

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 ^(2, 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 определяется (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.

Значения мольных объемов гелия V , см³/моль

Таблица 1

P , кбар	$T = 20^\circ$		$T = 50^\circ$		$T = 100^\circ$		$T = 150^\circ$	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,0	35,4 ₄		37,9 ₄		42,0 ₇		46,2 ₄	
1,5	27,0 ₂		28,6 ₆		31,3 ₉		34,1 ₆	
2,0	22,5 ₆		23,8 ₅		25,9 ₁		28,0 ₀	
2,5	19,3 ₀		20,8 ₇		22,5 ₄		24,1 ₆	
3,0	17,9 ₆	17,9 ₆	18,8 ₂	18,8 ₂	20,2 ₂	20,2 ₂	21,6 ₇	21,6 ₇
3,5	16,5 ₈	16,4 ₆	17,3 ₂	17,2 ₃	18,5 ₅	18,4 ₂	19,7 ₈	19,6 ₄
4,0	15,4 ₀	15,3 ₉	16,1 ₂	16,0 ₈	17,2 ₀	17,1 ₄	18,3 ₃	18,2 ₂
4,5	14,6 ₀	14,5 ₆	15,1 ₂	15,1 ₈	16,1 ₆	16,1 ₃	17,1 ₆	17,1 ₁
5,0	13,8 ₈	13,8 ₈	14,4 ₄	14,4 ₄	15,3 ₁	15,3 ₁	16,2 ₀	16,2 ₀
5,5	13,2 ₉	13,3 ₁	13,7 ₈	13,8 ₁	14,5 ₉	14,6 ₁	15,4 ₀	15,4 ₃
6,0	12,7 ₈	12,8 ₁	13,2 ₃	13,2 ₆	13,9 ₉	14,0 ₁	14,7 ₆	14,7 ₇
6,5	12,3 ₄	12,3 ₇	12,7 ₆	12,7 ₈	13,4 ₅	13,4 ₈	14,1 ₅	14,1 ₈
7,0	11,9 ₈	11,9 ₈	12,3 ₅	12,3 ₅	13,0 ₀	13,0 ₀	13,6 ₆	13,6 ₆
8,0		11,3 ₀		11,6 ₀		12,1 ₇		12,7 ₅
9,0		10,7 ₃		10,9 ₆		11,4 ₇		11,9 ₉
10,0		10,2 ₃		10,4 ₁		10,8 ₆		11,3 ₂
12,0		9,4 ₀		9,4 ₉		9,8 ₅		10,2 ₁
15,0		8,4 ₂		8,4 ₀		8,6 ₆		8,9 ₁

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 — молярный объем гелия при условиях опыта, V_0 — молярный 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 А. В. Билевич, Л. А. Пуговская, ЖФХ, т. 45, 2907 (1971). ² W. Bridgman, 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).