

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ и Д. С. ЦИКЛИС

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ГАЗОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 IV 1951)

Определение сжимаемости газов при высоких давлениях, порядка 10 000 атм. и выше, связано с рядом трудностей. Применение для этой цели стеклянного пьезометра, находящегося под всесторонним давлением, невозможно вследствие растрескивания при столь высоких давлениях спаев платиновых контактов со стеклом.

При определении сжимаемости газов в стальных сосудах, находящихся под односторонним давлением, трудно, а порой и невозможно правильно учесть упругую и, в особенности, пластическую деформацию сосуда (1).

Предлагаемый метод определения сжимаемости газов свободен от этих недостатков.

В сосуд высокого давления 1 (см. рис. 1) вставляют металлический пьезометр 2, опущенный в стакан 3 с ртутью. К сосуду высокого давления присоединяют мультипликатор 4. Поршень высокого давления 5 мультипликатора уплотняют сальником 6 с некомпенсированной площадью (2). Пьезометр заполняют исследуемым газом через вентиль 7 и сжимают газ мультипликатором, подавая масло под поршень низкого давления 8. Сжатие газа происходит при вытеснении ртути в пьезометр жидкостью, передающей давление.

После установления требуемых давления и температуры подают точно определенный объем масла под поршень 8 калиброванным прессом, повышая давление газа на несколько сот атмосфер. Затем выпускают газ вентилем 7 из пьезометра в калиброванную емкость до того момента, пока давление в установке не упадет до давления опыта.

Обозначим: v_1 — объем жидкости, поданной под поршень 8; K — отношение площадей большого и малого поршней; v_2 — объем ртути, вошедшей в пьезометр; v_3 — объем газа, выпущенного из установки, приведенный к 0° и 760 мм; v_0 — объем 1 моля исследуемого газа при 0° и 760 мм; v — молярный объем газа при условиях опыта.

Тогда

$$v_2 = \frac{v_1}{K}, \quad v = \frac{v_2 v_0}{v_3}.$$

Изменение объема поршня 5 при давлении опыта от всестороннего сжатия легко вычислить по известным методам. Таким образом, применение сальника вместо обычного уплотнения на конце поршня позволяет избежать необходимости вводить поправку на изменение диаметра канала цилиндра мультипликатора.

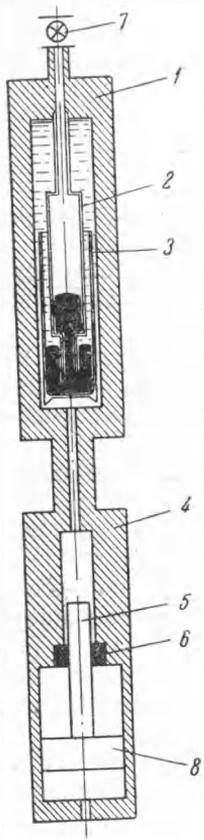


Рис. 1. Схема определения

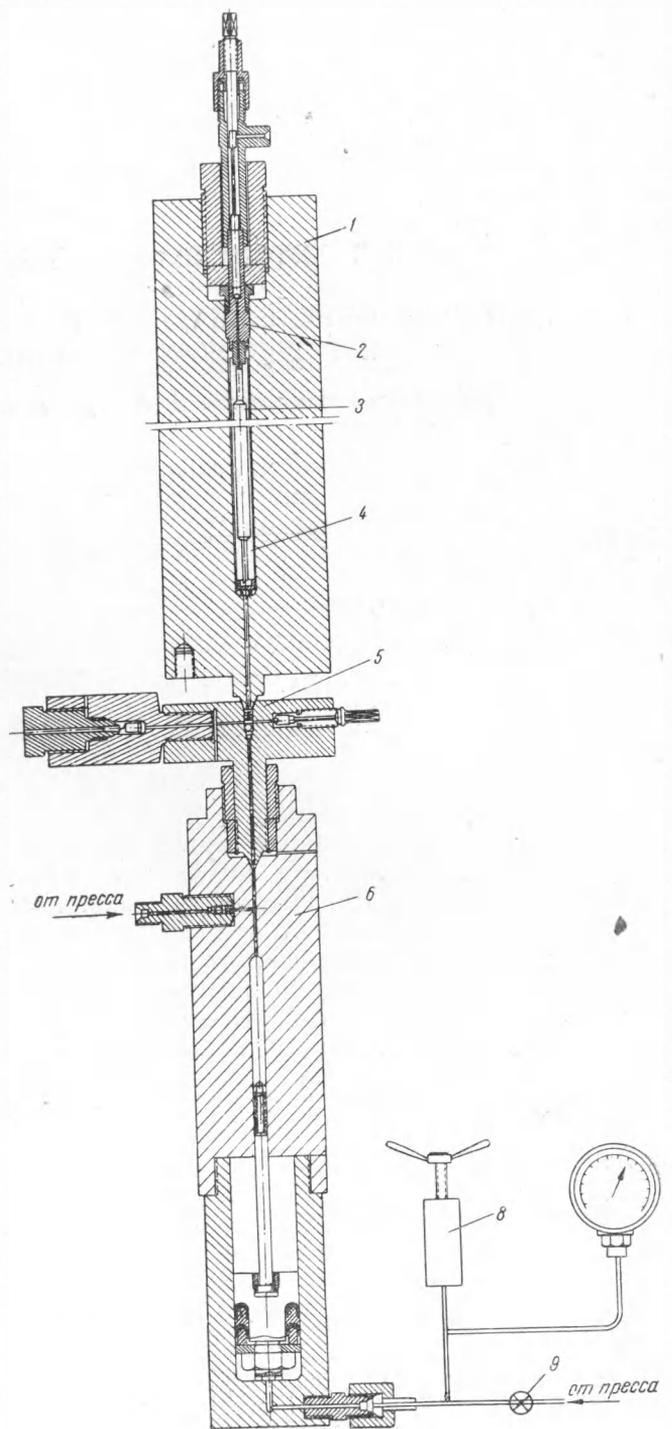


Рис. 2. Установка для определения сжимаемости газов

Для проверки методики мы использовали имеющуюся в лаборатории установку для исследования фазовых равновесий^(3, 4). Установка (см. рис. 2) состоит из колонки высокого давления 1 с затвором 2, к которому присоединен пьезометр 3, опущенный в стакан 4 с ртутью.

К нижней части колонки через клапанную коробку 5 присоединяют мультипликатор 6. В собранную для опыта установку впускают исследуемый газ через вентиль 7. Начальное давление газа должно быть 300—400 атм. Закрывают вентиль 7 и присоединяют к нему капилляр для выпуска газа в измерительную систему. Затем, создав в установке необходимые давление и температуру*, начинают собственно измерение сжимаемости. Для этого закрывают вентиль 9 на линии подачи масла из гидравлического пресса в мультипликатор и калиброванным прессом 8 подают определенный объем масла под поршень низкого давления. Давление в установке возрастает. Выпускают газ через вентиль 7 в калиброванную емкость, понижая давление газа до исходного.

Мы не имели пока возможности провести исследование с мультипликатором, у которого уплотнением являлся бы сальник на цилиндре высокого давления, и воспользовались уплотнением с некомпенсированной площадью на поршне, типа конструкции И. П. Сидорова**.

Для облегчения условий работы поршня (диаметр его 12,5 мм) мы отказались от применения нарезки в теле поршня, а изготовили уплотнение в виде отдельной детали (см. рис. 3). Это уплотнение обеспечивало полную герметичность вплоть до 10 000 атм.

Применение этого уплотнения, однако, вносит неточность, связанную с деформацией канала мультипликатора и изменением соотношения площадей поршней. Уплотнение прилегает к стенкам канала, и площадь поршня высокого давления определяется не его диаметром, а диаметром канала. Увеличение этого диаметра при деформации и вызовет увеличение площади поршня.

Изменение размеров канала цилиндра высокого давления можно оценить⁽⁶⁾:

$$\delta = \frac{Pr}{E} \left(\frac{R^2 + r^2}{R^2 - r^2} + \mu \right),$$

где δ — абсолютное увеличение внутреннего радиуса в см; P — давление в цилиндре в кг/см²; R — внешний радиус цилиндра в см; r — внутренний радиус цилиндра в см; μ — коэффициент Пуассона для материала цилиндра; E — модуль упругости для материала цилиндра в кг/см².

Для давления 10 000 атм. и принятых размеров $\delta = 0,04$ мм. Таким образом, увеличение площади поршня высокого давления должно составить $\sim 0,016$ см², или $\sim 1,3\%$ от первоначальной.

Точность измерения давления определяется точностью измерения электрического сопротивления манганиновой катушки и составляет для наших условий 20 атм. Применяв измерительный микроскоп для определения положения стрелки нульгальванометра, мы увеличили точность измерения давления до 10 атм. Повышение давления в установке при подаче масла прессом 8 составляет 500 атм., т. е. 10 атм. составляют 2% от изменения давления.

* На рис. 2 не указан масляный термостат, в который помещена колонка.

** Цитируется по⁽⁵⁾.

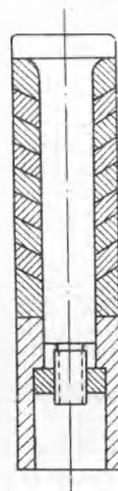


Рис. 3. Уплотнение поршня высокого давления

Измерение объема газа, выпущенного из аппарата, производилось с точностью до $0,1 \text{ см}^3$ и не могло влиять на общую точность измерения. Не могли влиять на точность измерения и колебания температуры в термостате в $\pm 0,1^\circ$.

Точность измерений можно повысить, применив сальник на цилиндре мультипликатора и более точную схему измерения сопротивления катушки, а также термостатировать манометр.

Для проверки описанной методики мы определили сжимаемость азота при температурах 50° и давлениях от 3000 до 6000 атм. и сопоставили полученные данные с имеющимися в литературе ⁽¹⁾ (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Объем азота при 50° в $\text{см}^3/\text{моль}$

	Давление в атм.					
	3097	3280	3560	4065	4900	6292
Данные авторов	34,70	34,33	32,50	31,83	31,10	28,80
Литературные данные	34,78	34,49	33,68	32,23	30,90	28,60
% отклонения	-0,23	-0,46	-3,50	-2,40	+0,64	-0,7

Расхождения в данных не превышают в среднем 1,5%. Погрешность литературных данных составляет $\sim 0,5\%$.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
азотной промышленности

Поступило
19 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Benedict, Journ. Am. Chem. Soc., 59, 2224, 2233 (1937). ² D. Griggs, Journ. Geology, 44, 541 (1936). ³ И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, ЖФХ, 17, 115 (1943). ⁴ И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, ЖФХ, 17, 126 (1943). ⁵ И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, ЖФХ, 21, 719 (1947). ⁶ М. К. Жоховский, Измерительная техника, №№ 1, 2, 3 (1941).