

Д. С. ЦИКЛИС, В. Я. МАСЛЕННИКОВА, С. Я. ГЛУВКА
СЖИМАЕМОСТЬ ГЕЛИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 13 VIII 1973)

Сжимаемость гелия измерена при давлениях только до 3 кбар ⁽¹⁾ *. Это не удивительно, так как гелий разрушает сталь при высоких давлениях. Мы измерили *PVT* данные для гелия при давлениях до 7 кбар в интервале температур 20—150° С, применив и усовершенствовав метод пьезометра переменного объема ^(3, 4).

Принцип метода состоит в том, что в металлический пьезометр, опущенный в стакан со ртутью и находящийся в сосуде высокого давления, подают газ под начальным давлением ~700 бар **. Устанавливают в сосуде, находящемся в термостате, температуру опыта и сжимают газ до нужного давления, вводя в сосуд передающую давление жидкость (здесь смесь керосина и трансформаторного масла) мультипликатором.

После установления термического и барического равновесия выпускают из пьезометра порцию сжатого газа в стеклянные калиброванные сосуды и измеряют его количество. Во время выпуска газа поддерживают давление в пьезометре строго постоянным, перемещая непрерывно поршни мультипликатора и измеряя это перемещение указателем положения поршня. Величина перемещения поршня и есть мера объема жидкости, перешедшей из цилиндра мультипликатора в сосуд высокого давления вместо выпущенного из пьезометра газа. Объем жидкости при давлении и температуре опыта, деленный на число молей выпущенного газа, и есть мольный объем гелия.

Для измерения был использован гелий чистотой 99,95 %. Температуру термостата измеряли Pt—PtRh термопарой и поддерживали постоянной с точностью 0,1° С. Давление измеряли манганиновым манометром, откалиброванным по поршневому манометру класса 0,1% во Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений. Диаметр поршня измеряли с точностью 0,04%, перемещение его с точностью 0,17%. Учитывая поправку на всестороннее сжатие поршня ⁽⁵⁾, изменение объема жидкости, передающей давление, с температурой при переходе из мультипликатора в колонку ⁽⁶⁾. По нашему расчету среднеквадратичная ошибка измерения мольного объема при давлениях ниже 1 кбар равна 0,5% и уменьшается до 0,3% при давлении 10 кбар.

Мольные объемы гелия измерены при температурах 20, 50, 100 и 150° С и давлениях от 1 до 7 кбар.

Интерполированные по графикам *PV*—*P* значения мольных объемов приведены в табл. 1.

Литературные данные ⁽⁷⁾ до давлений 1 кбар ложатся на продолжение наших кривых в пределах точности эксперимента, данные ⁽¹⁾ отличаются от наших на 1,5—2%.

Сжимаемость гелия, как и ряда других изученных ранее газов передается (с максимальным отклонением в 0,5%) уравнением Тейта ⁽⁸⁾

$$V = V_0 \left[1 - C \ln \frac{B+P}{B+P_0} \right],$$

* Бриджмен ⁽²⁾ в 1924 г. опубликовал данные об объемах гелия при давлениях от 3 до 15 кбар, но его измерения неточны.

** Таким образом, сжатый гелий соприкасается только с головкой затвора.

Таблица 1

Значения мольных объемов гелия V , см³/моль

P , кбар	$T = 20^\circ$		$T = 50^\circ$		$T = 100^\circ$		$T = 150^\circ$	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,0	35,44		37,94		42,07		46,24	
1,5	27,02		28,66		31,39		34,16	
2,0	22,56		23,85		25,91		28,00	
2,5	19,30		20,87		22,54		24,16	
3,0	17,96	17,96	18,82	18,82	20,22	20,22	21,67	21,67
3,5	16,58	16,46	17,32	17,23	18,55	18,42	19,78	19,64
4,0	15,40	15,39	16,12	16,08	17,20	17,14	18,33	18,22
4,5	14,60	14,56	15,12	15,18	16,46	16,43	17,16	17,11
5,0	13,88	13,88	14,44	14,44	15,31	15,31	16,20	16,20
5,5	13,29	13,31	13,78	13,81	14,59	14,61	15,40	15,43
6,0	12,78	12,81	13,23	13,26	13,99	14,01	14,76	14,77
6,5	12,34	12,37	12,76	12,78	13,45	13,48	14,15	14,18
7,0	11,98	11,98	12,35	12,35	13,00	13,00	13,66	13,66
8,0		11,30		11,60		12,17		12,75
9,0		10,73		10,96		11,47		11,99
10,0		10,23		10,41		10,86		11,32
12,0		9,40		9,49		9,85		10,21
15,0		8,42		8,40		8,66		8,91

Таблица 2
Коэффициенты уравнения Тейта

	$T = 20^\circ$	$T = 50^\circ$	$T = 100^\circ$	$T = 150^\circ$
B , бар	-1995	-1925	-1965	-2005
C	0,2074	0,2215	0,2257	0,2291
V_0 , см ³ /моль	17,96	18,82	20,22	21,67

где V — мольный объем гелия при условиях опыта, V_0 — мольный объем гелия, принятый за нуль отсчета, P — давление в опыте, $P_0=3000$ бар — давление, принятое за нуль отсчета, B и C — коэффициенты уравнения, значения которых приведены в табл. 2.

Поведение коэффициентов этого уравнения для гелия отличается от обычного, когда значение коэффициента B заметно изменяется с температурой, а значение коэффициента C мало или совсем не зависит от температуры и одинаково для некоторых веществ (например, для азота и аргона⁽⁹⁾). Из табл. 2 видно, что значение коэффициента B меняется всего на 3,5%, а C — на 10%. Такое поведение этих коэффициентов требует объяснения.

По уравнению Тейта мы вычислили также объемы гелия при давлениях до 15 кбар (табл. 1).

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
11 VI 1973

Институт физической химии
Академии наук Польской народной республики

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. B. Билевич, Л. А. Питаевская, ЖФХ, т. 45, 2907 (1971). ² W. Bridgmen, Proc. Am. Acad. Arts and Sci., v. 59, 173 (1924). ³ И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, ДАН, т. 78, 1169 (1951). ⁴ Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова и др., ЖФХ, т. 48, № 1, 216 (1974). ⁵ П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, 1935. ⁶ Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, С. Я. Глука, ЖФХ, т. 48, № 4 (1974). ⁷ R. Wiebe, W. Gaddy, H. Heins, J. Am. Chem. Soc., v. 53, 172 (1931). ⁸ P. C. Tart, Report on some of the Physical Properties of Water, 1888, p. 47. ⁹ Д. С. Циклис, Е. В. Поляков, ЖФХ, т. 41, 2370, 3145 (1967).