_2$ , то расчетная формула упрощается:

$$\Delta R_1 = \frac{\Delta V_1}{I} \left( 1 + \frac{R_2}{R_3} \right). \quad (5)$$

$\Delta R_1$  можно найти и другим путем, добываясь вторичного балансирования моста. Тогда из условия равновесия моста имеем

$$\Delta R_1 = \frac{R_2 R_4}{R_3^2} \Delta R_3 = \frac{R_1 + R_n}{R_3} \Delta R_3, \quad (6)$$

где  $\Delta R_3$  — то изменение сопротивления  $R_3$ , благодаря которому восстановилось равновесие схемы. Далее с помощью потенциометра типа Р330 измеряют ток  $I_1$ , проходящий через образец и падение напряжения на нем. При этой же температуре находят сопротивление образца без перегрева его узкой части. Все измерения повторяют несколько раз и находят их средние значения. Аналогичные измерения производят при другой температуре  $T_2$ . Используя найденные  $\Delta R_1$ ,  $\frac{dR_1}{dT}$ ,  $V$ , по уравнению (2) находят число Лоренца.

$$L_T = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{1}{12} \left( \frac{dR}{dT} \right)^2 \frac{V_1^2}{\Delta R_1}, \quad (7)$$

где  $\Delta R_1$  — половина суммы приращения сопротивления узкой части образца при прямом и обратном пропускании через него тока. По разности изменений сопротивления с использованием найденного  $\lambda/\sigma$  можно найти коэффициент Томсона

$$\Pi = \frac{\lambda}{\sigma} \frac{1}{V[\Delta R_1(+I) - \Delta R_1(-I)]} \left( \frac{dR}{dT} \right)^{-1}, \quad (8)$$

где  $\Delta R_1(+I)$  и  $\Delta R_1(-I)$  — изменение сопротивления  $R_1$  при прямом и обратном пропускании тока соответственно. Для определения теплопроводности согласно уравнению (7) необходимо знать значение электропроводности исследуемого вещества при одной какой-то температуре, например, для твердого состояния при комнатной температуре, для жидкого — у точки плавления.

Погрешность в измерении числа Лоренца складывается из погрешностей измерения входящих в уравнение (7) величин. Основную погрешность составляет измерение  $\Delta R$ , которое по показаниям фотоэлектрического прибора Ф 116/1 равно 1,5%. Удвоенная погрешность измерения напряжения на потенциометре Р330 составляет 0,03%. Максимальная погрешность в определении температурного коэффициента сопротивления за счет дифференцирования  $\approx 1,5\%$ . Систематическая ошибка внесения поправки на теплоотвод стенкой составляет 0,1—0,2% при условии, что теплопроводность стенки известна с точностью 10—20%. Погрешность измерения температуры  $\approx 0,02\%$ . При определении теплопроводности вносится еще систематическая погрешность измерения электропроводности, обычно не превышающая 0,5—1%. Таким образом, максимальная погрешность в измерении  $L$  составляет 3,2% и теплопроводности — 4,2%.

Работа установки была изучена при различных условиях эксперимента. В частности, изменялись значения сопротивления «перемычки» (сошлифовывалась толщина перегородки с рабочим отверстием, изменялся его диаметр и другие параметры мостовой схемы). Измерения проводились при различных падениях напряжения на образце (разные мощности нагрева). Некоторые результаты опробования установки для жидкой ртути и олова приведены в табл. 1. Можно видеть, что значения  $\Delta R_1/V^2 R_1$ , полученные при разных  $V_1$ , отличающихся в  $\sim 2$  раза как для Hg, так и для Sn хорошо согласуются между собой, что свидетельствует об отсутствии конвекции в жидком металле при измерениях. Возможность контроля возникновения и исключения конвекции является одним из важных достоинств метода. Различие  $\Delta R_1/V_1^2 R_1$ ,

Результаты опробования метода

Металл при температуре опыта	$R_1 \cdot 10^3$ , ом	$V_1^2 \cdot 10^6$ , с <sup>2</sup>	$\Delta R_1 / V_1^2 R_1$ , с <sup>-2</sup>	$\lambda \cdot 10^3$ , вт/(см·град)
Hg 20°C	5,12	144,0 216,9	8,65 8,68 9,05*	— — 85,2
	13,41	134,5 207,8	8,05 8,2	84,0 [3] —
Sn 241°C	4,13	1220,0 2052,0	3,0 3,05 3,14*	— — 308,0
	13,22	1085,0 1710,0	2,71 2,75	305,0 [4] —

\* Значения, отмеченные знаком\*, экстраполированы к нулевой толщине перегородки.

составляющее 10% при разных толщинах перегородки (равные  $R_1$ ), для одного и того же исследуемого материала объясняется отводом тепла перегородкой. В табл. 1 приведены значения  $\Delta R_1 / V_1^2 R_1$ , экстраполированные к нулевой толщине перегородки. Из таблицы следует, что  $\Delta R_1 / V_1^2 R_1$ , полученные при меньших толщинах, незначительно отличаются от экстраполированных. Дальнейшее уменьшение толщины в  $\sim 2$  раза может сделать влияние стенок на результаты измерений незначительным. Результаты опробования хорошо согласуются с литературными данными [5,6].

Теплопроводность индия и галлия измерялась на более тонких перегородках, так что сопротивление «перемычки» составляло  $0,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$  ом. Сглаженные данные результатов измерений теплопроводности и числа Лоренца в зависимости от температуры для галлия и индия в твердом и жидком состояниях приведены в табл. 2. Для галлия также приводятся результаты в переохлажденном состоянии. Средние значения как для галлия, так и для индия получены в различных условиях эксперимента: при многократном плавлении — затвердевании, при значительно отличающихся перегревах «перемычки» током и др. Максимальное отклонение отдельных результатов при этом не превышало 3%, что согласуется с оценкой погрешности эксперимента, приведенной выше. Как видно из табл. 2, для галлия не существует заметного скачка теплопроводности при переходе из твердого в жидкое состояние:  $\lambda_{ТВ} / \lambda_{Ж} = 1,03$ , не существует заметной разницы между теплопроводностью жидкого и переохлажденного галлия. В твердой фазе наши результаты хорошо согласуются с данными Пашаева [7] — различие составляет 2%, — и отличаются от данных [8] на 5%. Теплопроводность жидкого галлия линейно растет с температурой с коэффициентом  $\beta_{Ж} = 2,9 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>, что не согласуется с данными Пашаева [7], где обнаружено аномальное поведение теплопроводности вблизи температур 393 и 543°К, а также в целом сильное (нелинейное) возрастание с повышением температуры. Лишь вблизи температуры плавления наши данные сходятся с результатами [7]. Хорошее согласие наблюдается с данными Бриггса [9], измерившего  $\lambda$  жидкого галлия по отношению к ртути в узком температурном интервале, отклонение не превышает погрешности эксперимента.

При определении теплопроводности взято среднее значение сопротивления жидкого галлия у точки плавления из работ [10, 11]. Найденный в процессе измерений температурный коэффициент сопротивления

Результаты измерений  $\lambda$  и  $L$  галлия и индия в твердом и жидком состояниях

$T, ^\circ\text{K}$	<i>Ga</i>				$T, ^\circ\text{K}$	<i>In</i>			
	$\lambda_{\text{ср.}} \text{ вт/(см}\cdot\text{град)}$	$L \cdot 10^8 \text{ вт}\cdot\text{ом/град}^2$	$T, ^\circ\text{K}$	$\lambda_{\text{лит}} \text{ вт/(см}\cdot\text{град)}$		$\lambda_{\text{ср.}} \text{ вт/(см}\cdot\text{град)}$	$L \cdot 10^8 \text{ вт}\cdot\text{ом/град}^2$	$T, ^\circ\text{K}$	$\lambda_{\text{лит}} \text{ вт/(см}\cdot\text{град)}$
					Твердое состояние				
287,5	0,313 (тв)	—	273	0,328 (тв.) [8]	250	0,87	2,51	250	0,88 [13]
275	0,303 (перехл.)	2,85	296,5	0,306 (тв.) [7]				295	0,80 [14]
300	0,305 (перехл.)	2,64	307	0,302 (ж.)	300	0,82	2,50	300	0,84 [13]
350	0,309 (ж.)	2,28	333	0,315 (ж.) [9]	350	0,78	2,51	350	0,815 [13]
400	0,311 (ж.)	2,24	302,9	0,292—	400	0,75	2,49	400	0,79 [13]
450	0,317 (ж.)	2,12		0,376 (ж.) [12]					
500	0,321 (ж.)	2,02							
550	0,324 (ж.)	1,96			450	0,382	2,9	156,4	0,37—
600	0,328 (ж.)	1,92							0,50 [12]
650	0,332 (ж.)	1,88			500	0,395	2,71		
700	0,337 (экстр.)	1,86			550	0,407	2,63		
					600	0,425	2,58		
					650	0,435	2,54		
					700	0,450	2,51		
					750	0,46	2,48		
					800	0,475	2,45		
					850	0,488	2,42		
					900	0,500	2,38		

жидкого и переохлажденного галлия в интервале температур 283—650°K равен  $77 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными [16].

Теплопроводность индия (табл. 2) в твердом состоянии монотонно убывает с ростом температуры и коэффициента  $\beta_{\text{ТВ}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . При переходе к жидкому состоянию теплопроводность изменяется скачком  $\lambda_{\text{ТВ}}/\lambda_{\text{Ж}} = 1,92$ , и с дальнейшим ростом температуры она линейно растет:  $\beta_{\text{Ж}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ . В табл. 2 приведены данные Пауэлла и др. [13], измеривших теплопроводность и электропроводность твердого индия до температуры 393°K. Как видно, наши результаты хорошо согласуются с данными [13]. Максимальное расхождение между ними достигает 5,2% при температуре 393°K. При более низких температурах расхождение уменьшается, и при комнатной температуре наши данные и данные [13] хорошо согласуются с результатами [14]. Однако во многих справочниках, например [15, 16], приведено явно ошибочное значение теплопроводности индия при комнатной температуре, равное  $0,25 \text{ вт}/(\text{см} \cdot \text{град})$ . Теплопроводность индия выше 393°K никем не изучена. Нам известны лишь приблизительные результаты [12], относящиеся к точке плавления. Они приведены в табл. 2. При определении теплопроводности взято среднее значение сопротивления индия при комнатной температуре и в точке плавления из работ [11, 13, 14]. Отметим, что результаты по теплопроводности в твердой фазе для галлия и индия относятся к поликристаллическому состоянию.

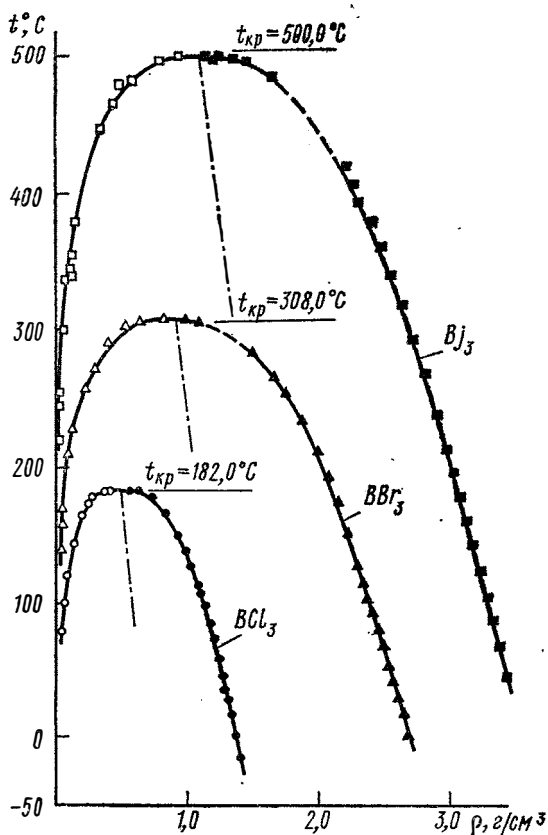
В табл. 2 приведена зависимость числа Лоренца, которое непосредственно измеряется в процессе эксперимента для Ga и In, от температуры. Как видно, закон Видемана—Франца для жидкого галлия имеет место в небольшом температурном интервале, для жидкого индия этот интервал несколько больше. С ростом температуры число Лоренца для обоих металлов уменьшается и наблюдается отклонение от закона Видемана—Франца, как и для большинства исследованных металлов [5, 17]. Характер поведения числа Лоренца для веществ в жидком состоянии и возможные причины нарушения закона Видемана—Франца обсуждались в работе [17].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cutler M. «J. Appl. Phys.», 32, 1075 (1961).
2. Cutler M., Cheney G. T. «J. Appl. Phys.», 34, 1714 (1963).
3. Kolrausch «Ann. Phys.», 1, 32 (1960).
4. Юрчак Р. П., Филлипов Л. П. «Заводская лаборатория», 1965, № 4.
5. Юрчак Р. П., Филлипов Л. П. «Теплофизика высоких температур», 2, № 5 (1964).
6. Справочник химика, ч. I. М., «Химия», 1965.
7. Пашаев Б. П. «Физика твердого тела», 3, 2 (1961).
8. Варгафтик Н. Б. Теплофизические свойства веществ. М., 1956.
9. Luman J., Briggs K. «J. Chem. Phys.», 26, 784 (1957).
10. Susack N. E., Kendall P. «Proc. Phys. Soc.», 75, 482, 309 (1960).
11. Горяга Г. И., Белозерова Э. П. Вестник МГУ, 1, 133 (1958).
12. Leon R. N. Liquid Metals Handbook, 1954.
13. Powell R. W. «Phil. Mag.», 7, 79 (1962).
14. Уайт Г. К. Экспериментальная техника в физике низких температур. М., ИИЛ, 1961.
15. Филянд М. А., Семенова Е. И. Свойства редкоземельных элементов. М., 1953.
16. Кей Дж. и Лэби Г. Л. Таблицы физических и химических констант, 1962.
17. Юрчак Р. П. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1965.

## ОРТОБАРИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ И КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЯДА ВЫСШИХ БРОМИДОВ И ЙОДИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III И IV ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В литературе практически отсутствуют сведения о критических параметрах высших легколетучих бромидов и йодидов элементов III и IV групп периодической системы. Имеющиеся данные о плотности этих соединений в жидком состоянии очень неполны и противоречивы. Они приводятся в следующих работах: для  $BBr_3$  [1—3],  $BJ_3$  [4],  $AlBr_3$  [5—8],  $AlJ_3$  [5, 6],  $GaBr_3$  и  $GaJ_3$  [9],  $TiBr_4$  [10—12],  $TiJ_4$  [13],  $GeBr_4$  [14, 15],  $GeJ_4$  [16],  $SnBr_4$  [15] и  $SnJ_4$  [13]. Данные о плотности  $SiJ_4$  в жидком состоянии нами не обнаружены, а для  $SiBr_4$  приводятся в ранее выполненной работе [17].



Ортобарические плотности галогенидов бора.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные о плотности жидкости и насыщенного пара ряда легколетучих высших бромидов и йодидов элементов III и IV преимущественно основных групп периодической системы. Из максимумов построенных по этим данным ортобарических кривых определены критические температуры, а по правилу прямолинейного диаметра — критические плотности исследуемых галогенидов. Пример подобного построения приводится на рисунке для галогенидов бора. Светлые точки характеризуют ортобарическую плотность пара, темные — жидкости.

Бромиды и йодиды, используемые в настоящем исследовании, были тщательно очищены химическими методами и ректификацией. По данным анализов суммарное содержание в них основных сопутствующих примесей не превышало сотых и тысячных долей процента.

Плотность жидкости определялась в запаянных пикнометрах-дилатометрах, как это подробно описано нами ранее в работах [18—20]. Для диапазона температур от  $t_{пл}$  до не очень близких к критической измерения проводились в пикнометрах-дилатометрах, имеющих отно-

сительно большое отношение объема к диаметру измерительного капилляра ( $V_{\text{пик}} \sim 10 \text{ см}^3$ ;  $\varnothing_{\text{кап}} = 2,5-3 \text{ мм}$ ). Для области, близкой к критической, применялись приборы, имеющие менее благоприятное отношение объема к диаметру капилляра и, следовательно, обладающие меньшей точностью, но большей прочностью ( $V_{\text{пик}} \sim 2-3 \text{ см}^3$ ;  $\varnothing = 4-4,5 \text{ мм}$ ).

Плотность насыщенных паров и критическая плотность определялись визуально-политермическим методом в запаянных ампулах по методике, описанной в работе [18] с последующим ее усовершенствованием [21]. Для устранения вредного воздействия гравитационного эффекта в критической области и для более быстрого достижения равновесного состояния при определении плотности насыщенных паров применялось вращение ампул.

Данные экспериментальных определений плотности жидкости и насыщенного пара представлены в табл. 1—7. Двойной вертикальной линией отмечены в этих таблицах результаты измерений плотности жидкости, выполненные на пикнометрах-дилатометрах большего размера

Таблица 1

Плотность жидких  $\text{CS}_2$ ,  $\text{ВВг}_3$ ,  $\text{ВJ}_3$  и их насыщенных паров

$\text{CS}_2$				$\text{ВВг}_3$				$\text{ВJ}_3$			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
79,0	0,029	—14,5	1,4069	140,0	0,027	0,0	2,6961	218,0	0,011	46,0	3,443
100,0	0,045	0,0	1,3746	157,0	0,040	17,3	2,6473	245,0	0,019	68,2	3,390
120,0	0,072	16,6	1,3381	169,0	0,045	29,0	2,6163	254,0	0,021	88,5	3,335
143,5	0,12	26,5	1,3154	210,0	0,087	43,4	2,5725	300,0	0,041	105,0	3,280
164,0	0,19	35,0	1,2930	227,5	0,12	54,0	2,5418	338,0	0,079	125,0	3,227
174,0	0,25	44,5	1,2729	257,0	0,21	66,9	2,4986	340,0	0,089	144,0	3,177
177,5	0,27	57,5	1,24	271,0	0,28	80,3	2,4605	345,0	0,088	162,0	3,123
181,0	0,35	72,0	1,20	291,0	0,39	92,7	2,4217	354,5	0,10	179,0	3,076
182,0	0,37	85,5	1,16	303,0	0,52	103,7	2,382	378,5	0,14	197,0	3,025
182,0	0,40	97,0	1,13	307,0	0,63	115,8	2,343	447,0	0,32	214,0	2,975
		106,5	1,097	308,0	0,82	128,0	2,304	466,0	0,42	240,0	2,90
		113,0	1,07			153,0	2,22	480,0	0,48	270,5	2,81
		127,5	1,02			175,0	2,14	483,0	0,56	295,0	2,72
		138,5	0,97			193,0	2,07	496,0	0,75	320,0	2,62
		150,0	0,92			212,0	1,99	497,5	0,76	343,0	2,54
		166,5	0,82			235,0	1,86	498,0	0,79	363,0	2,46
		178,0	0,72			255,0	1,74	500,0	0,91	382,0	2,39
		182,0	0,62			267,0	1,66			396,0	2,29
		182,0	0,55			285,0	1,49			410,0	2,25
		182,0	0,54			307,0	1,09			422,0	2,20
						308,0	0,98			488,0	1,62
										498,0	1,42
										499,0	1,19
										500,0	1,14
										500,0	1,21
										500,0	1,33



Плотность жидких  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$  и их насыщенных паров

$AlBr_3$				$AlI_3$			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
$t, ^\circ C$	$\rho, g/cm^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, g/cm^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, g/cm^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, g/cm^3$
280,0	0,022	111,5	2,607	373,5	0,016	211,0	3,158
295,0	0,025	127,5	2,573	420,0	0,025	231,5	3,118
348,5	0,052	140,0	2,544	456,5	0,041	249,0	3,082
367,5	0,063	155,0	2,508	458,0	0,038	268,0	3,039
374,5	0,075	178,5	2,451	493,0	0,055	285,5	3,004
380,5	0,079	202,5	2,395	496,0	0,058	300,5	2,969
389,5	0,082	223,5	2,342	502,0	0,060	333,0	2,901
420,5	0,14	243,5	2,293	508,5	0,076	360,0	2,837
427,5	0,13	260,5	2,250	512,5	0,077	387,0	2,778
432,5	0,15	281,5	2,18	528,0	0,08	410,5	2,725
437,5	0,17	316,5	2,09	555,0	0,11	441,0	2,64
442,0	0,20	340,5	2,02	575,0	0,12	486,0	2,51
465,5	0,30	361,5	1,95	577,0	0,12	521,0	2,40
479,5	0,36	379,5	1,88	607,0	0,17	544,5	2,33
481,0	0,37	406,5	1,78	615,0	0,20	565,5	2,24
488,0	0,39	425,5	1,69	650,0	0,31	582,0	2,17
491,0	0,45	433,5	1,65	655,0	0,30	595,0	2,11
491,5	0,47	490,5	1,11	670,0	0,36	615,0	2,00
493,5	0,58	492,5	1,08	691,5	0,40	624,0	1,95
494,0	0,83	493,5	0,99	694,0	0,54	701,0	1,47
495,0	0,64			700,0	0,89	701,0	1,38
				703,5	0,55	704,5	1,03
				704,5	0,85		
				706,0	0,92		
				711,0	0,76		
				716,5	0,94		

Плотность жидких GaBr<sub>3</sub>, GaJ<sub>3</sub> и их насыщенных паров.

GaBr <sub>3</sub>				GaJ <sub>3</sub>			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
345,0	0,026	136,0	3,082	376,0	0,016	228,0	3,602
387,5	0,065	151,5	3,048	410,0	0,026	250,5	3,556
423,0	0,10	167,5	3,005	428,0	0,035	268,0	3,516
424,5	0,11	195,5	2,936	446,0	0,044	286,0	3,466
448,0	0,13	208,0	2,902	453,0	0,050	304,0	3,427
478,5	0,21	234,0	2,839	459,0	0,053	318,5	3,387
485,5	0,24	260,0	2,778	468,0	0,059	334,0	3,348
493,5	0,27	282,0	2,718	478,0	0,067	348,0	3,309
510,0	0,36	291,0	2,695	495,0	0,088	360,0	3,268
526,5	0,51	327,0	2,58	517,5	0,11	371,5	3,236
530,0	0,53	364,0	2,45	550,0	0,14	384,0	3,204
532,5	0,92	395,0	2,35	550,0	0,13	423,5	3,07
533,5	0,85	417,0	2,27	557,0	0,15	467,0	2,91
533,5	0,90	436,5	2,20	569,0	0,18	499,0	2,78
534,5	0,70	450,5	2,11	584,0	0,23	520,0	2,69
		472,5	2,00	616,0	0,28	539,0	2,60
		485,5	1,91	639,5	0,46	555,0	2,51
		523,0	1,47	646,5	0,46	578,5	2,37
		532,0	1,22	649,0	0,53	596,0	2,26
		533,5	1,12	650,0	0,47	671,5	1,38
				668,0	0,64	674,0	1,17
				669,0	0,71	675,0	1,32
				673,0	1,07	677,5	1,59
				674,5	0,91		
				676,0	0,82		
				677,5	0,88		

Таблица 4

## Плотность жидкого тетраиодида кремния и его насыщенных паров

Пар		Жидкость	
t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
355,0	0,036	142,0	3,340
377,5	0,042	159,0	3,288
380,0	0,047	184,0	3,234
443,0	0,067	204,0	3,181
467,0	0,086	224,0	3,130
489,5	0,11	245,0	3,082
492,0	0,12	266,0	3,030
513,0	0,13	283,0	2,983
520,0	0,15	321,0	2,90
524,0	0,15	361,0	2,78
540,0	0,17	393,0	2,70
593,0	0,27	416,5	2,61
597,5	0,30	445,0	2,52
623,5	0,36	465,0	2,45
652,0	0,49	485,0	2,39
655,0	0,49	502,0	2,32
656,5	0,48	517,0	2,26
661,0	0,53	542,0	2,15
662,0	0,94		1,67
666,0	0,61	652,5	1,01
670,0	0,68	668,0	1,01
676,0	0,72	669,5	1,04

## Плотность жидких тетрабромидов и тетрайодида титана и их насыщенных паров

TiBr <sub>4</sub>				TiI <sub>4</sub>			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
238,5	0,0097	48,5	2,9397	392,0	0,013	164,4	3,476
282,5	0,022	69,0	2,8944	409,5	0,017	200,6	3,403
287,0	0,021	88,8	2,8476	418,0	0,017	233,0	3,336
312,5	0,033	107,4	2,8006	418,0	0,018	267,4	3,256
338,5	0,048	128,4	2,7556	466,5	0,034	300,5	3,190
370,0	0,076	147,5	2,7125	495,5	0,046	351,5	3,088
403,5	0,12	167,0	2,6671	500,5	0,048	392,5	2,979
410,8	0,12	184,0	2,6262	514,5	0,056	431,5	2,892
421,5	0,14	230,5	2,50	516,0	0,054	466,5	2,809
491,7	0,34	283,5	2,37	555,5	0,090	499,5	2,720
492,0	0,35	330,3	2,23	571,0	0,10	527,5	2,631
499,5	0,39	369,0	2,14	580,0	0,11	557,5	2,55
512,0	0,49	395,5	2,04	589,5	0,13	582,5	2,48
520,5	0,64	421,5	1,94	590,5	0,12	607,5	2,39
521,5	0,79	441,0	1,85	616,5	0,18	643,0	2,22
522,0	0,75	454,7	1,81	666,5	0,26	656,5	2,12
522,0	0,76	468,7	1,72	703,0	0,39	692,0	1,95
522,3	0,67	509,5	1,43	719,5	0,41	704,0	1,90
		520,0	1,22	724,5	0,52	714,5	1,84
		522,0	1,14	725,5	0,50	728,0	1,79
		522,3	1,14	732,5	0,55		
		522,5	1,01	732,5	0,61		
				740,0	0,53		
				743,5	0,52		
				756,0	0,81		
				764,0	0,99		

## Плотность жидких тетрабромида и тетраиодида германия и их насыщенных паров

GeBr <sub>4</sub>				GeI <sub>4</sub>			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
240,5	0,029	30,6	3,1149	313,5	0,0072	189,0	3,525
257,5	0,040	49,0	3,0673	362,5	0,015	208,0	3,465
276,0	0,054	65,6	3,0200	375,5	0,018	231,0	3,412
322,0	0,09	83,2	2,9711	385,0	0,022	256,0	2,360
323,0	0,10	98,0	2,9225	398,0	0,027	275,0	3,305
356,0	0,16	117,3	2,8753	411,0	0,029	298,0	3,251
364,5	0,18	134,0	2,8309	449,0	0,049	320,0	3,199
383,5	0,23	151,0	2,7835	481,0	0,071	340,0	3,149
393,5	0,28	166,2	2,7403	486,5	0,057	358,0	3,12
434,5	0,51	184,0	2,6948	542,0	0,14	403,0	3,00
440,5	0,63	197,5	2,6507	580,0	0,14	440,0	2,91
446,0	0,75	212,0	2,6069	598,0	0,29	473,0	2,82
446,0	0,85	243,0	2,50	614,0	0,19	504,0	2,72
445,0	0,99	267,0	2,42	631,0	0,22	529,0	2,63
		286,5	2,35	657,0	0,37	567,0	2,49
		306,0	2,29	674,5	0,63	602,0	2,38
		323,0	2,22	689,0	0,89	632,0	2,26
		350,0	2,09	692,0	0,69		
		370,5	1,99	694,0	1,04		
		407,0	1,76	702,0	0,87		
		411,0	1,75				
		418,0	1,60				
		435,0	1,49				
		445,0	1,04				

## Плотность жидких тетрабромидов и тетрайодидов олова и их насыщенных паров

SnBr <sub>4</sub>				SnJ <sub>4</sub>			
Пар		Жидкость		Пар		Жидкость	
t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>
277,0	0,040	34,5	3,3308	326,0	0,0088	169,0	3,645
281,5	0,044	52,2	2,2748	358,0	0,015	194,0	3,586
337,0	0,12	70,5	3,2245	378,3	0,0205	217,0	3,527
381,0	0,18	86,5	3,1747	382,0	0,021	239,0	3,471
420,0	0,30	104,0	3,1232	435,0	0,041	263,0	3,416
422,5	0,30	121,0	3,0720	480,0	0,070	285,0	3,359
425,0	0,30	138,5	3,0227	481,0	0,073	307,0	3,308
432,0	0,33	155,0	2,9755	486,0	0,063	327,0	3,253
464,0	0,58	172,5	2,9255	503,0	0,087	348,0	3,199
466,0	0,63	189,0	2,86	509,0	0,11	369,0	3,146
468,5	0,69	225,0	2,76	511,0	0,096	398,0	3,05
471,0	0,96	256,0	2,67	575,0	0,14	438,0	2,94
472,0	0,76	283,0	2,57	589,0	0,23	471,0	2,85
		310,0	2,47	617,0	0,19	498,0	2,75
		332,0	2,38	624,0	0,23	525,5	2,66
		352,0	2,31	641,0	0,37	547,0	2,58
		370,0	2,23	642,0	0,39	566,0	2,52
		386,0	2,15	645,0	0,41	582,0	2,44
		396,0	2,08	669,0	0,53	610,0	2,31
		409,0	2,03	675,0	0,56	633,0	2,19
		420,0	1,95	683,0	0,64	689,0	1,58
		457,0	1,59	693,0	0,79	694,0	1,26
		467,0	1,39	695,0	0,89		
		469,5	1,33	695,0	1,15		
		470,0	1,26	698,0	0,93		
		471,0	1,15				

и, следовательно, с большей точностью. Пунктирной вертикальной линией отмечены результаты измерений, выполненные в «малых» пикнометрах-дилатометрах.

Данные экспериментальных измерений плотности для температур, не очень близких к критической (полученные на больших пикнометрах-дилатометрах), были обработаны способом наименьших квадратов и представлены интерполяционными уравнениями вида

$$\rho_{\text{ж}} = a + bt + ct^2, \text{ г/см}^3.$$

В табл. 8 приведены коэффициенты этого уравнения для исследуемых в настоящей работе бромидов и йодидов. Там же приводятся для полноты сравнения данные для аналогичных хлоридов по результатам ранее выполненных работ. Данные для трихлорида бора приводятся по результатам настоящей работы.

Сводка данных о плотности галогенидов элементов  
III и IV групп в жидком состоянии

Соединение	Коэффициенты уравнения			Температурный интервал, °C	Квадратическая ошибка измерения $\Delta \rho_{\text{кв}} \cdot 10^3$	Литература
	$a$	$-b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$			
BCl <sub>3</sub>	1,3746	2,281	—	-14,5 — 45	1,6	—
BBr <sub>3</sub>	2,6962	2,7367	- 2,618	0,0 — 130	1,9	—
BJ <sub>3</sub>	3,5777	2,8055	—	50* — 215	3,8	—
AlCl <sub>3</sub>	1,164	-2,518	-10,35	192,5* — 294	4,7	[22]
AlBr <sub>3</sub>	2,8455	2,0077	- 1,086	98,0* — 260	1,3	—
AlJ <sub>3</sub>	3,5667	1,7994	- 0,616	191,0* — 410	1,8	—
GaCl <sub>3</sub>	2,2112	1,8668	- 1,164	78,0* — 240	4,4	[22]
GaBr <sub>3</sub>	3,4242	2,5004	—	124,5* — 290	2,2	—
GaJ <sub>3</sub>	4,2102	2,6044	—	210,0* — 385	8,0	—
SiCl <sub>4</sub>	1,5205	1,986	1,74	-5,0 — 83	0,3	[17]
SiBr <sub>4</sub>	2,8348	2,511	1,206	13,5 — 180	1,6	[17]
SiJ <sub>4</sub>	3,6437	2,0289	- 1,092	121,5* — 283	5,0	—
TiCl <sub>4</sub>	1,7588	1,591	0,98	20 — 155	0,8	[23]
TiBr <sub>4</sub>	3,0622	2,5088	0,838	38,0* — 184	2,8	—
TiJ <sub>4</sub>	3,725	1,354	- 1,342	150,0* — 530	8,4	—
GeCl <sub>4</sub>	1,9191	2,178	1,67	10,0 — 110	0,9	[21]
GeBr <sub>4</sub>	3,1992	2,7285	- 0,223	26,1* — 210	3,6	—
GeJ <sub>4</sub>	4,320	5,111	5,042	145,0* — 340	15,0	—
SnCl <sub>4</sub>	2,2789	2,544	0,81	35 — 140	1,4	[19]
SnBr <sub>4</sub>	3,4347	3,0522	0,566	31,0* — 170	1,6	—
SnJ <sub>4</sub>	4,0623	2,4444	- 0,0906	144,5* — 370	2,8	—

\* Цифры, обозначенные знаком \*, соответствуют  $t_{\text{пл}}$ .

Таблица 9

Сводка данных о плотности насыщенных паров  
бромидов и йодидов элементов III и IV групп

Соединение	Коэффициенты уравнения		Температурный интервал, °C	Квадратическая ошибка измерения $\Delta \lg \rho_{\text{кв}}$
	$A$	$B$		
BBr <sub>3</sub>	2,637	1752	140—290	0,057
BJ <sub>3</sub>	2,796	2361	220—480	0,044
AlBr <sub>3</sub>	2,410	2282	280—442	0,047
AlJ <sub>3</sub>	2,524	2866	374—692	0,054
GaBr <sub>3</sub>	3,596	3194	345—510	0,037
GaJ <sub>3</sub>	2,804	2989	376—616	0,026
SiBr <sub>4</sub>	2,612	2006	200—336	0,020
SiJ <sub>4</sub>	1,714	2015	355—600	0,048
TiBr <sub>4</sub>	2,401	2265	240—420	0,019
TiJ <sub>4</sub>	2,619	3027	390—700	0,038
GeBr <sub>4</sub>	2,592	2127	240—395	0,035
GeJ <sub>4</sub>	2,295	2609	315—660	0,074
SnBr <sub>4</sub>	2,744	2271	280—430	0,029
SnJ <sub>4</sub>	2,660	2855	325—680	0,085

## Критические параметры некоторых галогенидов элементов III и IV групп

III группа				IV группа			
Соединение	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{кр}, \text{г/см}^3$	Литература	Соединение	$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{кр}, \text{г/см}^3$	Литература
$\text{BCl}_3$	182	0,49	—	$\text{SiCl}_4$	234	0,52	[17]
$\text{BBr}_3$	308	0,92	—	$\text{SiBr}_4$	390	0,91	[17]
$\text{BJ}_3$	500	1,10	—	$\text{SiJ}_4$	671	0,96	—
$\text{AlCl}_3$	354	0,505	[22]	$\text{TiCl}_4$	365	0,565	[23]
$\text{AlBr}_3$	494	0,84	—	$\text{TiBr}_4$	522,5	0,94	—
$\text{AlJ}_3$	710	1,00	—	$\text{TiJ}_4$	764	1,10	—
$\text{GaCl}_3$	421	0,67	[22]	$\text{GeCl}_4$	279	0,65	[21]
$\text{GaBr}_3$	533,5	1,02	—	$\text{GeBr}_4$	445	1,00	—
$\text{GaJ}_3$	678	1,14	—	$\text{GeJ}_4$	700	1,16	—
				$\text{SnCl}_4$	320	0,75	—
				$\text{SnBr}_4$	471	1,05	—
				$\text{SnJ}_4$	695	1,18	—

Данные измерений плотности насыщенных паров до температур, не превышающих  $0,9-0,95 T_{кр}$ , выражены уравнением вида

$$\lg \rho_n = A - \frac{B}{T, ^\circ\text{K}}, \text{ г/см}^3.$$

Коэффициенты этого уравнения для исследуемых веществ представлены в табл. 9.

Данные о критических температурах и плотностях приведены в сводной табл. 10. Там же для сопоставления приведены данные для аналогичных хлоридов по результатам ранее выполненных работ.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ghira. «Z. phys. Chem.», 12, 765, 768 (1893).
- Michaelis, Richter E. «Ann.», 315, 29 (1901).
- Pohland E. «Z. anorg. Chem.», 201, 282 (1931).
- Moissan. «Compt. Rend. Acad. Sci.», 112, 718 (1891).
- Biltz W., Voigt A. «Z. anorg. Chem.», 126, 52 (1923).
- Biltz W., Klemm W. «Z. anorg. Chem.», 152, 278 (1926).
- Treadwell W. D., Stern H. «Helv. Chim. Acta», 7, 635, (1924).
- Избеков В., Плотников В. ЖРХО, 43, 18 (1911).
- Klemm W., Tilk W. «Z. anorg. u. allg. Chem.», 207, 161 (1932).
- Blocher J. M., Campbell J. E. «J. Electr. Soc.», 103, N 9, 209 (1956).
- Olsen J. B., Ryan E. P. «J. Am. Soc.», 54, 2215 (1932).
- Klemm W., Tilk W., Müllenheim S. V. «Z. anorg. Chem.», 176, 1 (1928).
- Klemm W., Tilk W. «Z. anorg. u. allg. Chem.», 207, 161 (1932).
- Dennis L. M., Hance F. E. «J. Am. Soc.», 44, 299 (1922).
- Якшин М. М., Езучевская В. М., Солменкова В. А. «Журнал неорганической химии», 6, № 11, 2425 (1961).

16. Dennis L M, Hance F. E. «J. Am. Soc.», 44, 2856 (1922).
17. Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Лapidус И. И. «Журнал неорган. химии», 12, № 6, 1423 (1967).
18. Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., «Журнал неорган. химии», 7, № 12, 2653 (1962).
19. Пугачевич П. П., Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Ануров Н. С. «Журнал неорган. химии», 8, № 4, 791 (1963).
20. Нисельсон Л. А., Пустильник А. И., Соколова Т. Д. «Журнал неорган. химии», 9, вып. 5, 1049 (1964).
21. Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Пугачевич П. П. «Журнал неорган. химии», 12, № 3, 589 (1967).
22. Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д. «Журнал неорган. химии», 10, № 7, 1516 (1965).
23. Нисельсон Л. А., Третьякова К. В. «Журнал неорган. химии», 12, № 4, 857 (1967).



УДК 541.11

*А. Н. Бережной*

### КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ПАРОВ В ГАЗАХ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Проведенное обобщение [1—3] экспериментальных данных о диффузии паров и газах [4—19] позволило получить уравнение

$$\frac{D}{D_{\Delta s}} = 1,012 \left( \frac{s_1 - s_2}{R} \right)^{0,141},$$

где  $D$  и  $D_{\Delta s}$  — средние коэффициенты диффузии в интервалах изменения энтропий  $s_2 - s_1$  и  $\Delta s = s'_1 - s_1$

(значения масштабного коэффициента диффузии  $D_{\Delta s}$  в большинстве случаев определялись интерполяцией опытных данных);

$s_1$  — энтропия в начале отсчета;

$s_2$  — энтропия на конце открытой трубки, в которой происходит диффузия;

$R$  — универсальная газовая постоянная.

Обобщение было сделано в основном применительно к стационарному методу Стефана, поэтому с помощью обобщенного уравнения можно рассчитывать коэффициенты паров в газах от температур насыщения соответствующих веществ и ниже (в пределах изменения определяющего критерия  $(s_1 - s_2)/R$ ).

Результаты расчетов приведены в таблице\*. Отклонения расчетных значений от имеющихся опытных данных не превышают погрешности последних.

\* Ряд наших данных, частично опубликованных ранее [1—3, 21], скорректирован.

**Коэффициенты диффузии паров в газах при нормальном давлении**

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
<b>1. Этиловый спирт — воздух</b>				<b>4. Толуол — воздух</b>			
-60,0	4,66	—	—	-60,0	3,53	—	—
-50,0	5,57	—	—	-50,0	4,12	—	—
-40,0	6,45	—	—	-40,0	4,70	—	—
-30,0	7,36	—	—	-30,0	5,28	—	—
-20,0	8,25	—	—	-20,0	5,86	—	—
-10,0	9,17	—	—	-10,0	6,44	—	—
0,0	10,05	10,16[4]	-1,1	0,0	7,03	7,09[6,7]	-0,6
0,0	10,05	10,20[5]	-1,5	10,0	7,59	—	—
10,0	10,82	—	—	20,0	8,12	8,00[6]	1,3
20,0	11,62	—	—	25,0	8,42	8,44[7]	-0,3
30,0	12,58	—	—	25,9	8,47	8,60[8]	-1,5
40,4	13,59	13,57[4]	0,1	30,0	8,71	—	—
40,4	13,59	13,72[4]	-0,9	39,4	9,30	9,20[8]	1,1
49,4	14,38	14,13[4]	1,8	40,0	9,32	—	—
50,0	14,40	—	—	50,0	9,93	—	—
60,0	15,43	15,10*	2,1	59,0	10,41	10,40[8]	0,1
66,9	15,91	14,75[4]	7,1	60,0	10,46	—	—
67,0	15,92	15,34[17]	3,6	70,0	11,11	—	—
70,0	16,30	15,90*	2,5	80,0	11,69	—	—
78,4	16,96	16,56*	2,3	90,0	12,24	—	—
<b>2. Метиловый спирт — воздух</b>				<b>5. Н-гексан — воздух</b>			
-60,0	7,70	—	—	-60,0	3,64	—	—
-50,0	8,66	—	—	-50,0	4,26	—	—
-40,0	9,60	—	—	-40,0	4,77	—	—
-30,0	10,58	—	—	-30,0	5,16	—	—
-20,0	11,57	—	—	-20,0	5,62	—	—
-10,0	12,49	—	—	-10,0	6,08	—	—
0,0	13,42	13,25[4]	1,3	0,0	6,61	6,55[7]	0,9
10,0	14,34	—	—	10,0	7,09	—	—
20,0	15,33	—	—	20,0	7,55	7,55[6]	0,0
25,6	15,88	16,20[4]	-2,0	30,0	8,09	7,93[6]	2,0
30,0	16,27	—	—	40,0	8,68	—	—
40,0	17,25	—	—	50,0	9,02	—	—
49,6	18,07	18,09[4]	-0,1	60,0	9,47	—	—
50,0	18,08	—	—	68,7	9,98	—	—
60,0	19,10	—	—				
64,6	19,52	—	—				
<b>3. Бензол — воздух</b>				<b>6. Н-гептан — воздух</b>			
-60,0	4,42	—	—	-60,0	3,06	—	—
-50,0	4,96	—	—	-50,0	3,59	—	—
-40,0	5,51	—	—	-40,0	4,13	—	—
-30,0	6,04	—	—	-30,0	4,66	—	—
-20,0	6,61	—	—	-20,0	5,20	—	—
-10,0	7,11	—	—	-10,0	5,86	—	—
0,0	7,68	7,77[5]	-1,1	0,0	6,29	6,40[7]	-1,6
0,0	7,68	7,45[4]	3,1	10,0	6,78	6,78[6]	0,0
0,0	7,68	7,57[4]	1,4	20,0	7,38	7,36[6]	0,3
0,0	7,68	7,94[15]	-3,2	30,0	7,91	7,97[6]	-0,8
10,0	8,28	8,10[6]	2,2	40,0	8,42	8,36[6]	0,7
10,0	8,28	8,34[6]	-0,6	50,0	9,01	8,90*	1,2
19,9	8,82	8,77[4]	0,6	60,0	9,53	9,30*	2,5
20,0	8,83	9,00[6]	-2,0	70,0	10,07	9,80*	2,8
30,0	9,41	9,20[6]	2,3	80,0	10,54	10,20*	3,3
40,0	9,94	9,90[6]	0,4	90,0	11,04	10,55*	4,8
42,0	10,00	10,20[5]	-2,0	98,4	11,41	10,80*	5,8
45,0	10,19	10,11[4]	0,8				
50,0	10,44	10,75[6]	-2,8				
60,0	11,05	11,15*	-0,9				
70,0	11,55	11,70[6]	-1,2				
80,0	12,09	12,30*	-1,6				

t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклонение, %	t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклонение, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
7. Н-октан — воздух				10. Уксусная кислота — воздух			
-60,0	2,17	—	—	-60,0	5,90	—	—
-50,0	2,63	—	—	-50,0	6,70	—	—
-40,0	3,10	—	—	-40,0	7,47	—	—
-30,0	3,55	—	—	-30,0	8,28	—	—
-20,0	4,00	—	—	-20,0	9,05	—	—
-10,0	4,56	—	—	-10,0	9,82	—	—
0,0	4,97	5,05[7]	-1,6	0,0	10,64	10,64[4]	0,0
10,0	5,34	—	—	10,0	11,41	—	—
20,0	5,76	—	—	20,0	12,15	—	—
25,0	5,98	6,02[7]	-0,7	30,0	12,97	—	—
30,0	6,22	—	—	40,0	13,79	—	—
40,0	6,71	—	—	50,0	14,77	—	—
50,0	7,18	—	—	60,0	15,74	—	—
60,0	7,69	—	—	70,0	16,65	—	—
70,0	8,15	—	—	80,0	17,65	—	—
80,0	8,62	—	—	90,0	18,55	—	—
90,0	8,99	—	—	100,0	19,44	—	—
100,0	9,54	—	—	110,0	20,30	—	—
110,0	9,97	—	—	117,9	20,95	—	—
120,0	10,39	—	—	11. Четыреххлористый углерод — воздух			
124,7	10,60	—	—	-60,0	6,90	—	—
8. Циклогексан — воздух				-50,0	7,79	—	—
-60,0	3,58	—	—	-40,0	8,67	—	—
-50,0	4,05	—	—	-30,0	9,56	—	—
-40,0	4,53	—	—	-20,0	10,46	—	—
-30,0	5,01	—	—	-10,0	11,31	—	—
-20,0	5,50	—	—	0,0	12,28	—	—
-10,0	6,00	—	—	10,0	13,20	—	—
0,0	6,46	—	—	20,0	14,13	14,13[6]	0,0
10,0	6,96	6,96[6]	0,0	30,0	14,97	—	—
20,0	7,45	7,45[6]	0,0	40,0	15,92	—	—
30,0	7,93	7,81[6]	1,5	50,0	16,78	—	—
40,0	8,35	8,29[6]	0,7	60,0	17,66	—	—
45,0	8,62	8,60[9]	0,3	70,0	18,36	—	—
50,0	8,88	—	—	76,5	19,10	—	—
60,0	9,33	—	—	12. Сероуглерод — воздух			
70,0	9,77	—	—	-60,0	5,90	—	—
80,0	10,18	—	—	-50,0	6,39	—	—
80,7	10,29	—	—	-40,0	6,90	—	—
9. Метилциклогексан — воздух				-30,0	7,37	—	—
-60,0	2,84	—	—	-20,0	7,85	—	—
-50,0	3,25	—	—	-10,0	8,36	—	—
-40,0	3,67	—	—	0,0	8,87	8,92[10]	-0,6
-30,0	4,10	—	—	10,0	9,39	—	—
-20,0	4,51	—	—	19,9	9,82	10,15[4]	-3,6
-10,0	4,94	—	—	20,0	9,83	—	—
0,0	5,33	—	—	30,0	10,22	—	—
10,0	5,72	5,71[6]	0,1	32,8	10,38	11,20[4]	-7,2
20,0	6,15	6,15[6]	0,0	40,0	10,70	—	—
30,0	6,59	6,60[6]	-0,1	46,2	11,02	—	—
40,0	7,03	7,06[6]	-0,4	13. О-ксилол — воздух			
50,0	7,39	—	—	-60,0	2,46	—	—
60,0	7,89	—	—	-50,0	3,09	—	—
70,0	6,29	—	—	-40,0	3,71	—	—
80,0	8,70	—	—	-30,0	4,34	—	—
90,0	8,98	—	—	-20,0	4,99	—	—
100,9	9,57	—	—	-10,0	5,50	—	—



t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
19. Н-октан — азот				22. Метилциклогексан — азот			
-60,0	2,35	—	—	-60,0	3,58	—	—
-50,0	2,88	—	—	-50,0	4,13	—	—
-40,0	3,40	—	—	-40,0	4,68	—	—
-30,0	3,93	—	—	-30,0	5,23	—	—
-20,0	4,49	—	—	-20,0	5,81	—	—
-10,0	5,02	—	—	-10,0	6,38	—	—
0,0	5,56	—	—	0,0	6,97	—	—
10,0	6,09	—	—	10,0	7,47	—	—
20,0	6,63	—	—	12,8	7,63	7,58[12]	0,7
30,0	7,16	7,10[12]	0,8	20,0	8,02	—	—
30,1	7,19	7,26[13]	-1,0	30,0	8,61	—	—
40,0	7,68	—	—	40,0	9,18	—	—
50,0	8,21	—	—	50,0	9,68	—	—
60,0	8,73	—	—	60,0	10,29	—	—
70,0	9,32	—	—	70,0	10,82	—	—
80,0	9,81	—	—	80,0	11,35	—	—
90,0	10,40	—	—	90,0	11,92	—	—
100,0	10,90	—	—	100,0	12,50	—	—
110,0	11,40	—	—				
120,0	11,96	—	—				
124,7	12,18	—	—				
20. Изооктан — азот				23. Бензол — азот			
-60,0	2,90	—	—	-60,0	4,64	—	—
-50,0	3,38	—	—	-50,0	5,28	—	—
-40,0	3,87	—	—	-40,0	5,90	—	—
-30,0	4,36	—	—	-30,0	6,52	—	—
-20,0	4,84	—	—	-20,0	7,15	—	—
-10,0	5,34	—	—	-10,0	7,74	—	—
0,0	5,87	—	—	0,0	8,36	8,23[15]	1,6
10,0	6,30	—	—	10,0	9,01	—	—
20,0	6,82	—	—	20,0	9,64	—	—
30,0	7,29	7,05[12]	3,5	30,0	10,25	—	—
30,1	7,30	7,13[13]	2,3	38,3	10,74	10,22[16]	4,7
40,0	7,76	—	—	40,0	10,86	—	—
50,0	8,27	—	—	50,0	11,50	—	—
60,0	8,74	—	—	60,0	12,10	—	—
70,0	9,19	—	—	70,0	12,78	—	—
80,0	9,64	—	—	80,0	13,31	—	—
90,0	10,13	—	—	80,1	13,32	—	—
99,2	10,59	—	—				
21. Циклогексан — азот				24. Четыреххлористый углерод — азот			
-60,0	3,69	—	—	-60,0	4,30	—	—
-50,0	4,20	—	—	-50,0	4,82	—	—
-40,0	4,70	—	—	-40,0	5,35	—	—
-30,0	5,19	—	—	-30,0	5,86	—	—
-20,0	5,68	—	—	-20,0	6,39	—	—
-10,0	6,17	—	—	-10,0	6,89	—	—
0,0	6,64	—	—	0,0	7,41	7,37[15]	0,6
10,0	7,13	—	—	10,0	7,89	—	—
15,5	7,38	7,46[12]	-1,1	20,0	8,46	—	—
20,0	7,64	7,60[12]	0,5	30,0	9,02	—	—
30,0	8,13	—	—	40,0	9,54	—	—
40,0	8,56	—	—	50,0	10,05	—	—
50,0	9,12	—	—	60,0	10,52	—	—
60,0	9,58	—	—	70,0	11,03	—	—
70,0	10,03	—	—	76,8	11,40	—	—
80,0	10,54	—	—				
81,0	10,60	—	—				

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опыт.			расч.	опыт.	
25. Н-октан — кислород				28. Метилциклогексан — кислород			
-60,0	2,25	—	—	-60,0	3,55	—	—
-50,0	2,78	—	—	-50,0	4,06	—	—
-40,0	3,34	—	—	-40,0	4,60	—	—
-20,0	3,86	—	—	-30,0	5,14	—	—
-20,0	4,40	—	—	-20,0	5,66	—	—
-10,0	4,95	—	—	-10,0	6,22	—	—
0,0	5,48	—	—	0,0	6,73	—	—
10,0	6,03	—	—	10,0	7,21	—	—
20,0	6,54	—	—	14,0	7,42	7,42[12]	0,0
30,0	7,08	—	—	20,0	7,74	—	—
30,1	7,09	7,05[12]	0,4	30,0	8,31	—	—
40,0	7,61	—	—	40,0	8,86	—	—
50,0	8,16	—	—	50,0	9,41	—	—
60,0	8,73	—	—	60,0	9,93	—	—
70,0	9,24	—	—	70,0	10,45	—	—
80,0	9,78	—	—	80,0	10,96	—	—
90,0	10,32	—	—	90,0	11,45	—	—
100,0	10,83	—	—	100,0	11,96	—	—
110,0	11,31	—	—	100,9	12,02	—	—
120,0	11,86	—	—				
124,7	12,10	—	—				
26. Изооктан — кислород				29. Этанол — водород			
-60,0	3,01	—	—	-60,0	19,75	—	—
-50,0	3,46	—	—	-50,0	20,03	—	—
-40,0	3,90	—	—	-40,0	23,60	—	—
-30,0	4,37	—	—	-30,0	27,20	—	—
-20,0	4,80	—	—	-20,0	30,50	—	—
-20,0	5,23	—	—	-10,0	33,90	—	—
-10,0	5,71	—	—	0,0	37,60	37,53[10]	0,2
0,0	5,71	—	—	0,0	37,60	38,06[4]	-1,2
10,0	6,15	—	—	0,0	37,60	37,70[17]	-0,2
20,0	6,64	—	—	10,0	40,16	—	—
30,0	7,02	—	—	20,0	44,10	—	—
30,1	7,03	6,88[13]	2,1	30,0	47,50	—	—
40,0	7,48	—	—	40,0	50,95	—	—
50,0	7,99	—	—	40,4	51,02	50,30[4]	1,2
60,0	8,44	—	—	49,4	54,48	54,10[4]	0,7
70,0	8,88	—	—	50,0	54,65	—	—
80,0	9,31	—	—	60,0	58,22	57,50*	1,3
90,0	9,73	—	—	66,9	60,90	54,30[4]	10,7
99,2	10,10	—	—	67,0	60,18	58,60[17]	2,7
27. Циклогексан — кислород				30. Метанол — водород			
-60,0	3,70	—	—	-60,0	22,15	—	—
-50,0	4,19	—	—	-50,0	29,30	—	—
-40,0	4,68	—	—	-40,0	33,52	—	—
-30,0	5,18	—	—	-30,0	37,63	—	—
-20,0	5,68	—	—	-20,0	41,72	—	—
-10,0	6,15	—	—	-10,0	45,90	—	—
0,0	6,63	—	—	0,0	50,33	50,59[10]	-0,5
10,0	7,18	—	—	0,0	50,33	50,00[4]	0,7
15,0	7,40	7,44[12]	-0,5	10,0	54,02	—	—
20,0	7,61	—	—	20,0	57,86	—	—
30,0	8,10	—	—	25,6	60,55	60,15[4]	0,6
40,0	8,63	—	—	30,0	62,29	—	—
50,0	9,09	—	—	40,0	66,56	—	—
60,0	9,55	—	—	50,0	71,09	—	—
70,0	10,07	—	—	60,0	75,04	—	—
80,0	10,56	—	—	64,6	77,26	—	—
81,4	10,65	—	—				

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
31. Бензол — водород				34. Н-гептан — водород			
-60,0	16,09	—	—	-60,0	11,20	—	—
-50,0	18,30	—	—	-50,0	13,10	—	—
-40,0	20,50	—	—	-40,0	15,52	—	—
-30,0	22,70	—	—	-30,0	16,80	—	—
-20,0	24,51	—	—	-20,0	18,73	—	—
-10,0	27,22	—	—	-10,0	20,07	—	—
0,0	29,46	—	—	0,0	22,57	—	—
0,0	29,46	29,48[5]	-0,1	10,0	24,33	—	—
0,0	29,46	29,40[4]	0,2	20,0	26,30	—	—
10,0	31,61	31,77[4]	-7,5	30,0	28,18	28,60[14]	-1,5
19,9	33,73	34,06[4]	-1,0	30,1	28,20	28,30[13]	-0,3
20,0	33,73	—	—	40,0	30,08	—	—
30,0	36,06	—	—	50,0	32,16	—	—
38,3	37,95	40,36[16]	-6,1	60,0	34,01	—	—
40,0	38,37	—	—	70,0	35,74	—	—
45,0	39,61	39,93[4]	-0,8	80,0	37,61	—	—
50,0	40,77	—	—	90,0	39,38	—	—
60,0	42,80	—	—	98,4	41,00	—	—
70,0	44,83	—	—				
80,0	47,12	—	—				
80,2	47,20	—	—				
32. Толуол — водород				35. Н-октан — водород			
-60,0	23,57	—	—	-60,0	9,30	—	—
-50,0	27,39	—	—	-50,0	11,34	—	—
-40,0	31,10	—	—	-40,0	13,35	—	—
-30,0	34,83	—	—	-30,0	15,30	—	—
-20,0	38,58	—	—	-20,0	17,30	—	—
-10,0	42,30	—	—	-10,0	19,38	—	—
0,0	46,32	—	—	0,0	21,40	—	—
10,0	50,00	—	—	10,0	23,40	—	—
20,0	53,27	—	—	20,0	25,45	—	—
28,0	56,94	57,10[13]	-0,3	29,7	27,38	27,10[12]	1,0
30,0	57,65	—	—	30,0	27,47	—	—
40,0	60,44	—	—	30,2	27,50	27,70[12, 13]	-0,7
50,0	64,27	—	—	40,0	29,08	—	—
60,0	68,44	—	—	50,0	31,00	—	—
70,0	72,87	—	—	60,0	33,50	—	—
80,0	76,60	—	—	70,0	35,55	—	—
90,0	80,28	—	—	80,0	37,50	—	—
100,0	83,88	—	—	90,0	39,45	—	—
110,0	87,35	—	—	100,0	41,50	—	—
110,6	87,60	—	—	110,0	43,63	—	—
				120,0	45,48	—	—
				125,7	46,70	—	—
33. Н-гексан — водород				36. Изооктан — водород			
-60,0	14,50	—	—	-60,0	12,88	—	—
-50,0	16,35	—	—	-50,0	14,80	—	—
-40,0	18,30	—	—	-40,0	16,70	—	—
-30,0	20,29	—	—	-30,0	18,54	—	—
-20,0	22,28	—	—	-20,0	20,45	—	—
-10,0	24,15	—	—	-10,0	22,30	—	—
0,0	25,97	—	—	0,0	24,16	—	—
10,0	27,95	—	—	10,0	25,95	—	—
15,6	29,19	29,00[12]	0,3	20,0	27,88	—	—
15,7	29,20	28,80[12]	1,3	30,0	29,70	28,80[13]	3,1
20,0	30,08	—	—	30,0	29,70	29,20[12]	1,6
30,0	32,21	—	—	30,1	29,72	29,20[13]	1,6
40,0	34,08	—	—	40,0	31,62	—	—
50,0	35,92	—	—				
60,0	37,70	—	—				
68,7	39,40	—	—				

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
50,0	33,50	—	—	40,0	56,16	—	—
60,0	35,37	—	—	50,0	59,65	—	—
70,0	37,16	—	—	60,0	63,14	—	—
80,0	39,03	—	—	70,0	66,64	—	—
90,0	40,89	—	—	80,0	70,10	—	—
99,2	42,67	—	—	90,0	73,64	—	—
37. Циклогексан — водород				100,0	77,10	—	—
—60,0	15,80	—	—	110,0	80,63	—	—
—50,0	17,95	—	—	117,9	83,40	—	—
—40,0	20,12	—	—	40. Этилацетат — водород			
—30,0	22,27	—	—	—60,0	13,73	—	—
—20,0	24,59	—	—	—50,0	15,97	—	—
—10,0	26,71	—	—	—40,0	18,22	—	—
0,0	28,61	—	—	—30,0	20,46	—	—
10,0	30,86	—	—	—20,0	22,75	—	—
15,5	31,93	31,90 [12,16]	0,1	—10,0	25,02	—	—
20,0	33,04	—	—	0,0	27,30	27,30[4]	0,0
30,0	35,18	—	—	10,0	29,66	—	—
40,0	37,31	—	—	20,0	32,95	—	—
50,0	39,52	—	—	30,0	34,18	—	—
60,0	41,64	—	—	40,0	36,45	—	—
70,0	43,75	—	—	50,0	38,78	—	—
80,0	45,91	—	—	60,0	41,07	—	—
80,7	46,10	—	—	70,0	43,19	—	—
38. Метилциклогексан — водород				77,1	44,90	—	—
—60,0	15,80	—	—	41. Сероуглерод — водород			
—50,0	17,95	—	—	—60,0	23,06	—	—
—40,0	20,12	—	—	—50,0	25,35	—	—
—30,0	22,27	—	—	—40,0	27,53	—	—
—20,0	24,45	—	—	—30,0	29,76	—	—
—10,0	26,72	—	—	—20,0	32,20	—	—
0,0	28,89	—	—	—10,0	34,59	—	—
10,0	30,77	—	—	0,0	36,28	36,89[4]	—1,8
15,0	31,93	31,80[12]	0,2	10,0	38,52	—	—
20,0	32,94	—	—	20,0	41,20	42,55[4]	—3,2
30,0	35,01	—	—	30,0	43,29	—	—
40,0	37,23	—	—	32,8	43,80	46,26[4]	—5,8
50,0	39,45	—	—	40,0	45,27	—	—
60,0	41,60	—	—	46,2	46,85	—	—
70,0	43,76	—	—	42. Вода — водород			
80,0	45,89	—	—	—60,0	43,70	—	—
90,0	48,05	—	—	—50,0	49,00	—	—
100,0	50,15	—	—	—40,0	54,10	—	—
100,4	50,25	—	—	—30,0	59,42	—	—
39. Уксусная кислота — водород				—20,0	64,65	—	—
—60,0	21,00	—	—	—10,0	69,89	—	—
—50,0	24,45	—	—	0,0	75,16	75,16[4]	0,0
—40,0	28,01	—	—	10,0	80,10	—	—
—30,0	31,46	—	—	20,0	85,37	—	—
—20,0	34,95	—	—	30,0	90,25	—	—
—10,0	38,44	—	—	40,0	95,26	—	—
0,0	41,96	41,63[4]	1,0	49,5	100,74	100,00[4]	0,7
10,0	45,45	—	—	50,0	101,04	—	—
20,0	49,03	—	—	60,0	107,03	—	—
30,0	52,61	—	—	70,0	112,72	—	—
				80,0	118,80	—	—
				90,0	124,90	—	—
				100,0	130,87	—	—



t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
43. Толуол — 16,5% Ag + 83,5% H <sub>2</sub>				50,0	16,91	—	—
—60,0	11,24	—	—	60,0	18,02	—	—
—50,0	13,22	—	—	70,0	19,24	—	—
—40,0	15,23	—	—	80,0	20,22	—	—
—30,0	17,23	—	—	90,0	21,18	—	—
—20,0	19,25	—	—	100,0	22,15	—	—
—10,0	21,36	—	—	110,0	23,04	—	—
0,0	23,11	—	—	110,6	23,09	—	—
10,0	25,20	—	—	46. Толуол — аргон			
20,0	27,23	—	—	—60,0	3,69	—	—
28,0	28,72	28,60[18]	0,4	—50,0	4,27	—	—
30,0	29,06	—	—	—40,0	4,84	—	—
40,0	31,19	—	—	—30,0	5,42	—	—
50,0	33,20	—	—	—20,0	5,98	—	—
60,0	35,18	—	—	—10,0	6,57	—	—
70,0	37,20	—	—	0,0	7,18	—	—
80,0	39,12	—	—	10,0	7,83	—	—
90,0	41,00	—	—	20,0	8,26	—	—
100,0	43,13	—	—	28,1	8,73	8,70[18]	0,8
110,0	45,12	—	—	30,0	8,85	—	—
110,6	45,25	—	—	40,0	9,42	—	—
44. Толуол — 31% Ag + 69% H <sub>2</sub>				50,0	9,98	—	—
—60,0	8,22	—	—	60,0	10,62	—	—
—50,0	9,60	—	—	70,0	11,33	—	—
—40,0	10,98	—	—	80,0	11,91	—	—
—30,0	12,37	—	—	90,0	12,49	—	—
—20,0	13,75	—	—	100,0	13,04	—	—
—10,0	15,16	—	—	110,0	13,54	—	—
0,0	16,54	—	—	110,6	13,60	—	—
10,0	17,92	—	—	47. Н-гептан — аргон			
20,0	19,40	—	—	—60,0	2,60	—	—
28,0	20,46	20,40[18]	0,3	—50,0	3,06	—	—
30,0	20,72	—	—	—40,0	3,51	—	—
40,0	22,03	—	—	—30,0	3,96	—	—
50,0	23,51	—	—	—20,0	4,43	—	—
60,0	24,86	—	—	—10,0	4,90	—	—
70,0	26,30	—	—	0,0	5,38	—	—
80,0	27,68	—	—	10,0	5,79	—	—
90,0	29,06	—	—	20,0	6,25	—	—
100,0	30,51	—	—	30,0	6,69	—	—
110,0	31,80	—	—	30,2	6,70	6,58[13]	1,9
110,6	31,84	—	—	40,0	7,16	—	—
45. Толуол — 51,4% Ag + 48,6% H <sub>2</sub>				50,0	7,68	7,60*	1,1
—60,0	6,08	—	—	60,0	8,13	8,05*	1,1
—50,0	7,09	—	—	70,0	8,57	8,55*	0,2
—40,0	8,10	—	—	80,0	9,00	8,90*	1,1
—30,0	9,09	—	—	90,0	9,42	9,30*	1,2
—20,0	10,09	—	—	98,4	9,84	9,65*	1,8
—10,0	11,10	—	—	48. Н-октан — аргон			
0,0	12,11	—	—	—60,0	1,90	—	—
10,0	13,21	—	—	—50,0	2,36	—	—
20,0	14,07	—	—	—40,0	2,80	—	—
28,1	14,87	14,80[18]	0,2	—30,0	3,25	—	—
30,0	15,03	—	—	—20,0	3,71	—	—
40,0	15,96	—	—	—10,0	4,15	—	—
				0,0	4,60	—	—
				10,0	5,06	—	—
				20,0	5,52	—	—

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>2</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опыт.			расч.	опыт.	
30,0	5,94	—	—	51. Н-октан — гелий			
30,2	5,95	5,87[13]	1,3	—60,0	7,67	—	—
40,0	6,39	—	—	—50,0	9,60	—	—
50,0	6,88	—	—	—40,0	11,53	—	—
60,0	7,35	—	—	—30,0	13,44	—	—
70,0	7,76	—	—	—20,0	15,38	—	—
80,0	8,21	—	—	—10,0	17,30	—	—
90,0	8,66	—	—	0,0	19,22	—	—
100,0	9,10	—	—	10,0	21,12	—	—
110,0	9,56	—	—	20,0	23,05	—	—
120,0	10,00	—	—	30,0	24,94	—	—
124,7	10,20	—	—	30,2	24,99	24,80[13]	0,7
49. Изооктан — аргон				40,0	26,86	—	—
—60,0	2,56	—	—	50,0	28,29	—	—
—50,0	2,96	—	—	60,0	30,70	—	—
—40,0	3,37	—	—	70,0	32,63	—	—
—30,0	3,78	—	—	80,0	34,55	—	—
—20,0	4,17	—	—	90,0	36,49	—	—
—10,0	4,60	—	—	100,0	38,42	—	—
0,0	5,00	—	—	110,0	40,36	—	—
10,0	5,39	—	—	120,0	42,29	—	—
20,0	5,75	—	—	124,7	43,20	—	—
30,0	6,14	6,05[12]	1,5	52. Изооктан — гелий			
30,0	6,14	6,18[12]	—0,6	—60,0	11,16	—	—
30,2	6,14	5,99[13]	2,4	—50,0	12,75	—	—
40,0	6,57	—	—	—40,0	14,39	—	—
50,0	7,05	—	—	—30,0	15,99	—	—
60,0	7,43	—	—	—20,0	17,60	—	—
70,0	7,84	—	—	—10,0	19,18	—	—
80,0	8,22	—	—	0,0	20,80	—	—
90,0	8,56	—	—	10,0	22,42	—	—
90,2	8,98	—	—	20,0	24,05	—	—
50. Н-гептан — гелий				30,0	25,65	—	—
—60,0	10,46	—	—	30,2	25,70	25,30[13]	1,5
—50,0	12,29	—	—	40,0	27,32	—	—
—40,0	14,16	—	—	50,0	28,91	—	—
—30,0	16,04	—	—	60,0	30,52	—	—
—20,0	17,86	—	—	70,0	32,14	—	—
—10,0	19,60	—	—	80,0	33,25	—	—
0,0	21,35	—	—	90,0	35,35	—	—
10,0	23,28	—	—	99,2	36,83	—	—
20,0	24,96	—	—	53. Вода — гелий			
30,0	26,75	—	—	—60,0	33,48	—	—
30,2	26,80	26,50[13]	—	—50,0	39,39	—	—
40,0	28,60	—	0,4	—40,0	45,24	—	—
50,0	30,44	—	—	—30,0	51,13	—	—
60,0	32,30	—	—	—20,0	57,00	—	—
70,0	34,15	—	—	—10,0	62,88	—	—
80,0	35,95	—	—	0,0	68,70	—	—
90,0	37,79	—	—	10,0	74,42	—	—
98,4	39,34	—	—	20,0	80,49	—	—
				30,0	86,30	—	—
				34,0	88,70	90,20[19]	—1,5
				40,0	92,11	—	—

t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D · 10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
50,0	98,10	—	—	56. Изоктан — дейтерий			
55,3	101,10	101,10[19]	0,0	-60,0	8,86	—	—
60,0	104,90	—	—	-50,0	10,28	—	—
70,0	110,02	—	—	-40,0	11,62	—	—
79,3	115,40	112,10[19]	2,8	-30,0	13,00	—	—
80,0	116,00	—	—	-20,0	14,40	—	—
90,0	121,95	—	—	-10,0	15,80	—	—
100,0	127,22	—	—	0,0	17,20	—	—
54. Н-гептан — дейтерий				10,0	18,58	—	—
-60,0	8,58	—	—	20,0	19,97	—	—
-50,0	10,05	—	—	30,0	21,35	—	—
-40,0	11,54	—	—	30,2	21,40	21,20[13]	1,0
-30,0	13,05	—	—	40,0	22,77	—	—
-20,0	14,52	—	—	50,0	24,18	—	—
-10,0	16,04	—	—	60,0	25,58	—	—
0,0	17,51	—	—	70,0	26,95	—	—
10,0	19,01	—	—	80,0	28,34	—	—
20,0	20,47	—	—	90,0	29,73	—	—
30,0	21,96	—	—	99,2	31,00	—	—
30,2	22,02	21,80[13]	0,9	57. Этанол — углекислый газ			
40,0	23,52	—	—	-60,0	3,22	—	—
50,0	25,00	—	—	-50,0	3,81	—	—
60,0	26,47	—	—	-40,0	4,40	—	—
70,0	27,95	—	—	-30,0	4,99	—	—
80,0	29,43	—	—	-20,0	5,57	—	—
90,0	30,91	—	—	-10,0	6,15	—	—
98,4	32,15	—	—	0,0	6,74	6,85[4]	-1,5
55. Н-октан — дейтерий				10,0	7,34	—	—
-60,0	6,96	—	—	20,0	7,92	—	—
-50,0	8,52	—	—	30,0	8,50	—	—
-40,0	10,09	—	—	40,0	9,09	—	—
-30,0	11,62	—	—	40,4	9,12	8,98[4]	1,8
-20,0	13,20	—	—	49,4	9,65	9,86[4]	-2,0
-10,0	14,78	—	—	50,0	9,69	—	—
0,0	16,37	—	—	60,0	10,27	—	—
10,0	17,93	—	—	70,0	10,85	—	—
20,0	19,51	—	—	78,4	11,35	—	—
30,0	21,06	—	—	58. Метанол — углекислый газ			
30,2	21,09	20,80[13]	1,4	-60,0	5,29	—	—
40,0	22,65	—	—	-50,0	5,88	—	—
50,0	24,23	—	—	-40,0	6,47	—	—
60,0	25,79	—	—	-30,0	7,06	—	—
70,0	27,35	—	—	-20,0	7,65	—	—
80,0	28,87	—	—	-10,0	8,24	—	—
90,0	30,46	—	—	0,0	8,84	8,80[4]	0,4
100,0	32,00	—	—	10,0	9,44	—	—
110,0	33,58	—	—	20,0	10,03	—	—
120,0	35,13	—	—	25,6	10,37	10,46[4]	-0,9
124,7	35,81	—	—	30,0	10,63	—	—
				40,0	11,23	—	—
				49,6	11,79	—	—
				50,0	11,83	—	—
				60,0	12,40	—	—
				64,6	12,67	—	—

t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %	t, °C	D·10 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> /сек		Отклоне- ние, %
	расч.	опытн.			расч.	опытн.	
59. Бензол — углекислый газ				61. Этилацетат — углекислый газ			
-60,0	2,84	—	—	-60,0	2,41	—	—
-50,0	3,24	—	—	-50,0	2,82	—	—
-40,0	3,63	—	—	-40,0	3,22	—	—
-30,0	4,03	—	—	-30,0	3,63	—	—
-20,0	4,42	—	—	-20,0	4,03	—	—
-10,0	4,82	—	—	-10,0	4,43	—	—
0,0	5,22	5,27[4]	-1,0	0,0	4,83	4,87[4]	-1,1
10,0	5,61	—	—	10,0	5,25	—	—
20,0	6,01	6,09[4]	-1,4	20,0	5,64	—	—
30,0	6,41	—	—	30,0	6,06	—	—
40,0	6,81	—	—	40,0	6,47	—	—
45,0	7,00	7,15[4]	-2,0	50,0	6,86	—	—
50,0	7,20	—	—	60,0	7,27	—	—
60,0	7,59	—	—	70,0	7,64	—	—
70,0	7,99	—	—	77,1	7,97	—	—
80,0	8,39	—	—				
80,1	8,40	—	—				
60. Уксусная кислота — углекислый газ				62. Сероуглерод — углекислый газ			
-60,0	3,53	—	—	-60,0	4,32	—	—
-50,0	4,12	—	—	-50,0	4,65	—	—
-40,0	4,71	—	—	-40,0	4,98	—	—
-30,0	5,31	—	—	-30,0	5,31	—	—
-20,0	5,90	—	—	-20,0	5,63	—	—
-10,0	6,49	—	—	-10,0	5,96	—	—
0,0	7,10	7,16[4]	-0,8	0,0	6,29	6,30[4]	-0,2
10,0	7,69	—	—	10,0	6,61	—	—
20,0	8,30	—	—	20,0	6,94	—	—
30,0	8,90	—	—	30,0	7,27	—	—
40,0	9,50	—	—	40,0	7,58	—	—
50,0	10,09	—	—	46,2	7,93	—	—
60,0	10,68	—	—				
70,0	11,28	—	—				
80,0	11,87	—	—				
90,0	12,47	—	—				
100,0	13,07	—	—				
110,0	13,66	—	—				
117,9	14,13	—	—				

\* Значения коэффициентов диффузии, помеченные знаком \*, получены интерполяцией опытных данных [4—7, 10, 13, 20].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов А. Г., Бережной А. Н. ЖФХ, **34**, 908 (1960).
2. Усманов А. Г., Бережной А. Н. ЖФХ, **37**, 179 (1963).
3. Бережной А. Н., Усманов А. Г. Труды Казанского хим.-техн. ин-та, в. 35, 201 (1965).
4. Winkelmann A. «Ann. Physik», **22**, 1 (1884); **22**, 152 (1884); **22**, 201 (1884); **23**, 203 (1884); **26**, 105 (1885); **32**, 445 (1888); **36**, 931 (1889).
5. Le Blanc M., Wuppermann G. «Z. phys. Chem.», **91**, 143 (1916).
6. Ирисов А. С. Испаряемость топлив для поршневых двигателей и методы ее исследования. ГТТИ, 1955.
7. Mack E. «J. Am. Chem. Soc.», **47**, N 10, 2468 (1925).
8. Gilliland E. K. «Industr. and Eng. Chem.», **26**, 681 (1934).
9. Горюнова Н. А., Кувшинский Е. В. ЖТФ, **28**, 1421 (1948).
10. Stefan J. «Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien.», Abt. 2, **63**, 63 (1871); **65**, 323 (1872); **68**, 385 (1873); **83**, 943 (1881); **98**, 1418 (1889); «Ann. Physik», **17**, 550 (1882); **41**, 725 (1890).
11. Техническая энциклопедия. Справочник физических и технологических величин, т. 7, ОГИЗ, 1931.
12. Cumming G. A., Ubbelohde A. R. «J. Chem. Soc.», № 12, 3751 (1953); № 7, 2524 (1955).
13. Clarke J. K., Ubbelohde A. R. «J. Chem. Soc.», № 5, 2050 (1957).
14. Cummings G. A., McLaughlin E., Ubbelohde A. R. «J. Chem. Soc.», № 4, 1141 (1955).
15. Bose N. K., Chakraborty R. N. «Trans. Ind. Inst. Chem. Eng.», **8**, 67 (1955).
16. Hudson G. H., McCoubrey J. C., Ubbelohde A. R. «Trans. Farad. Soc.», **56**, № 8, 1144 (1960).
17. Trautz M., Müller W. «Ann. Physik», **22**, 333 (1935).
18. Fairbanks D. F., Wilke C. R. «Industr. and Eng. Chem.», **42**, 471 (1950).
19. Schwartz F. A., Brow J. E. «J. Chem. Phys.», **19**, 640 (1951).
20. Гвердцители И. Г., Карамян А. Г., Менабде Н. Е. Сообщения АН Груз. ССР, **26**, № 4, 409 (1961).
21. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.

УДК 541.11

*Д. С. Циклис, Л. Р. Линици, И. Б. Родкина*

### ИЗМЕРЕНИЕ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Целью настоящей работы являлось измерение мольных объемов технически важных газовых смесей при высоких давлениях методом Барнетта [1]. Мы изложим принцип метода при описании экспериментальной установки, схема которой изображена на рис. 1.

Сосуды высокого давления 7 и 8, находящиеся в термостате 3, соединены вентилем постоянного объема 6. В сосуд 7 вставлена электромагнитная мешалка, что позволяет готовить в нем газовые смеси.

К головке сосуда 7 подведены линия подачи и выпуска газа и линия, ведущая к системе измерения давления. Последняя состоит из мембранного нуля-прибора 5, поршневого манометра 1, гидравлического пресса 15 и трубчатого манометра 2. Головка сосуда 8 через спай ковар-стекло соединена с волюмометрической частью установки, состоящей из калиброванных колб различной емкости 12, ртутного насоса 11 и ртутного манометра 13.

Сосуды 7 и 8 емкостью 200 и 60 см<sup>3</sup> изготовлены из немагнитной стали ЭИ437Б. Конструкция сосуда 7 показана на рис. 2. Сосуды закрыты затворами с уплотнением некомпенсированной площади перво-

го типа [2]. Внутри головки сосуда 7 движется сердечник электромагнитной мешалки, соленоид которой надет на головку. До давлений опыта газ сжимается ртутной поджимкой 14 (рис. 1).

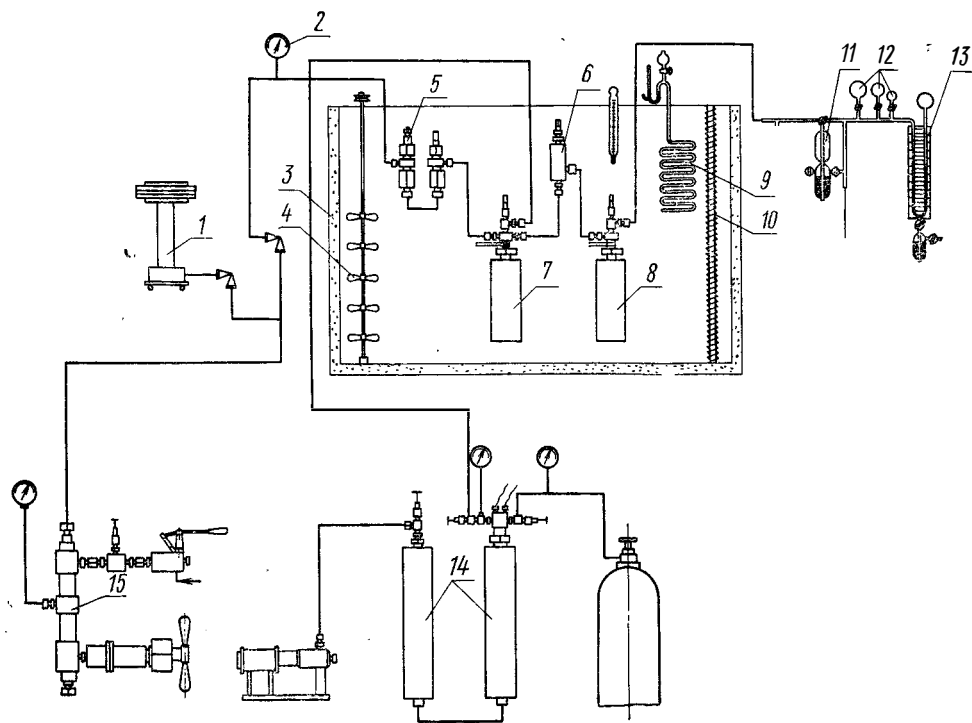


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения мольных объемов газа.

Давление газа в установке измеряют поршневым манометром МП-600 класса точности 0,05. Так как система поршневого манометра заполнена касторовым маслом, то для разделения газа и масла мы применили мембранно-ртутный нуль-прибор.

Конструкция нуль-прибора изображена на рис. 3. Между поверхностью столика 6 и ниппелем 4 зажата мембрана 5 из нержавеющей стали толщиной 0,1 мм. В столике и ниппеле просверлены отверстия диаметром 0,4 мм. Эти детали образуют две поверхности, поддерживающие мембрану и предохраняющие ее от разрыва даже при создании перепада давлений в несколько сот атмосфер с одной из ее сторон.

Поверх мембраны и в канале ниппеля находится ртуть. При перемещении мембраны уровень ртути в канале изменяется, и при этом происходит регистрируемое прибором замыкание или размыкание электрической цепи между ртутью и платиновым контактом 3, введенным в нуль-прибор через изолированный конус 2 и сальник 1. На конус 2 надета гильза из пирофилита, вклеенная в конусное отверстие эпоксидной смолой. Такой электровод может выдержать высокую температуру. Кроме того, что нуль-прибор разделяет масло и газ, он позволяет судить о равенстве давлений по обе стороны мембраны. Чувствительность мембраны такова, что разбаланс давлений 0,02 атм вызывает замыкание или размыкание цепи электрического контакта.

Термостат изготовлен из нержавеющей стали и теплоизолирован слоем перлитового песка. В термостате установлены две лопастные мешалки 4, пусковой нагреватель 10 (см. рис. 1) и нагреватели для гру-

бой и тонкой регулировки температуры (на рисунке не показаны). Тонкая регулировка температуры осуществляется терморегулятором 9 (см. рис. 1), заполненным оливковым маслом. Температуру измеряют ртутным термометром с ценой деления 0,1 град.

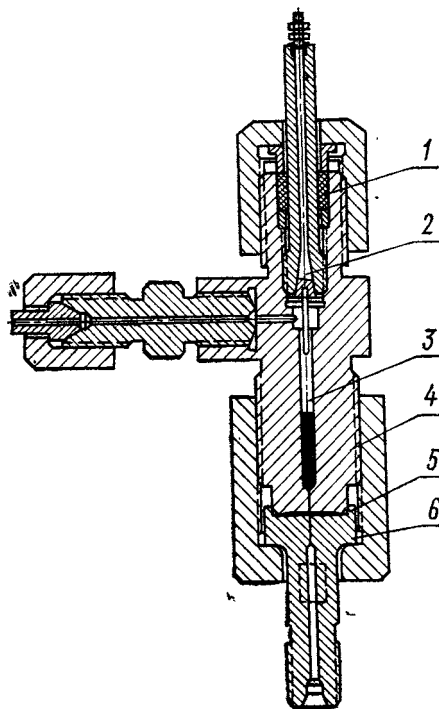
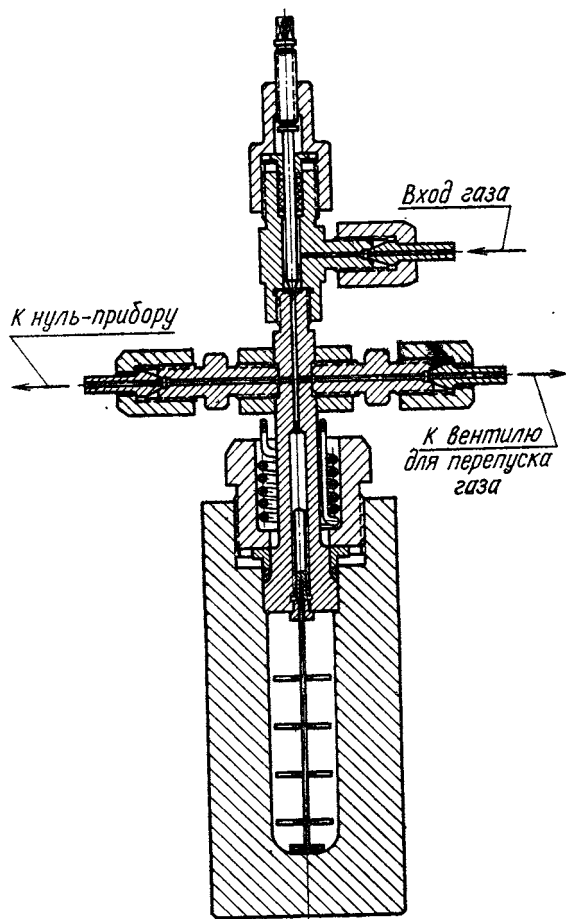


Рис. 2. Схема сосуда высокого давления.

Рис. 3. Схема мембранного нуль-прибора

Методика проведения опыта заключалась в следующем. Исследуемый газ подавали под нужным давлением в сосуд 7. После того как устанавливали постоянную температуру, измеряли давление газа поршневым манометром. Затем открывали вентиль 6 и медленно (чтобы не вызвать изменения температуры газа при его дросселировании) перепускали газ из сосуда 7 в сосуд 8. После установления равновесия вновь измеряли давление поршневым манометром. Закрывали вентиль 6, а газ из сосуда 8 выпускали в атмосферу. Сосуд 8 вновь откачивали и повторяли процедуру перепуска газа. Эти операции перепуска газа производили до тех пор, пока можно было точно измерить давление.

При одном, любом по счету, перепуске газа из сосуда 7 в сосуд 8 газ из сосуда 8 переводили в волюмометрическую часть установки, где измеряли его количество. Это позволяет рассчитать молярные объемы газа при всех измеренных давлениях следующим образом.

Обозначим отношение суммарного объема обоих сосудов к объему сосуда 7 константой  $N$ :

$$N = \frac{V_1 + V_2}{V_1}. \quad (1)$$

Обозначим через  $n_0$  количество молей газа в сосуде 7 при максимальном давлении опыта. Очевидно, что количество молей газа в сосуде 7 после первого, второго, ...,  $m$ -го перепуска будут соответственно

$$n_0 \left( \frac{1}{N} \right), n_0 \left( \frac{1}{N} \right)^2, \dots, n_0 \left( \frac{1}{N} \right)^m. \quad (2)$$

Таким образом, через  $n_0$  можно выразить количество молей газа в сосуде 7 после любого по счету перепуска. С другой стороны, количество молей газа, отобранного из сосуда 8 (обозначим его через  $n_2$ ) в волюмометрическую часть установки, можно представить (после первого перепуска) следующим выражением:

$$n_2 = n_0 - n_0 \left( \frac{1}{N} \right). \quad (3)$$

Легко показать, что после  $m$ -го перепуска газа

$$n_2 = n_0 \left( \frac{1}{N^{m-1}} - \frac{1}{N^m} \right). \quad (4)$$

Если известно значение  $N$ , из уравнения (4) можно определить  $n_0$  и, следовательно, число молей газа в сосуде 7 после любого по счету перепуска. Таким образом, если известен объем сосуда 7, можно рассчитать значение мольного объема газа при каждом из измеренных в опыте давлений.

Значение константы  $N$  определяли, откладывая на графике отношение давления до перепуска газа к давлению после перепуска как функцию давления. Отрезок, отсекаемый прямой (в случае водорода или гелия) на оси ординат, численно равен значению константы [3]. Для определения константы мы использовали гелий.

Объем сосуда 7 определяли калибровкой его по азоту, мольные объемы которого точно известны [4].

Изменение объема сосуда 7 с изменением давления рассчитывали по уравнению [5]

$$\Delta V = \frac{V_1 P}{E(r_2^2 - r_1^2)} [3(1 - 2\mu)r_1^2 + 2(1 + \mu)r_2^2], \quad (5)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема сосуда;  $V_1$  — объем сосуда при атмосферном давлении;  $r_1$  и  $r_2$  — внутренний и наружный радиусы сосуда;  $E$  — модуль Юнга материала сосуда;  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

При давлении 600 атм изменение объема сосуда составляет 0,1%.

Изменение объема сосуда при нагреве рассчитывали по известному выражению

$$V_t = V_0(1 + \beta t), \quad (6)$$

где  $V_0$  — первоначальный объем сосуда;  $V_t$  — объем сосуда при данной температуре;  $\beta$  — объемный коэффициент термического расширения стали марки ЭИ437Б, равный  $3,81 \cdot 10^{-5}$  1/град;  $t$  — температура в °С.

Для проверки методики исследования были измерены мольные объемы азота при 320°К. Расхождение полученных данных с литературными [4] в среднем составляет 0,2%.



Относительная погрешность определения мольного объема, рассчитанная по закону распределения ошибок [6], составляет 0,3%. Учитывая возможность сглаживания данных, эту погрешность можно снизить.

На описанной экспериментальной установке были измерены мольные объемы азото-водородной смеси (1:3), содержащей 5,2 мол. % метана и 9,2 мол. % аргона при температурах 50; 100; 150°C и давлениях до 560 атм. Азото-водородную смесь получили разложением аммиака над железным катализатором при 600°C. Продукты разложения подвергали очистке от аммиака, сероводорода и влаги. Метан содержал 1% азота. В аргоне имелась примесь кислорода (0,005%). Полученные данные в пределах погрешности измерений совпадают с данными для чистой азото-водородной смеси [7, 8].

Были измерены мольные объемы указанной выше смеси, содержащей от 5 до 60 мол. % аммиака, при температурах 75; 100; 150; 200

Мольные объемы азот-водород-метан-аргоновой смеси с различным содержанием аммиака, см<sup>3</sup>

<i>p</i> , атм	Мольный объем (см) при содержании NH <sub>3</sub> , мол. %							
	5	10	15	20	30	40	50	60
100	298,1	293,8	289,3	284,2	—	—	—	—
200	156,2	153,0	149,1	144,9	—	—	—	—
300	109,6	107,1	103,9	100,2	—	—	—	—
400	86,8	84,6	81,8	78,8	—	—	—	—
500	73,0	71,5	69,3	66,6	—	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>t</i> = 100°C								
100	318,7	316,5	314,2	311,6	—	—	—	—
200	166,6	164,7	162,5	159,2	—	—	—	—
300	116,6	115,0	112,9	109,7	—	—	—	—
400	91,8	90,6	88,8	86,0	—	—	—	—
500	77,2	76,0	74,5	72,2	—	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>t</i> = 150°C								
100	358,4	357,2	355,1	352,2	345,5	335,0	320,0	302,5
200	186,6	185,8	184,0	181,5	175,0	166,2	154,2	142,0
300	130,3	129,3	127,6	125,6	119,7	112,3	102,5	92,8
400	102,8	101,6	100,0	98,0	93,1	87,2	79,1	70,9
500	86,4	85,0	83,5	81,7	77,6	72,8	66,3	59,1
600	76,2	74,6	73,0	71,3	67,5	63,1	58,0	52,0
<i>t</i> = 200°C								
100	401,9	399,1	396,3	393,5	388,2	382,0	370,7	358,5
200	209,4	207,4	205,4	203,4	198,7	192,7	184,4	173,6
300	145,7	144,0	142,4	140,6	136,4	130,9	123,6	114,7
400	113,8	112,5	111,1	109,6	106,2	102,0	95,7	86,8
500	95,0	93,6	92,3	91,0	88,3	85,2	79,7	71,2
600	82,3	81,8	80,0	78,7	76,1	73,0	68,5	61,6
<i>t</i> = 250°C								
100	439,0	438,0	436,2	434,0	427,0	—	—	—
200	228,5	227,7	227,0	226,0	222,2	—	—	—
300	158,7	158,0	157,0	155,5	153,0	—	—	—
400	123,5	123,2	122,5	121,0	116,0	—	—	—
500	103,0	102,5	101,5	100,0	96,0	—	—	—

и 250°C и давлениях до 400—600 атм. Так как экспериментальная установка предназначена для исследования только гомогенных газовых систем, то состав смеси устанавливали в зависимости от температуры и давления опыта с таким расчетом, чтобы смесь была гомогенной. Результаты измерений представлены в таблице и на рис. 4—8. В таблице даны значения мольных объемов исследованных смесей, интерполированные по графикам в координатах  $pV-p$  и  $pV-N$  на целочисленные давления и составы.

Наибольший вклад в ошибку измерения мольного объема газа вносят объемные измерения. На описанной установке можно измерять мольные объемы газа, не прибегая к определению емкости сосуда 7 и не производя выпуска газа в волюмометрическую систему. Для этого необходимо измерять давления при перепусках газа вплоть до атмосферного.

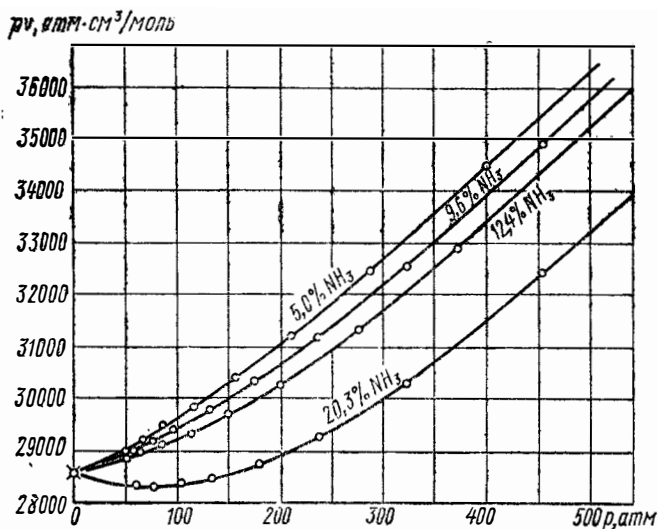


Рис. 4. Зависимость значений  $pV$  от давления для смесей с аммиаком при 75°C.

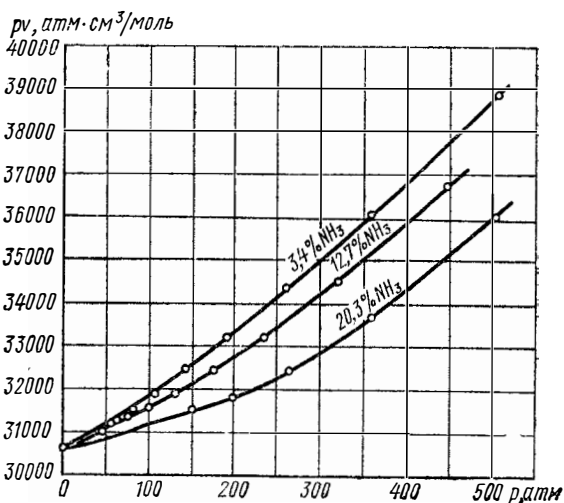


Рис. 5. Зависимость значений  $pV$  от давления для смесей с аммиаком при 100°C.

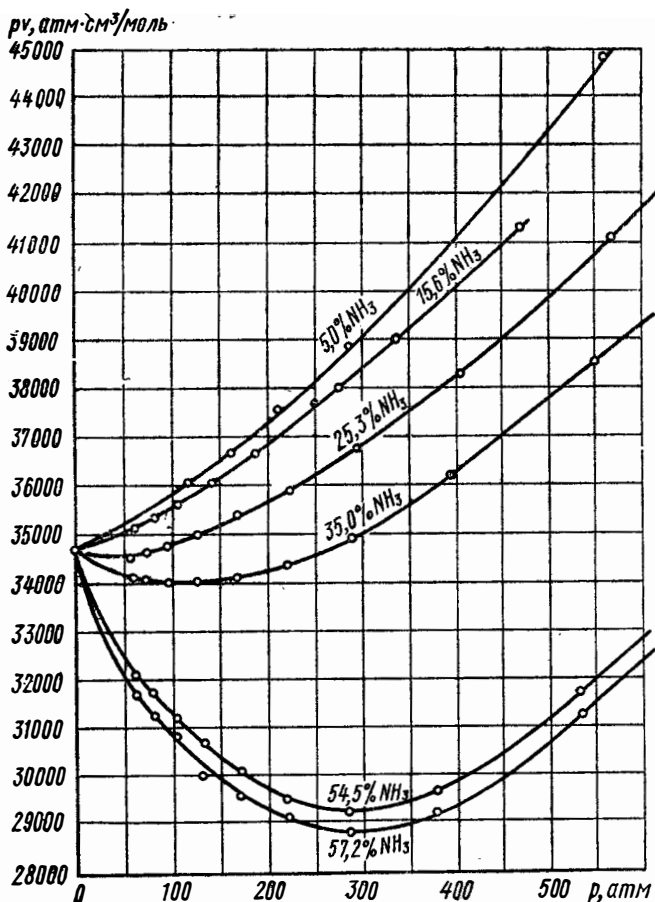


Рис. 6. Зависимость значений  $pV$  от давления для смесей с аммиаком при 150°C.

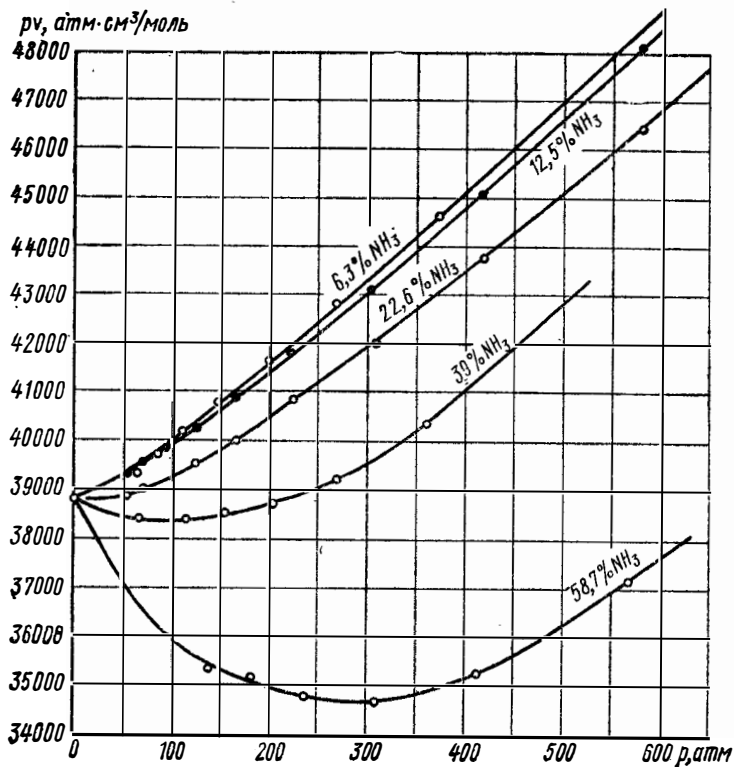


Рис. 7. Зависимость значений  $pV$  от давления для смесей с аммиаком при 200°C.

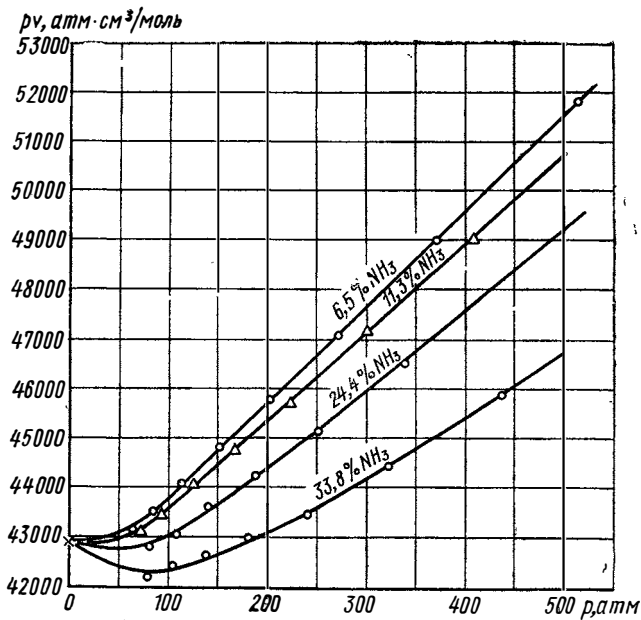


Рис. 8. Зависимость значений  $pV$  от давления для смесей с аммиаком при  $250^\circ\text{C}$ .

Представим (по предложению И. Р. Кричевского) уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом через ранее принятые обозначения

$$P_m N^m = \frac{n_0 R T}{V_1} + \frac{n_0^2}{V_1^2} \cdot \frac{R T B(T)}{N^m}. \quad (7)$$

Тогда, если представить результаты опыта на графике с координатами  $P_m N^m$  и  $1/N^m$ , точки должны лечь на прямую линию, которая отсечет на оси ординат отрезок, равный  $n_0 R T / V_1$ , величина  $V_1 / n_0$  представит собой мольный объем газа при максимальном давлении опыта, а  $V_1 / n_0 \left( \frac{1}{N} \right)^m$  — мольный объем газа при давлении  $m$ -го перепуска.

Точность полученных в этом случае данных полностью зависит от точности измерений давлений, близких к атмосферному. Таким способом можно определить и второй вириальный коэффициент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barnett E. S. «J. of Appl. Mech.», 3, N 4, A-136 (1936).
2. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. М., «Химия», 1965.
3. Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Родкина И. Б. ЖФХ, 40, 2823 (1966).
4. Din F., «Thermodynamic Functions of Gases», 3, 149 (1961).
5. Билевич А. В., Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А. ПТЭ, № 3, 146 (1961).
6. Нахимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматгиз, 1960.
7. Bartlett E. P., Supples H. L. «J. Am. Chem. Soc.», 50, 1275 (1928).
8. Michels A., De Groot S. R., Lunbek R. I. «Appl. Sci. Res.», v. A1, 378 (1949).

ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1200 бар

Прецизионные измерения изотермической сжимаемости растворов сильных электролитов необходимы для оценки электрострикционного эффекта и для выяснения зависимости гидратации ионов от давления. В настоящей работе методом гидростатического взвешивания [1, 2] были определены плотности водных растворов хлоридов калия, натрия и аммония при двух температурах: 20 и 45°C. Эти температуры выбирались из следующих соображений: при 20°C в условиях малых давлений ажурная структура воды является установленным фактом, при 45°C эта структура начинает интенсивно разрушаться.

Измерения проводились в диапазоне давлений от 1 до 1200 бар. Исследовались растворы концентраций вблизи значений 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л. Выбор концентраций диктовался желанием получить растворы, в которых будет контакт ближайших гидратационных сфер ионов (1,0 моль/л). Такой контакт возможен (0,5 моль/л) или полностью исключен (0,25 моль/л).

Для приготовления исследовавшихся растворов использовалась дважды дистиллированная вода и «химически чистые» соли. Оцененная погрешность измерения плотности при максимальном значении давления в эксперименте составляет 2—5 единиц четвертого после запятой знака (0,02—0,05%), что определяется примененным манометром класса 0,5 и точностью поддержания температуры (0,05—0,1°C).

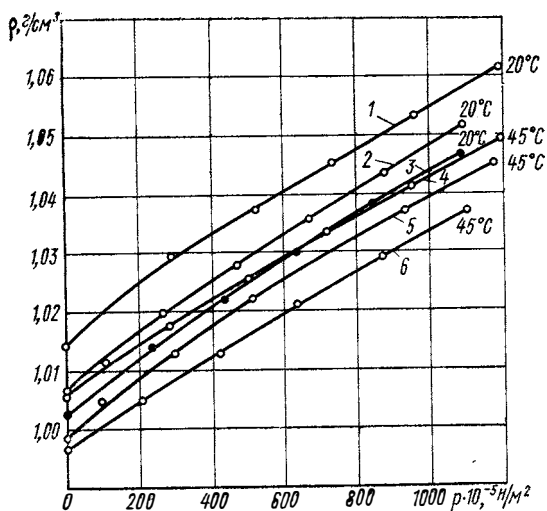


Рис. 1. Изотермы плотности растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде при соответствующей температуре и концентрации, моль/л:

1—0,996; 2—0,517; 3—0,262; 4—0,996; 5—0,517; 6—0,262.

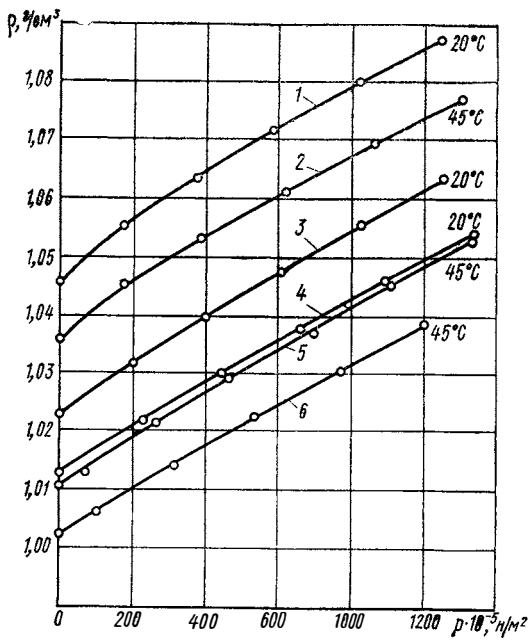


Рис. 2. Изотермы плотности растворов КСl в воде при соответствующей температуре и концентрации, моль/л:  
 1—1,837; 2—1,037; 3—0,524; 4—0,264; 5—0,524; 6—0,204.

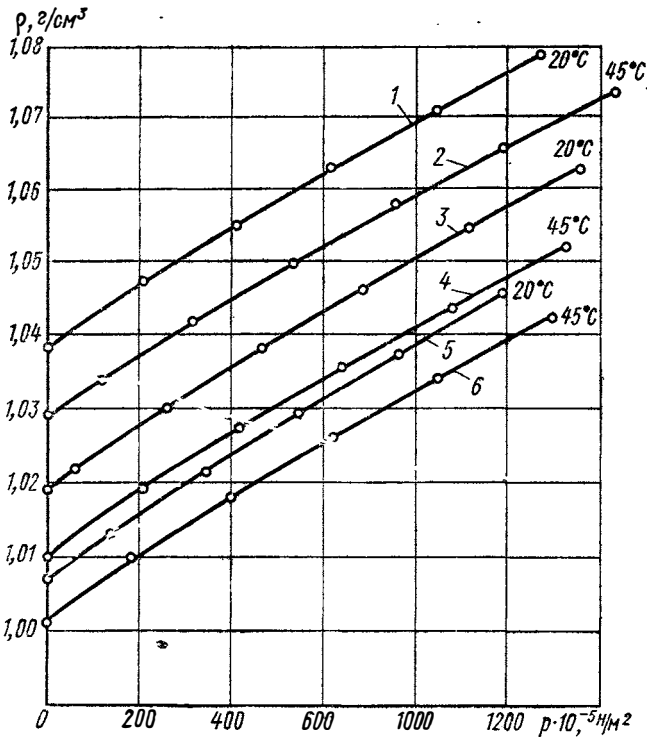


Рис. 3. Изотермы плотности растворов NaCl в воде при соответствующей температуре и концентрации, моль/л:  
 1—1,006; 2—1,006; 3—0,507; 4—0,507; 5—0,219; 6—0,219.

Плотность и относительный декремент объема растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
при соответствующих концентрации, температуре и давлении

Концентрация раствора моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{н/м}^2$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta v/v$ (1 бар)
0,996	20	1	1,0145	
		200	1,0247	0,0099
		400	1,0331	0,0180
		600	1,0402	0,0247
		800	1,0473	0,0313
		1000	1,0541	0,0375
		1100	1,0573	0,0405
	45	1	1,0064	
		200	1,0142	0,0076
		400	1,0217	0,0149
		600	1,0290	0,0219
		800	1,0361	0,0286
		1000	1,0425	0,0345
		1100	1,0457	0,0375
0,517	20	1	1,0067	
		200	1,0158	0,0089
		400	1,0243	0,0171
		600	1,0326	0,0250
		800	1,0405	0,0324
		1000	1,0478	0,0392
		1100	1,0515	0,0425
	45	1	0,9986	
		200	1,0081	0,0093
		400	1,0171	0,0181
		600	1,0252	0,0259
		800	1,0323	0,0326
		1000	1,0391	0,0389
		1100	1,0422	0,0418
0,262	20	1	1,0025	
		200	1,0117	0,0091
		400	1,0203	0,0174
		600	1,0285	0,0252
		800	1,0361	0,0324
		1000	1,0432	0,0390
		1100	1,0467	0,0422
	45	1	0,9946	
		200	1,0045	0,0098
		400	1,0120	0,0171
		600	1,0193	0,0242
		800	1,0265	0,0310
		1000	1,0337	0,0378
		1100	1,0366	0,0405

**Плотность и относительный декремент объема растворов KCl  
при соответствующих концентрации, температуре и давлении**

Концентрация раствора, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{н/м}^2$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta v/v$ (1 бар)	
1,037	20	1	1,0460		
		200	1,0570	0,0103	
		400	1,0625	0,0180	
		600	1,0726	0,0247	
		800	1,0798	0,0313	
		1000	1,0866	0,0373	
	45	1	1,0358		
		200	1,0461	0,0097	
		400	1,0541	0,0173	
		600	1,0613	0,0240	
		800	1,0681	0,0301	
		1000	1,0745	0,0359	
	0,524	20	1	1,0227	
			200	1,0321	0,0090
400			1,0403	0,0169	
600			1,0480	0,0240	
800			1,0552	0,0307	
1000			1,0623	0,0372	
45		1	1,0129		
		200	1,0208	0,0077	
		400	1,0286	0,0152	
		600	1,0360	0,0222	
		800	1,0431	0,0289	
		1000	1,0498	0,0351	
0,264		20	1	1,0106	
			200	1,0191	0,0083
	400		1,0270	0,0174	
	600		1,0348	0,0234	
	800		1,0422	0,0303	
	1000		1,0493	0,0369	
	45	1	1,0024		
		200	1,0098	0,0073	
		400	1,0175	0,0148	
		600	1,0247	0,0217	
		800	1,0316	0,0283	
		1000	1,0386	0,0346	



**Плотность и относительный декремент объема растворов NaCl  
при соответствующих концентрации, температуре и давлении**

Концентрация раствора, моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{н/м}^2$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta v/v$ (1 бар)
1,006	20	1	1,0386	
		200	1,0472	0,0082
		400	1,0551	0,0156
		600	1,0625	0,0224
		800	1,0695	0,0288
		1000	1,0766	0,0352
		1100	1,0793	0,0377
	45	1	1,0291	
		200	1,0372	0,0078
		400	1,0450	0,0152
		600	1,0521	0,0218
		800	1,0591	0,0283
		1000	1,0656	0,0342
		1100	1,0688	0,0372
0,507	20	1	1,0188	
		200	1,0276	0,0085
		400	1,0357	0,0163
		600	1,0433	0,0234
		800	1,0506	0,0302
		1000	1,0575	0,0365
		1100	1,0608	0,0396
	45	1	1,0098	
		200	1,0190	0,0089
		400	1,0268	0,0165
		600	1,0341	0,0234
		800	1,0410	0,0298
		1000	1,0477	0,0361
		1100	1,0508	0,0390
0,219	20	1	1,0087	
		200	1,0155	0,0099
		400	1,0236	0,0145
		600	1,0312	0,0218
		800	1,0388	0,0290
		1000	1,0460	0,0356
		45	1	1,0011
	200		1,0098	0,0086
	400		1,0178	0,0164
	600		1,0255	0,0237
	800		1,0325	0,0304
	1000		1,0391	0,0365
	1100		1,0423	0,0396

На рис. 1—3 показаны изотермы в координатах плотность — давление для соответствующих водных растворов, а в табл. 1—3 — значения плотности и относительных декрементов объема

$$\frac{\Delta v}{v (1 \text{ бар})} = 1 - \frac{\rho}{\rho (1 \text{ бар})}$$

для «круглых» значений давления.

В литературе имеются данные о плотности водных растворов хлоридов аммония, натрия и калия только до давлений порядка 9—210 бар, поэтому провести сравнение с данными других авторов не удалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борзунов В. А., Разумихин В. Н. Труды ВНИИФТРИ, вып. 75 (135), 134 (1964).
2. Разумихин В. Н. Труды ВНИИФТРИ, вып. 46 (106), 96 (1960).

УДК 541.11

*Р. И. Жукова, М. Г. Каганер, Н. В. Маркелова*

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ ПРИ СЖАТИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ 180—200°К

Данные о теплопроводности анизотропных материалов в условиях сжатия необходимы при тепловых расчетах изолирующих элементов конструкций, несущих нагрузку.

Теплопроводность некоторых ориентированных конструкционных пластиков при сжатии до 20—30  $\text{Мн/м}^2$  определена нами на установке, устройство которой описано в работе [1]. На верхнем конце образца, имевшего форму цилиндра диаметром 20—25 мм, поддерживали температуру около 285°К, на нижнем — 90—92°К. Тепло, проходящее по образцу, определяли по количеству жидкого кислорода, испарившегося из камеры, с помощью которой охлаждали нижний конец образца. Образец сжимали с помощью рычажной системы.

Опыты проводили в условиях длительного нагружения, поскольку с течением времени теплопроводность образца, находящегося в сжатом состоянии, медленно растет, приближаясь к постоянной величине, что объясняется пластичностью исследованных материалов. Длительность эксперимента при одной и той же нагрузке составляла от 3 до 12 суток. Проведенные эксперименты имели погрешность в среднем не более 10%.

Установлено, что сжатие до 20  $\text{Мн/м}^2$  приводит к росту теплопроводности в направлении, перпендикулярном оси волокон, примерно на 50%, теплопроводность же в направлении, параллельном оси волокон, при этом возрастает в меньшей степени, а именно на 10—15%. Факт возрастания коэффициента теплопроводности  $\lambda$  при сжатии можно объяснить уменьшением термического сопротивления в контактах между волокнами наполнителя, уменьшением объема пузырьков газа, находящегося в слое связующего, а также отчасти увеличением коэффициента теплопроводности газа и уменьшением толщины пленки связующего.

Полученные экспериментальные данные о теплопроводности в направлении, перпендикулярном волокнам, для текстолита, стеклотекстолита и некоторых стеклопластиков на основе эпоксидной смолы представлены в таблице.

Исследовались слоистые пластики двух композиций: однонаправленные, изготовленные прессованием из лент, в которых волокна

**Коэффициент теплопроводности различных материалов в зависимости от удельной нагрузки**

Материал	Процесс	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Удельная нагрузка Мн/м <sup>2</sup>	$\lambda$ вт/(м. град)
Текстолит ПТК	Нагружение	1400	1,5	0,18
			4,8	0,21
9,5			0,23	
15,2			0,24	
20,0			0,26	
	Разгружение		6,4	0,23
Стеклотекстолит КАСТ	Нагружение	1700	1,9	0,20
			5,7	0,23
			11,4	0,24
			22,9	0,28
Стеклопластик АГ-4с однаосиленный	Нагружение	1800	1,2	0,29
			5,1	0,32
			15,9	0,37
			20,4	0,41
Высокопрочный стекло- пластик на эпоксидной смоле одноосиленный	Нагружение	1950	1,2	0,18
			9,4	0,23
			12,9	0,25
			14,8	0,26
			15,4	0,26
23,0	0,26			
Стеклопластик СВМ равнопрочный	Нагружение	2000	9,6	0,19
			18,7	0,25
	Разгружение		9,6	0,23
			1,3	0,14

расположены параллельно друг другу и имеют одно направление, и равнопрочные, изготовленные путем пропитки ткани или шпона, имеющих перекрестную структуру. Для двух опытов в таблице представлены данные о теплопроводности при разгрузке от нагрузки  $\sim 20$  Мн/м<sup>2</sup>. Разность значений теплопроводности при одной и той же нагрузке в условиях разгрузки и нагружения объясняется наличием остаточной деформации слоя связующего.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Каганер М. Г., Жукова Р. И. ИФЖ, т. XI, № 3, 1966.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>I. Воздух и его основные компоненты</b>	
А. А. Вассерман, В. И. Недоступ, В. Ф. Погорелов. Об одном способе определения термических свойств малоисследованных жидкостей . . . . .	5
Е. В. Поляков, Д. С. Циклис. Корреляция мольных объемов азота и его термодинамические свойства. . . . .	11
Д. С. Циклис, Е. В. Поляков. Определение сжимаемости газов методом вытеснения . . . . .	21
<b>II. Водород и одноатомные газы</b>	
Я. З. Казавчинский, Л. С. Сердюк. Единое уравнение состояния для параводорода . . . . .	29
Л. С. Сердюк. Термодинамические свойства параводорода при температурах до 1500°К и давлениях до 5000 бар . . . . .	39
Ю. В. Мамонов, С. А. Улыбин. Вязкость нормального водорода в состоянии разреженного газа . . . . .	54
В. Е. Люстерник, Ю. В. Мамонов. Корректировка опытных значений вязкости параводорода . . . . .	64
В. И. Кудашев, В. Н. Таран. I. Уравнение состояния гелия при давлениях до 1000 бар в интервале температур 20—1500°К . . . . .	75
В. Н. Таран. II. Единое уравнение состояния жидкого и газообразного гелия . . . . .	78
В. А. Рабинович, Л. С. Векслер. Термодинамические свойства неона, аргона, криптона и ксенона в состоянии насыщения . . . . .	83
Е. В. Оносовский, А. И. Мороз. Экспериментальные $p, v, T$ -данные для неона в области температур 65—273°К и давлений до 250 бар . . . . .	95
Е. В. Поляков, Д. С. Циклис. Мольные объемы и термодинамические свойства аргона при давлениях до 10000 атм и температурах до 400°С . . . . .	102
В. А. Рабинович, О. М. Олейник-Дзядик. Экспериментальная установка для определения изохорной теплоемкости жидкостей и газов в широком диапазоне параметров . . . . .	106
А. И. Мороз, Е. В. Оносовский, С. Б. Мильман. Криостат для экспериментального исследования сжимаемости газов при низких температурах . . . . .	112
В. А. Рабинович, В. А. Крючков. Обзор и обобщение данных о вязкости разреженных газов гелиевой группы . . . . .	118
<b>III. Углеводороды и их производные</b>	
В. А. Загорученко, А. М. Журавлев. Опорные значения удельных объемов метана . . . . .	133
Ю. Р. Чашкин, В. А. Смирнов, А. В. Воронель. Изучение формы кривой сосуществования этана вблизи критической точки методом квазистатических термограмм . . . . .	139

В. А. Борзунов, В. Н. Разумихин, В. А. Стекольников. Измерение плотности нормального гексана и дистиллированной воды при давлениях до 10000 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	146
Е. А. Смоленский, Л. В. Кочарова. Энтальпии образования алкилбензолов $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	152
П. А. Котляревский, В. Б. Дерман. Критическая температура и температура кипения бензола и его фторпроизводных	155
В. П. Онищенко, В. А. Абовский. Термодинамические функции фторированных бензолов в идеально-газовом состоянии	159
И. И. Перельштейн. Экспериментальное исследование сжимаемости фреона-12	172
З. И. Геллер, Р. К. Никульшин, Н. И. Пятницкая. Вязкость бромированных фреонов	180
А. А. Тарзиманов, В. Е. Маширов. Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности паров n-алканов, спиртов и кислот	183
Г. Х. Мухамедзянов. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности органических жидкостей	193

#### IV. Двуокись углерода

В. А. Кириллин, С. А. Улыбин, Е. П. Жердев. Экспериментальное исследование плотности двуокиси углерода	206
Е. А. Головский, В. А. Цымарный. Термодинамические свойства жидкой двуокиси углерода	213
П. М. Кессельман, В. Р. Каменецкий. Теплопроводность двуокиси углерода в околокритическом районе	220
П. М. Кессельман, П. А. Котляревский. Термодинамические свойства диссоциированной двуокиси углерода	227

#### V. Металлы и их соединения

Л. Р. Фокин, А. Т. Яковлев. О коэффициенте термического расширения ртути в интервале температур 0—350°C	233
Р. П. Юрчак, Б. П. Смирнов. Измерение теплопроводности и числа Лоренца электропроводящих материалов в твердом и жидком состояниях в широком интервале температур	238
Л. А. Нисельсон, Т. Д. Соколова, Р. К. Николаев. Ортобарические плотности и критические параметры ряда высших бромидов и йодидов элементов III и IV групп периодической системы	246

#### VI. Смеси, растворы и материалы

А. Н. Бережной. Коэффициенты диффузии паров в газах при нормальном давлении	256
Д. С. Циклис, Л. Р. Линшиц, И. Б. Родкина. Измерение мольных объемов газовых смесей при высоких давлениях	268
А. Л. Сейфер, В. Н. Разумихин, Н. А. Неволлина, В. А. Борзунов. Плотность водных растворов некоторых сильных электролитов при давлениях до 1200 бар	276
Р. И. Жукова, М. Г. Каганер, Н. В. Маркелова. Теплопроводность некоторых ориентированных пластиков при сжатии и температуре 180—200°K	281

### Теплофизические свойства веществ и материалов

#### Выпуск 2

Редактор В. С. Шуб

Обложка художника Н. А. Савенко

Технический редактор А. Е. Матвеева

Корректор В. М. Смирнова

Т-01846 Сдано в набор 20/V 1969 г. Подписано в печать 4/II 1970 г. Формат 70×108/16  
 18,75 п. л. 22,7 уч.-изд. л. Тираж 5000 экз. Зак. 851 Изд. № 1787/8  
 Цена в перепл. 1 р. 12 к. Бумага типографская № 1  
 Издательство стандартов. Москва, К-1, ул. Щулева, 4

УДК 541.27

**Об одном способе определения термических свойств малоисследованных жидкостей.** Вассерман А. А., Недоступ В. И., Погорелов В. Ф. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 5—11.

Изложен способ получения  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данных малоисследованных жидкостей, основанный на использовании закона соответственных состояний и данных для хорошо изученного базисного вещества. Сущность способа заключается в экстраполяции сверхкритических изотерм исследуемого вещества в область высоких плотностей с последующим построением изохоры жидкости на основании экстраполированных величин и данных в состоянии насыщения. Для обеспечения достоверной конфигурации изохор привлекаются сведения о термических свойствах базисного вещества.

Предлагаемый способ применен для получения опорной сетки  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данных жидкого воздуха в интервале температур 75—140°K и приведенных плотностей 1,4—2,8 г/см<sup>3</sup>.

Таблиц 3, рисунков 3, библиография из 5 наименований.

УДК 541.27

**Корреляция мольных объемов азота и его термодинамические свойства.**

Поляков Е. В., Циклис Д. С. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 11—21.

Показано, что имеющиеся в литературе уравнения состояния для азота при высоких давлениях и температурах не передают его свойств с точностью, равной точности эксперимента.

Применено уравнение Тэйта, использовавшееся ранее для передачи данных о сжимаемости жидкостей. По уравнению Тэйта рассчитаны мольные объемы азота в интервале температур 0—400°С и давлений 3000—12000 кг/см<sup>2</sup>. Отклонения рассчитанных по уравнению Тэйта величин от измеренных экспериментально не превышают 1,2%.

Таблиц 5, рисунков 6, библиография из 36 наименований.

УДК 541.11

**Определение сжимаемости газов методом вытеснения.** Циклис Д. С., Поляков Е. В. «Физические константы и свойства вещества», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 21—28.

Предложен дифференциальный метод измерения сжимаемости газов, названный методом вытеснения. Показано, что метод вытеснения позволяет быстро, с погрешностью до  $\pm 0,3\%$ , измерять мольные объемы газов при давлениях до 10000 атм и температурах до 400°С. Поправки на барическую и термическую деформации пьезометра и поправки, обусловленные наличием в установке балластных объемов и неравномерностью температурного поля по длине пьезометра, при этом автоматически исключаются.

Анализ погрешностей опыта, данный в статье, показывает, что метод вытеснения желательно применять при высоких и сверхвысоких давлениях.

Таблиц 3, рисунков 4, библиография из 15 наименований.

УДК 541.27

**Единое уравнение состояния для параводорода.** Казавчинский Я. З., Сердюк Л. С. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 29—39.

Показано, что разность коэффициентов сжимаемости пара- и нормального водорода при одинаковых плотностях и температурах доходит до 3% на критической изотерме и убывает с повышением температуры. При температурах выше 75°K эта разность не превышает погрешности эксперимента, что позволило при высоких температурах, где  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -измерения для параводорода отсутствуют, использовать данные для нормального водорода при составлении уравнения состояния.

По новой методике составлено единое уравнение состояния параводорода, справедливое в широком диапазоне параметров. Определены величины второго вириального коэффициента и найдены силовые постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса, с помощью которых вириальный коэффициент экстраполирован вверх по температурам.

Таблиц 3, рисунков 5, библиография из 23 наименований.



#### УДК 541.27

**Термодинамические свойства параводорода при температурах до 1500°K и давлениях до 5000 бар.** Сердюк Л. С. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 39—54.

Приведены таблицы значений мольного объема, энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости для параводорода в интервале температур 14—1500°K и до давлений 5000 бар, рассчитанные с помощью уравнения состояния.

Таблиц 2, рисунков 1, библиография из 9 наименований.

#### УДК 541.11

**Вязкость нормального водорода в состоянии разреженного газа.** Мамонов Ю. В., Улыбин С. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 54—64.

Выполнено обобщение опытных данных о вязкости водорода. Приведены результаты обработки и анализа экспериментальных измерений вязкости разреженного нормального водорода в широком интервале температур.

Таблиц 2, рисунков 1, библиография из 64 наименований.

#### УДК 541.11

**Корректировка опытных значений вязкости параводорода.** Люстерник В. Е., Мамонов Ю. В. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 64—74.

Проведен анализ метода пьезоэлектрического вискозиметра, примененного американским исследователем Диллером для изучения вязкости параводорода в широкой области температур и давлений, и выявлен источник систематической погрешности этого метода. Предложен способ введения поправки к экспериментальным данным. Приведены исправленные значения вязкости водорода.

Таблиц 3, рисунков 3, библиография из 19 наименований.

#### УДК 541.27

**Уравнение состояния гелия при давлениях до 1000 бар в интервале температур 20—1500°K.** Кудашев В. И., Таран В. Н. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 75—78.

Дан анализ изохорных сечений термодинамической поверхности гелия при высоких приведенных температурах и установлена форма уравнения состояния, в котором в качестве температурной функции используется второй вириальный коэффициент. По опытным данным определены элементарные функции уравнения. Установлен нижний температурный предел справедливости уравнения данной формы, равный 20°K.

Таблиц 2, рисунков 1, библиография из 15 наименований.

#### УДК 541.27

**Единое уравнение состояния жидкого и газообразного гелия.** Таран В. Н. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 78—83.

Получено уравнение состояния гелия, справедливое во всей однофазной области от 2,25 до 1500—2000°K, включая кривую насыщения. Проведено сопоставление с опытными величинами, которое показало, что точность уравнения соответствует точности экспериментальных данных. Показано, что наиболее чувствительным критерием достоверности уравнения состояния является совпадение калорических величин, особенно изохорной теплоемкости.

Таблиц 1, рисунков 2, библиография из 19 наименований.





#### УДК 541.11

**Термодинамические свойства неона, аргона, криптона и ксенона в состоянии насыщения.** Рабинович В. А., Векслер Л. С. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 83—95

Выделены наиболее достоверные величины на основании критического анализа экспериментальных данных о давлении насыщенного пара и ортобарических плотностях пара и жидкости на линии насыщения четырех инертных газов (неон, аргон, криптон и ксенон). Составлено уравнение для давления насыщенных паров. Приведены таблицы значений давления пара, плотностей и удельных объемов жидкости и газа, а также теплот парообразования четырех инертных газов во всем интервале состояния насыщения от тройной до критической точки.

Таблиц 7, рисунков 4, библиография из 57 наименований.

#### УДК 541.11

**Экспериментальные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные для неона в области температур 65—273°К и давлений до 250 бар.** Оносовский Е. В., Мороз А. И. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 95—102

Показана необходимость уточнения и пополнения литературных данных о сжимаемости неона. Изложена экспериментальная методика и приведены в виде таблиц опытные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -данные для неона в интервале температур 65—273°К и давлений до 250 бар.

При обработке опытных данных учтено и оценено влияние ряда факторов, зависящих от температуры, давления и так называемого балластного объема пьезометра.

Таблиц 6, рисунков 3, библиография из 18 наименований.

#### УДК 541.11

**Мольные объемы и термодинамические свойства аргона при давлениях до 10000 атм и температурах до 400°С.** Поляков Е. В., Циклис Д. С. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 102—106

Представлены измерения мольных объемов аргона в интервале температур 100—400°С и давлений 1500—10000 атм. По экспериментальным данным подобраны коэффициенты уравнения состояния Тейта и рассчитаны термодинамические свойства аргона в том же интервале температур и до давлений 12000 атм.

Таблиц 5, рисунков 3, библиография из 36 наименований.

#### УДК 541.11

**Экспериментальная установка для определения изохорной теплоемкости жидкостей и газов в широком диапазоне параметров.** Рабинович В. А., Олейник-Дзядик О. М. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 106—112

Описаны методика и созданная установка для определения изохорной теплоемкости жидкостей и газов в интервале температур 80—450°К при давлениях до 300 бар.

Оценена возможная погрешность измерения теплоемкости.

Рисунков 2, библиография из 4 наименований.

#### УДК 541.11

**Криостат для экспериментального исследования сжимаемости газов при низких температурах.** Мороз А. И., Оносовский Е. В., Мильман С. Б. «Физические константы и свойства веществ и материалов», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов»; вып. 2, 1969, стр. 112—118

Описана конструкция криостата с незгруженным пьезометром постоянного объема и автоматическим поддержанием заданной температуры. Описываемый криостат обладает малой тепловой инерционностью, благодаря которой он сразу же «входит в режим», обеспечивая точность поддержания температуры в пределах  $\pm 0,02$  град.

Рисунков 4, библиография из 9 наименований.



#### УДК 541.27

**Обзор и обобщение данных о вязкости разреженных газов гелиевой группы.** Рабинович В. А., Крючков В. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 118—132

Рассмотрены и проанализированы работы, посвященные экспериментальному определению вязкости неона, аргона, криптона и ксенона при давлениях  $P \ll 1$  атм. На основании графоаналитической обработки исходных данных получены опорные кривые, оптимальным образом осредняющие наиболее достоверные величины. Для каждого из веществ составлены аналитические зависимости вязкости от температуры, по которым рассчитаны значения  $\eta_T$  в интервале температур от тройных точек до 1300°K.

Таблиц 3, рисунков 3, библиография из 23 наименований.

#### УДК 541.11

**Опорные значения удельных объемов метана.** Загорученко В. А., Журавлев А. М. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 133—139

Получена на основании анализа и графоаналитического согласования известных литературных данных о сжимаемости метана опорная сетка удельных объемов в интервале температур 100—800°K и давлений 1—1000 бар.

Приведено подробное сопоставление опорных величин с экспериментальными данными различных авторов.

Таблиц 7, библиография из 21 наименования.

#### УДК 541.11

**Изучение формы кривой сосуществования этана вблизи критической точки методом квазистатических термограмм.** Чашкин Ю. Р., Смирнов В. А., Воронель А. В. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 139—145

Обсужден вопрос о форме пограничной кривой вблизи критической точки жидкость—пар. Предложен новый метод исследования пограничной кривой—метод квазистатических термограмм. Измерены параметры кривой сосуществования этана в области плотностей  $\rho_{кр} \pm 10\%$ . Форма пограничной кривой в координатах  $T-\rho$  близка к параболе второй степени в области  $\rho_{кр} \pm 7\%$ . Определены критические параметры этана:

$$T_{кр} = 305,50 \pm 0,01^\circ\text{K}; \rho_{кр} = 0,2051 \text{ г/см}^3 \pm 0,3\%$$

Таблиц 1, рисунков 5, библиография из 20 наименований.

#### УДК 541.11

**Измерение плотности нормального гексана и дистиллированной воды при давлениях до 10000 кг/см<sup>2</sup>.** Борзунов В. А., Разумихин В. Н., Стекольников В. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 146—152

Описана установка для измерения плотности маловязких жидкостей при давлениях до 10000 кг/см<sup>2</sup> методом гидростатического взвешивания. В интервале температур от 20 до 65°С и до давлений 10000 кг/см<sup>2</sup> определены плотности дистиллированной воды и нормального гексана. Данные табулированы и аппроксимированы уравнениями типа Тэйта.

Таблиц 3, рисунков 2, библиография из 2 наименований.

#### УДК 541.27

**Энтальпии образования алкилбензолов C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>.** Смоленский Е. А., Кочарова Л. В. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 152—155

Рассмотрен метод расчета теплот образования алкилбензолов и приведены результаты расчета энтальпии образования всех изомеров C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>.

Библиография из 2 наименований.



**Критическая температура и температура кипения бензола и его фторпроизводных.** Котляревский П. А., Дерман В. Б. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 155—159

Проведен анализ литературных данных о температурах кипения и критических температурах бензола и его фторпроизводных. Проанализированы существующие расчетные методы определения критической температуры. Наиболее надежные методы скорректированы в применении к исследуемым веществам.

Рассчитаны критические температуры для всех изомеров исследуемого ряда. Показано хорошее согласие полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Приведены принятые значения температур кипения и критических температур для исследуемых веществ.

Таблиц 1, рисунков 2, библиография из 36 наименований.

**Термодинамические функции фторированных бензолов в идеально-газовом состоянии.** Онищенко В. П., Абовский В. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 159—172

Произведено перенесение некоторых частот на основании анализа спектральных данных и отнесений различных авторов в колебательных спектрах фторированных бензолов. Ненаблюдаемые колебания отнесены к условным значениям частот. В приближении «гармонический осциллятор-жесткий ротатор» рассчитаны термодинамические функции фторированных бензолов (ряд  $C_6H_6-C_6F_6$ ) в идеально-газовом состоянии для интервала температур 200—1200°K. Вычислены теплоты образования, с использованием которых рассчитаны составы смеси изомеров положения ди-, три-, тетрафторбензолов. Результаты представлены в виде таблиц и полиномов.

Таблиц 4, библиография из 25 наименований.

**Экспериментальное исследование сжимаемости фреона-12.** Перельштейн И. И. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 172—180

Описана экспериментальная методика определения удельных объемов в интервале температур от —35 до +200°С и давлений от 0,5 до 100 кг/см<sup>2</sup>.

Приведены результаты измерений сжимаемости фреона-12 в интервале температур 67—198°С и давлений 8—87 кг/см<sup>2</sup>. Погрешность определения удельных объемов оценивается в 0,2%.

В пределах точности выполненных исследований данные настоящей работы и других авторов удовлетворительно согласуются между собой.

Таблиц 1, рисунков 5, библиография из 9 наименований.

**Вязкость бромированных фреонов.** Геллер З. И., Никульшин Р. К., Пятницкая Н. И. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 180—183

Проведено экспериментальное определение вязкости бромированных фреонов в жидкой фазе на линии насыщения. После графической обработки опытных данных рассчитаны значения вязкости при температурах от 193 до 313°K и составлены таблицы с интервалом температурных данных два градуса.

Таблиц 2, рисунков 1, библиография из 4 наименований.



## УДК 541.11

**Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности паров n-алканов, спиртов и кислот.** Тарзиманов А. А., Маширов В. Е. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 183—193

Представлены результаты экспериментального исследования коэффициента теплопроводности n-алканов: гептана, ундекана, тетрадекана, гексадекана и октадекана; спиртов: метилового, этилового, пропилового, бутилового, гептилового и децилового; кислот: уксусной, пропионовой, масляной, капроновой, каприловой и ундекановой в парообразном состоянии на установке по методу нагретой нити. Приведены данные, показывающие сильную зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  от давления  $p$ , для паров спиртов и кислот вблизи  $t_{кип}$ . Найдено аномальное изменение  $\lambda$  с изменением температуры для спиртов и особенно для кислот при  $p=1$  атм. Из анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что с ростом молекулярного веса  $M$   $\lambda$  спиртов и кислот приближается к  $\lambda$  n-алканов с тем же молекулярным весом, и при  $M \geq 150$  практически совпадает. Проведено сравнение полученных результатов с данными других исследователей.

Таблиц 1, рисунков 8, библиография из 18 наименований.

## УДК 541.11

**Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности органических жидкостей.** Мухамедзянов Г. Х. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 193—205

Проведены результаты исследования коэффициента теплопроводности  $\lambda$  пяти гомологических рядов органических жидкостей: предельных углеводородов, нормальных спиртов, предельных одноосновных кислот, сложных эфиров предельных одноосновных кислот и простых эфиров.

Измерения проводились методом нагретой нити в диапазоне температур 0—200°C. Максимальная погрешность опытов оценена в 1,5%. Проведены сравнения полученных данных с результатами измерений авторов.

Показано, что с повышением температуры  $\lambda$  уменьшается. Установлено, что изменение температурного коэффициента теплопроводности для неассоциированных и ассоциированных жидкостей с увеличением числа атомов углерода в молекуле имеет различный характер.

В результате обобщения опытных данных получены уравнения для описания зависимости коэффициентов теплопроводности от температуры и состава.

Таблиц 8, рисунков 5, библиография из 15 наименований.

## УДК 541.11

**Экспериментальное исследование плотности двуокиси углерода.** Кириллин В. А., Улыбин С. А., Жердев Е. П. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 206—212

Описана экспериментальная установка для определения сжимаемости двуокиси углерода в широких интервалах температур и давлений. Приведено более 110 новых значений плотности  $CO_2$  в интервале температур 40—140°C, при давлениях до 500 бар.

Отклонения полученных значений от данных других авторов не превышают 0,2% вдали от критической точки.

Таблиц 4, рисунков 2, библиография из 9 наименований.

## УДК 541.11

**Термодинамические свойства жидкой двуокиси углерода.** Головский Е. А., Цымарный В. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 213—220

Представлены коэффициенты простого уравнения, описывающего с погрешностью не более 0,1% (по плотности) удельные объемы жидкой двуокиси углерода в интервале температур от +30 до -55°C при давлениях до 600 бар. Приведена подробная таблица надежных значений  $\rho$ ,  $i$ ,  $s$ ,  $c_p$  по «круглым» значениям температур и давлений. Данные таблицы могут быть использованы в качестве стандартных справочных.

Таблиц 1, библиография из 7 наименований.





#### УДК 541.27

**Теплопроводность двуокиси углерода в околокритическом районе.** Кесельман П. М., Каменецкий В. Р. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 220—226

Составлено уравнение для расчета коэффициента теплопроводности двуокиси углерода по ранее предложенной авторами данной работы методике.

Полученное уравнение представляет теплопроводность сжатого газа как функцию приведенных плотности и температуры и обеспечивает хорошую сходимость расчетных и опытных данных.

Рассчитаны значения коэффициента теплопроводности в околокритическом районе ( $p=50-80$  бар,  $T=273-313^\circ\text{K}$ ).

Таблиц 1, библиография из 10 наименований.

#### УДК 541.27

**Термодинамические свойства диссоциированной двуокиси углерода.** Кесельман П. М., Котляревский П. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 227—232

Представлены исследования термодинамических свойств диссоциированной двуокиси углерода с учетом реальных компонентов при температуре до  $4000^\circ\text{K}$  и давлении до 600 бар.

Составлены таблицы термодинамических свойств и состава диссоциированной  $\text{CO}_2$ .

Приведены уравнения состояния компонентов диссоциированной  $\text{CO}_2$ .

Таблиц 6, библиография из 21 наименования.

#### УДК 541.11

**О коэффициенте термического расширения ртути в интервале температур  $0-350^\circ\text{C}$ .** Фокин Л. Р., Яковлев А. Т. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 233—238

Проанализированы опытные данные о коэффициенте термического расширения  $\alpha$  ртути до  $t=350^\circ\text{C}$ , приведенные Битти с соавторами. Выполнена новая статистическая обработка опытных данных, в результате которой оказалось, что полученная Битти зависимость  $\alpha(t)$  систематически отклоняется от наиболее вероятной.

Определены погрешности плотности ртути  $\Delta\rho$ , по сравнению с которыми  $\Delta\rho$ , приведенные в таблицах Бигга, оказались при  $t \geq 50^\circ\text{C}$  завышенными в среднем в два раза.

Таблиц 2, рисунков 1, библиография из 6 наименований.

#### УДК 541.11

**Измерение теплопроводности и числа Лоренца электропроводящих материалов в твердом и жидком состояниях в широком интервале температур.** Юрчак Р. П., Смирнов Б. П. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 238—245

Описан новый метод измерения теплопроводности и числа Лоренца электропроводящих материалов. Метод основан на измерении малого изменения сопротивления, вызванного перегревом пропускаемого через образец постоянного тока. Приведены результаты опробования установки на жидком олове и ртути, а также результаты измерений теплопроводности и числа Лоренца твердого и жидкого галлия и индия в широком интервале температур.

Таблиц 2, рисунков 3, библиография из 17 наименований.

#### УДК 541.11

**Ортобарические плотности и критические параметры ряда высших бромидов и йодидов элементов III и IV групп периодической системы.** Нисельсон Л. А., Соколова Т. Д., Николаев Р. К. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 246—255.

Приведены экспериментальные данные о плотности в жидком и парообразном состоянии ряда высших бромидов и йодидов элементов III и IV групп периодической системы.

Из ортобарических кривых плотности определены для этих соединений их критические температуры и плотности. Данные о плотности жидкости и пара представлены интерполяционными уравнениями.

Таблиц 10, рисунков 1, библиография из 23 наименований.



#### УДК 541.11

**Коэффициенты диффузии паров в газах при нормальном давлении.** Бережной А. Н. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 256—268

Приведены коэффициенты диффузии паров различных веществ в газах (62 бинарные смеси), рассчитанные по обобщенной зависимости энтропийным методом. Расчеты охватывают интервал от температур насыщения соответствующих веществ до  $-60^{\circ}\text{C}$  при нормальном давлении.

Материал представлен в виде таблицы.

Библиография из 21 наименования.

#### УДК 541.11

**Измерение мольных объемов газовых смесей при высоких давлениях.** Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Родкина И. Б. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 268—275

Измерены методом Барнетта на созданной авторами экспериментальной установке мольные объемы азото-водородной смеси (1:3), содержащей 5,2 мол.% метана и 9,2 мол.% аргона при температурах 50; 100 и  $150^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 560 атм.

Определены также мольные объемы указанной смеси, содержащей от 5 до 60 мол.% аммиака при температурах 75; 100; 150; 200 и  $250^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 400—600 атм. Погрешность измерений не превышает 0,3%.

Таблиц 1, рисунков 8, библиография из 8 наименований.

#### УДК 541.11

**Плотность водных растворов некоторых сильных электролитов при давлениях до 1200 бар.** Сейфер А. Л., Разумихин В. Н., Неволлина Н. А., Борзунов В. А. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 276—281

Определены методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,02—0,05% плотности водных растворов хлоридов калия, натрия и аммония концентраций 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л при температурах 20 и  $45^{\circ}\text{C}$  в диапазоне давлений 1200 бар. Данные табулированы.

Таблиц 3, рисунков 3, библиография из 2 наименований.

#### УДК 541.11

**Теплопроводность некоторых ориентированных пластиков при сжатии и температуре 180—200°K.** Жукова Р. И., Каганер М. Г., Маркелова Н. В. «Физические константы и свойства веществ», сб. ГСССД «Теплофизические свойства веществ и материалов», вып. 2, 1969, стр. 281—282

В работе представлены экспериментальные данные о коэффициенте теплопроводности некоторых ориентированных пластиков при температуре 180—200°K. Показано, как изменяется теплопроводность рассмотренных в статье материалов в зависимости от удельной нагрузки.

Таблиц 1, библиография из 1 наименования.



ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Место опечатки	Напечатано	Должно быть
Стр. 93, последняя графа табл. 7, строка 14 сверху	91,38	90,38
Стр. 99, табл. 2, графа 5, строка 3 снизу	227,93	227,94
Стр. 99, табл. 3, графа 7, строка 2 сверху	0,6504	0,6604
Стр. 99, табл. 3 последние две строки левой половины таблицы	59,02 80,31 0,6528 1,0303 117,37 154,4 0,6754 1,0660	59,02 80,31 0,6528 1,0303
Последняя строка правой половины таблицы	117,21 154,2 0,6753 1,0658	117,21 154,2 0,6753 1,0658 117,37 154,4 0,6754 1,0660
Стр. 135, табл. 2, последняя строка	0,005454	0,002454
Стр. 138, табл. 6, графа 2, строка 3, 4 снизу	0,6749 0,6740	0,7649 0,7640
Стр. 150, табл. 2, графа 2, строка 4 снизу	0,864 <sub>4</sub>	0,864 <sub>9</sub>
Стр. 162, графа 1, строка 2 сверху	1, 2, 4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	1, 2, 4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>
Стр. 173, строка 4 сверху	до 0,12%	до 0,1%
Стр. 176, строка 17 снизу	откачкой вещество	откачкой освобождают исследуемое вещество
Выходные сведения	Цена в перепл. 1 р. 12 к.	1 р. 20 к.

Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2, М., Изд-во стандартов, 1970.

Зак. 851.

Цена 1 р. 20 к.

