

УДК 533.21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ЦИКЛИС, В. Я. МАСЛЕННИКОВА, С. Д. ГАВРИЛОВ,
А. Н. ЕГОРОВ, Г. В. ТИМОФЕЕВА

**МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 6 XI 1974)

Сжимаемость водорода измерена в основном до 1 кбара (¹). Известны всего две работы (², ³), в которых исследована сжимаемость водорода при больших давлениях (укажем, что данные Бриджмена (³) очень неточны). Такое положение, по-видимому, объясняется сложностью работы с водородом вследствие водородной коррозии сосудов высокого давления.

В данной работе авторы измерили описанным ранее (⁴) методом мольные объемы водорода при давлениях от 2 до 6 кбар при температурах 25, 50, 100 и 150° С.

В экспериментальной установке (⁴) действию одностороннего давления водорода подвергается только головка затвора. Она изготовлена из стали ЭИ-437 В. Пьезометр находится под гидростатическим давлением жидкости, уравновешивающей давление водорода внутри пьезометра. При этом головка, которая выдерживает многократное приложение давления 7–10 кбар азота, аргона и даже гелия (⁵), выходит из строя после двух–трехкратного воздействия водорода под давлением 5–6 кбар. Это и ограничило интервал давлений в исследовании.

Полученные экспериментальные данные были сглажены с помощью полинома вида

$$\frac{PV}{RT} = Z = \sum_{i=0}^4 \alpha_i (\ln P)^i. \quad (4)$$

Коэффициенты полинома находили, обрабатывая совместно полученные экспериментальные данные и данные Михельса (²), начиная со 100 бар. Было принято, что Z по данным (²) известно с точностью 0,2%, а по данным авторов с точностью 0,5%. Коэффициенты аппроксимирующего полинома приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты интерполирующего полинома и уравнения Тейта

| $t, ^\circ\text{C}$ | α_0 | $-\alpha_1$ | α_2 | $-\alpha_3 \cdot 10$ | $\alpha_4 \cdot 10^3$ | $-B, \text{кбар}$ | C |
|---------------------|------------|-------------|------------|----------------------|-----------------------|-------------------|--------|
| 25 | 6,29713 | 4,10019 | 1,20957 | 1,62244 | 8,33422 | 1,425 | 0,5341 |
| 50 | 7,32885 | 4,74262 | 1,35272 | 1,75296 | 8,89859 | 1,510 | 0,5223 |
| 100 | 10,1193 | 6,55710 | 1,78321 | 2,18898 | 10,4331 | 1,620 | 0,5104 |
| 150 | 7,99813 | 5,06976 | 1,39276 | 1,73121 | 8,38198 | 1,730 | 0,5079 |

Сглаженные значения молярных объемов (см³/моль) и коэффициентов сжимаемости Z водорода

| P , кбар | При 25° С | | При 50° С | | При 100° С | | При 150° С | |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | V | Z | V | Z | V | Z | V | Z |
| 0,5 | 65,4 ₈ | 1,32 ₁ | 69,7 ₈ | 1,29 ₈ | 78,3 ₅ | 1,26 ₃ | 86,7 ₂ | 1,23 ₂ |
| 1,0 | 40,7 ₉ | 1,64 ₆ | 42,9 ₀ | 1,59 ₇ | 47,0 ₇ | 1,51 ₇ | 51,2 ₆ | 1,45 ₇ |
| 1,5 | 32,3 ₄ | 1,95 ₇ | 33,7 ₂ | 1,88 ₃ | 36,4 ₆ | 1,76 ₃ | 39,2 ₅ | 1,67 ₄ |
| 2,0 | 27,9 ₄ | 2,25 ₄ | 28,9 ₆ | 2,15 ₆ | 31,0 ₄ | 2,00 ₁ | 33,1 ₁ | 1,88 ₂ |
| 2,5 | 25,1 ₅ | 2,53 ₇ | 25,9 ₈ | 2,41 ₈ | 27,6 ₉ | 2,23 ₂ | 29,3 ₃ | 2,08 ₄ |
| 3,0 | 23,2 ₉ | 2,80 ₇ | 23,9 ₀ | 2,66 ₀ | 25,3 ₉ | 2,45 ₅ | 26,7 ₂ | 2,27 ₈ |
| 3,5 | 21,7 ₂ | 3,06 ₇ | 22,3 ₄ | 2,91 ₀ | 23,6 ₈ | 2,67 ₂ | 24,7 ₉ | 2,46 ₆ |
| 4,0 | 20,5 ₅ | 3,31 ₆ | 21,1 ₁ | 3,14 ₂ | 22,3 ₅ | 2,88 ₂ | 23,3 ₀ | 2,64 ₉ |
| 4,5 | 19,5 ₉ | 3,55 ₇ | 20,1 ₀ | 3,36 ₇ | 21,2 ₈ | 3,08 ₇ | 22,0 ₉ | 2,82 ₅ |
| 5,0 | 18,7 ₉ | 3,78 ₉ | 19,2 ₆ | 3,58 ₅ | 20,3 ₉ | 3,28 ₆ | 21,0 ₉ | 2,99 ₇ |
| 5,5 | — | — | — | — | 19,6 ₃ | 3,48 ₀ | 20,2 ₄ | 3,16 ₅ |
| 6,0 | — | — | — | — | 18,9 ₇ | 3,66 ₉ | — | — |
| 6,5 | — | — | — | — | 18,4 ₀ | 3,85 ₄ | — | — |

В табл. 2 приведены значения молярных объемов водорода и коэффициентов сжимаемости, рассчитанные * по уравнению 1.

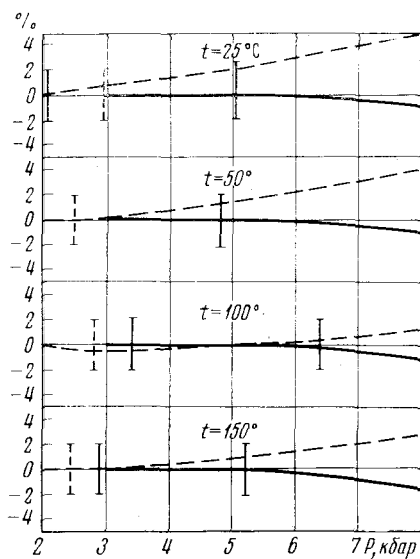
Для описания полученных экспериментальных данных были использованы два уравнения состояния. Одно из них уравнение Тейта (6). Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 1.

$$V = V_0 \left[1 - C \lg \frac{B+P}{B+P_0} \right], \quad (2)$$

где B и C — коэффициенты, V_0 — объем водорода при давлении P_0 , принятом за нуль отсчета. Коэффициенты B и C незначительно изменяются с темпе-

Рис. 1. Отклонение расчетных данных от экспериментальных $\delta, \% = \frac{Z_{\text{расч}} - Z_{\text{эксп}}}{Z_{\text{эксп}}} \cdot 100$ в

зависимости от давления. Значения $Z_{\text{эксп}}$ находили по полиному 1. Сплошная и пунктирная кривые соответствуют уравнениям 2 и 3. Вертикальные сплошные линии ограничивают область давлений, в которой выполнено настоящее исследование, пунктирные — область давлений, достигнутых в эксперименте Михельса и др. (2)



ратурой. Это уравнение передает данные табл. 2, начиная от давления $P_0 = 3$ кбара и погрешностью 0,3%.

* Процедура сглаживания, выполненная с помощью графиков в координатах $PV - P$ и $V - T$, дает значения V , см³/моль, отличающиеся от приведенных в табл. 2 на 0,1%.

Другое уравнение состояния имеет вид (7)

$$\frac{PV}{RT} = \left(\frac{PV}{RT} \right)_{\text{тв.сф}} - 4\eta - 10\eta^2 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2}, \quad (3)$$

где B_i — i -й вириальный коэффициент, $(PV/RT)_{\text{тв.сф}}$ — уравнение состояния твердых сфер диаметра a , определявшегося по соотношению, полученному в (8), $\eta = \pi N_A a^3 / 6V$.

Уравнение (3) точно учитывает эффекты двух- и трехчастичных столкновений в газе и аппроксимирует вклады от многочастичных столкновений более высокого порядка. Для повышения точности этого уравнения второй и третий вириальные коэффициенты и силовые постоянные потенциала Леннард-Джонса, необходимые для определения диаметра a , были взяты из работы (2). Уравнение (3) не содержит эмпирических констант, определенных из экспериментальных данных.

Сравнение экспериментальных значений коэффициента сжимаемости водорода с рассчитанными по уравнению состояния (2) и (3) приведено на рис. 1. Относительная разность между рассчитанными по уравнению (2) и экспериментальными данными не превышает погрешности эксперимента. Это положение сохраняется и для экстраполированных до 7 кбар значений сжимаемости. Данные, полученные по уравнению (3) при 100° отклоняются так же, как и вычисленные по уравнению (2). При прочих температурах отклонение составляет 1–2% при исследованных давлениях и до 5% при экстраполяции.

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

Поступило
2 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Водород. Теплофизические свойства. Справочник под ред. В. А. Кириллина, М., 1975. ² A. Michels, W. de Graaft et al., Physica, v. 25, 25 (1959). ³ П. В. Брэджен, Физика высоких давлений, 1935. ⁴ Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, ЖФХ, т. 48, № 1, 217 (1974). ⁵ Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, С. Я. Глузика, ДАН, т. 216, № 4, 769 (1974). ⁶ P. S. Tait, Rep. on Some of the Physical Properties of Water, v. 48, 1888. ⁷ С. Д. Гаврилов, Инж.-физ. журн., т. 27, 878 (1974). ⁸ J. A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Phys., v. 47, 4714 (1967).